

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И КОКСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА НИХ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

© 2024 г. Л. М. Величкина^{а, *}, Е. Ю. Герасимов^б, А. В. Восмериков^а

^аИнститут химии нефти СО РАН, Томск, Россия

^бИнститут катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: mps@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 14. 09. 2023 г.

После доработки 14. 09. 2023 г.

Принята к публикации 10. 10. 2023 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определено состояние модифицирующих железосодержащих добавок (FeSiO_3 , FeC , сферозола) в цеолитных катализаторах и установлена природа углеродных продуктов уплотнения, образующихся на их поверхности в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. Показано, что частицы модификатора равномерно распределяются на поверхности цеолитного носителя, при этом тип модифицирующей добавки влияет на структуру и локализацию формирующегося на поверхности катализатора кокса. На цеолите, не содержащем железа, и на цеолите с добавкой FeSiO_3 образуются, преимущественно, углеродные нановолокна, а на цеолитах с добавкой FeC и сферозолы формируется слой графитоподобного углерода.

Ключевые слова: электронная микроскопия, пентасил, железосодержащие модифицирующие добавки, бензин, кокс

DOI: 10.31857/S0044453724060167, **EDN:** PXCBFM

Неотъемлемой частью современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является использование катализаторов на основе цеолитов семейства пентасил (другие названия ZSM-5, MF1), в частности, в процессе получения высокооктановых бензинов [1–5]. При этом особую опасность представляет высокая зависимость отечественных предприятий от поставок современных катализаторов зарубежными компаниями, что представляет серьезную угрозу для экономической безопасности страны [6–10]. В связи с этим, актуальной задачей на сегодняшний день является разработка высокоэффективных отечественных катализаторов.

Постсинтетические кислотные обработки цеолита типа ZSM-5, способствующие образованию кристаллов цеолитного компонента с поверхностью, обедненной атомами алюминия [11, 12], или введение катионов железа в цеолитную матрицу [3, 13, 14] позволяют значительно понизить крекирующую и ароматизирующую активности цеолитсодержащего катализатора и уменьшить скорость его зауглероживания при переработке углеводородного сырья широкого фракционного состава. При этом изучению механизма коксообразования, природы

и распределения углеродных продуктов уплотнения, образующихся на цеолитных катализаторах, уделяется особое внимание [15, 16].

Целью настоящей работы являлось исследование состояния железосодержащих добавок и структуры коксовых отложений, формирующихся на поверхности обработанного кислотой цеолитного катализатора в процессе облагораживания прямогонного бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании установленных нами ранее в работе [11] оптимальных условий постсинтетических кислотных обработок цеолит семейства пентасил с силикатным модулем 40 в H-форме был обработан на водяной бане в течение 2 ч при постоянном перемешивании 1 н водным раствором азотной кислоты («х.ч.») при 60°C. Обработанный цеолит был отфильтрован от раствора азотной кислоты и промыт дистиллированной водой до pH 7, вновь отфильтрован и просушен при 100°C в течение 6 ч, затем прокален при 550°C в течение 5 ч с получением порошкообразного образца HZSM-5.

Таблица 1. Характеристики продуктов, образующихся при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах после 1 и 15 ч их работы ($T = 400^\circ\text{C}$, $W = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Продукты реакции	Катализатор, длительность его работы (ч)							
	HZSM-5		FeSiO ₃ /ZSM-5		FeC/ZSM-5		сферозола/ZSM-5	
	1	15	1	15	1	15	1	15
Состав и выход газообразных продуктов реакции								
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₃	69.8	68.2	69.5	69.9	68.8	65.6	69.4	66.6
Изоалканы C ₄ -C ₅	27.4	27.5	28.1	26.8	27.6	28.8	27.3	28.0
Алкены C ₂ -C ₄	2.8	4.3	2.4	3.3	3.6	5.6	3.3	5.4
Выход газа, %	30.8	23.0	29.7	21.4	33.8	23.2	32.9	25.7
Состав, октановое число и выход жидких продуктов реакции								
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	13.2	13.6	14.0	14.3	10.1	10.4	11.7	11.4
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	28.7	30.4	31.0	31.2	28.3	29.7	29.1	29.4
Арены C ₆ -C ₁₂	40.2	35.0	35.0	34.4	44.3	41.8	41.2	38.0
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	16.3	18.9	18.3	18.0	15.7	16.3	16.4	19.2
Алкены C ₄ -C ₁₀	1.6	2.1	1.7	2.1	1.6	1.8	1.6	2.0
Октановое число	92	91	91	91	95	94	94	92
Выход катализата, %	69.2	71.4	70.3	72.2	66.2	70.5	67.1	69.0
Выход твердых продуктов реакции								
Масса кокса, %	0	5.6	0	6.4	0	6.3	0	5.3

Для изучения влияния на свойства цеолита модифицирующих добавок железа, содержащегося в различных химических соединениях, были выбраны порошки FeSiO₃ [17, 18], FeC [19] и сферозола уноса теплоэлектростанции (ТЭЦ), являющаяся отходом производства, которая, благодаря своим текстурным свойствам и химическому составу, может представлять интерес как активный компонент катализатора [20]. Эти соединения выбраны в качестве модифицирующих добавок не только из-за влияния электронных корреляций в 3d-оболочке ионов железа на их электронную структуру и свойства, но и из-за их доступности, простоты получения, невысокой стоимости и отсутствия данных об их возможном использовании в качестве модифицирующих добавок к цеолитным катализаторам нефтепереработки.

Использованные в данной работе порошки FeC и сферозолы не являются индивидуальными соединениями. Порошок FeC представляет смесь инкапсулированного железа, углерода, различных карбидов и пр., а товарная сферозола, являющаяся продуктом уноса Новосибирской ТЭЦ (ТУ 5717-001-11843486-2004), имеет состав (мас. %): 60–75 SiO₂, 15–25 Al₂O₃, 3–5 Fe₂O₃, 1–4 CaO, 0.5–2 MgO, 0.5–2 TiO₂.

Железосодержащие цеолитные катализаторы были получены методом сухого механического

смешения цеолита HZSM-5 с 3 мас. % соответствующего порошка. Смешение порошков проводили в вибромельнице КМ-1 на воздухе в течение 2 ч. Для каталитических испытаний полученные порошковые смеси прессовали в таблетки и измельчали с последующим отбором на ситах фракции 0.5–1.0 мм.

Для определения влияния модифицирования на структуру образующихся на цеолитных катализаторах продуктов уплотнения исходный цеолит HZSM-5 и железосодержащие образцы, полученные на его основе, исследовали в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти следующего состава (мас. %): 40.1 *n*-алканов C₃-C₁₂, 26.8 изоалканов C₄-C₁₀, 7.3 аренов C₆-C₁₂ и 25.8 циклоалканов C₅-C₁₀ с октановым числом 68 пунктов. Процесс проводили непрерывно в течение 15 ч в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора объемом 4 см³ при атмосферном давлении, температуре 400°C и объемной скорости подачи прямогонного бензина (*W*) равной 2 ч⁻¹. Состав исходного прямогонного и полученной высокооктановых бензинов был определен методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Октановые числа определялись расчетным методом на основе хроматографических данных.

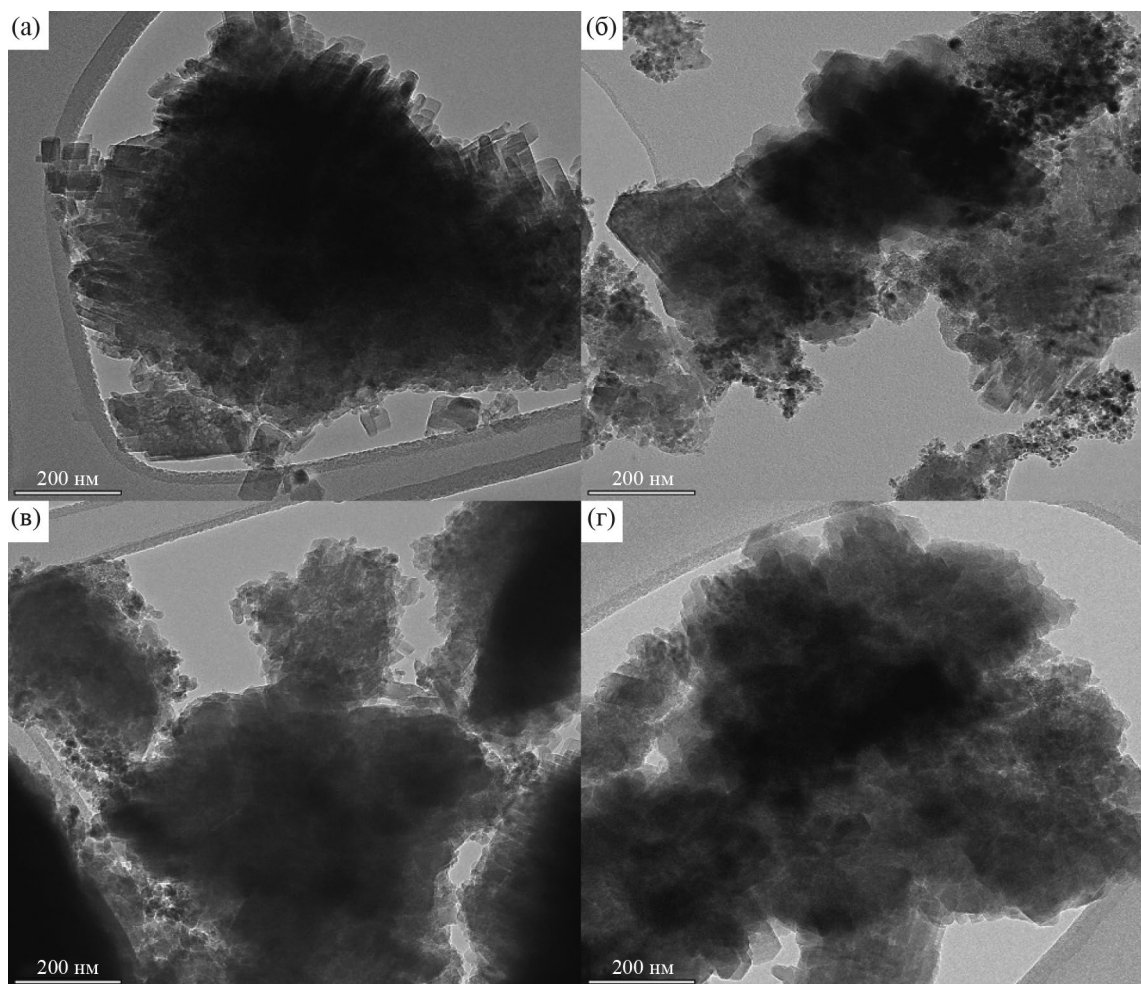


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки катализаторов HZSM-5 (а), FeSiO₃/HZSM-5 (б), FeC/HZSM-5 (в), сферозола/HZSM-5 (г) в исходном состоянии.

Микроструктурные исследования закоксованных цеолитных катализаторов осуществляли с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе «ThemisZ» (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 представлены данные по продуктам реакции, полученным через 1 и 15 ч работы цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

В составе газообразных продуктов реакции основную долю составляют *n*-алканы C₁-C₅, более половины из которых приходится на пропан. С увеличением продолжительности работы катализаторов от 1 до 15 ч наблюдается уменьшение выхода образующихся газов и повышение в них доли алкенов C₂-C₄, которые в меньшей степени вступают в дальнейшие превращения из-за частичной дезактивации катализаторов углеродными продуктами уплотнения.

В полученных катализатах представлены все классы углеводородов, но больше всего содержится ароматических углеводородов C₆-C₁₂, концентрация которых заметно уменьшается после 15 ч работы катализаторов. Наибольшую ароматизирующую активность в течение первого часа работы проявляет образец FeC/ZSM-5, а наименьшую — катализатор FeSiO₃/ZSM-5. Если принять за меру каталитической активности содержание в катализате ароматических углеводородов, то на образцах

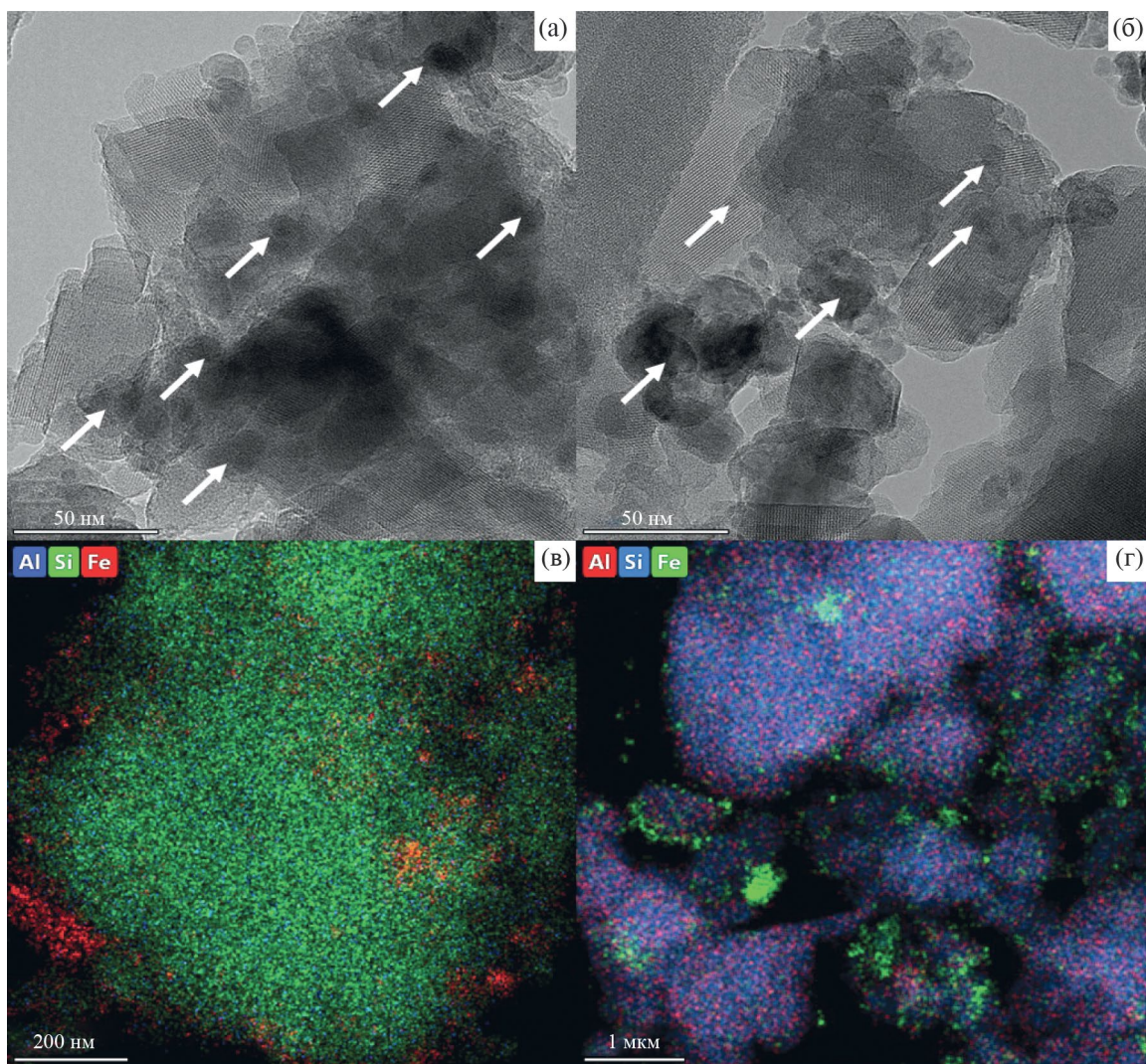


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки катализаторов $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (а), $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (б) и ЭДС-картирование, проведенное для $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (в) и $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (г).

HZSM-5 , $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$, $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ и сферозола/ HZSM-5 их выход за 15 ч работы катализаторов снижается, соответственно, на 13, 2, 6 и 8%. Следовательно, введение железосодержащих добавок в цеолит приводит к более стабильной работе катализаторов.

Добавление FeSiO_3 к цеолиту HZSM-5 практически не повлияло на показатель октанового числа бензина, образующегося при превращении прямогонного бензина на катализаторе в течение 1 ч, а добавление к цеолиту FeC или сферозолы привело к значительному повышению показателя октанового числа образующихся на них бензинов, и несколько уменьшило их выход. После 15 ч работы катализаторов октановые числа полученных на них бензинов либо не изменяются по сравнению с данными, полученными за 1 ч работы (образец $\text{FeSiO}_3/\text{ZSM-5}$), либо незначительно снижаются

вследствие уменьшения концентрации в них ароматических углеводородов.

Количество углеродных продуктов уплотнения, образующихся на железосодержащих цеолитных катализаторах в процессе облагораживания прямогонного бензина, в случае модифицирования сферозолой немного меньше, а в случае использования FeSiO_3 и FeC незначительно больше по сравнению с исходным цеолитом HZSM-5 .

Детальное изучение состояния и размера частиц исходного и модифицированных цеолитов, распределения железосодержащих частиц в катализаторе, состояния модифицирующих добавок проведено методом ПЭМВР. На рис. 1 представлены снимки ПЭМВР морфологии исходных катализаторов до проведения на них процесса облагораживания прямогонного бензина.

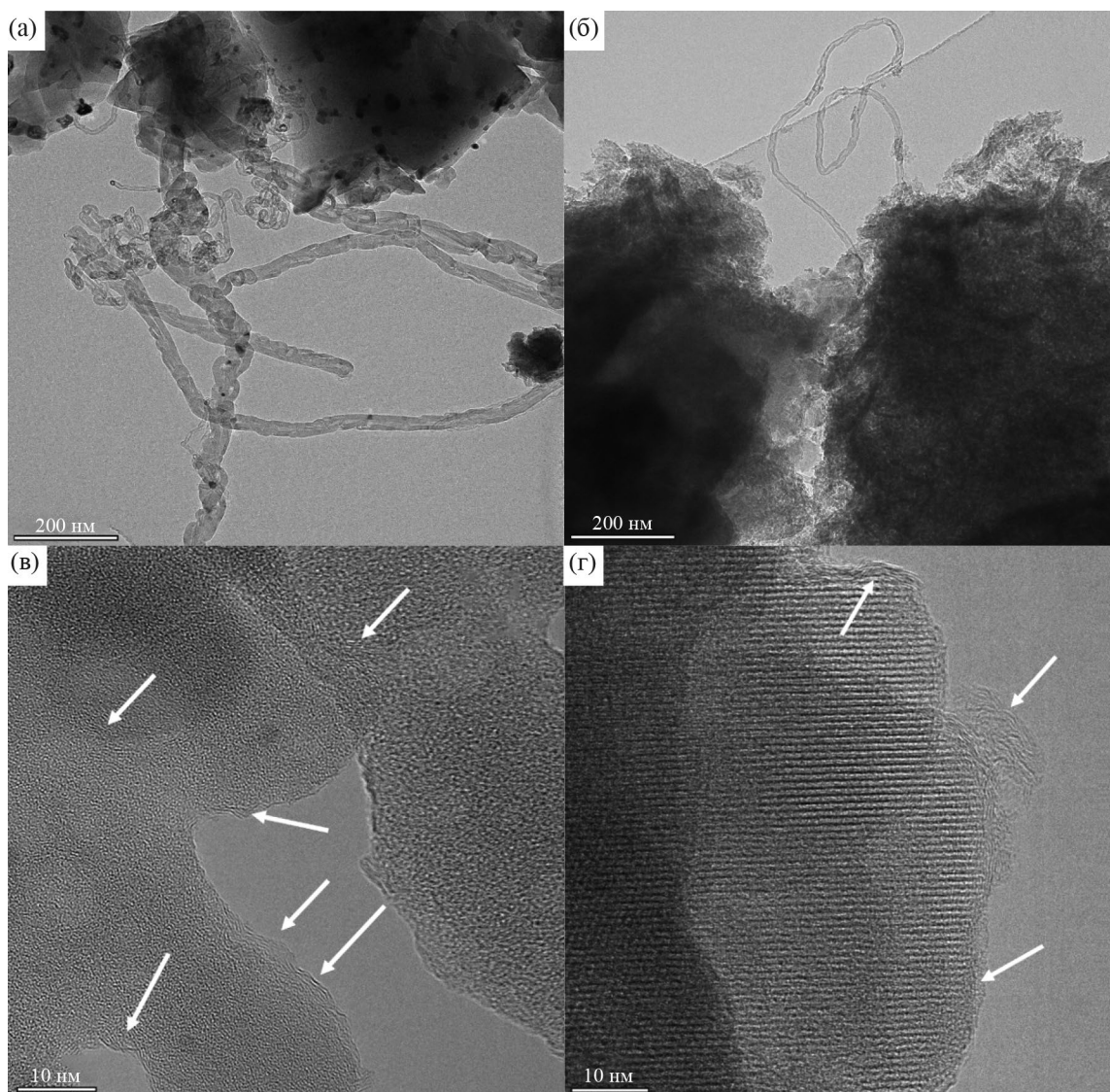


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки катализаторов HZSM-5 (а), $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (б), $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (в), сферозола/HZSM-5 (г), проработавших в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 15 ч.

Как видно из представленных изображений, частицы цеолита образуют разупорядоченные агломераты микронного размера и состоят из кристаллитов цеолита с размерами 10–50 нм. На поверхности цеолитной фазы наблюдаются частицы нанесенного компонента, видимые на снимках в виде округлых контрастных точек.

Проведенные исследования показали, что активный компонент достаточно равномерно распределен на поверхности цеолитного носителя (рис. 2а, б), частицы FeSiO_3 и FeC показаны стрелками.

Согласно приведенным изображениям, размер частиц варьируется от 5 до 30 нм, что также подтверждается данными ЭДС-картирования соответствующих катализаторов (рис. 2в, г). Сигнал от

Fe наиболее выражен на поверхности цеолитной фазы, что связано с разницей в размерах нанесенного компонента и носителя. Стоит отметить, что данным методом также можно обнаружить агломерации активного компонента, что отчетливо видно из приведенных снимков. На ЭДС-картировании видны не только сигналы от отдельных частиц, но и скопления частиц с размерами 100–300 нм.

На рис. 3 приведены электронные микроснимки зауглероженных цеолитных катализаторов.

Как видно из изображений ПЭМВР, для катализатора HZSM-5 после участия в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти характерно формирование углеродных нановолокон с толщиной от 5 до 50 нм, длина волокон может

достигать нескольких микрон (рис. 3а). Видно, что на самих волокнах присутствуют небольшие частицы катализатора в виде темных округлых частиц с размерами 3–30 нм. Для катализатора $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ (рис. 3б) также характерно формирование нановолокон, но количество данных структур меньше, чем для исходного образца HZSM-5. При этом необходимо отметить, что на катализаторе $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ происходит дополнительное формирование на поверхности цеолита слоя аморфизированного углерода. Для катализаторов $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ (рис. 3в) и сферозола/HZSM-5 (рис. 3г) характерно образование слоя графитоподобного углерода на поверхности цеолита (показано стрелками). Толщина покрытия составляет от 1 до 5 слоев углерода для катализатора $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$, а в случае образца сферозола/HZSM-5 формируются еще глобулярные структуры с размерами до 10 нм.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что введение железосодержащих добавок в обработанный кислотой цеолит семейства пентасил приводит к более стабильной работе полученных катализаторов в процессе облагораживания прямогонного бензина: за 15 ч работы активность больше всего снизилась для исходного образца HZSM-5, а меньше — для образца $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$.

Частицы цеолита после постсинтетической кислотной обработки образуют разупорядоченные агломераты микронного размера и состоят из кристаллитов с размерами 10–50 нм. Модифицирующие добавки с размерами частиц от 5 до 30 нм достаточно равномерно распределены на поверхности цеолитного носителя, однако присутствуют и агломераты с размерами 100–300 нм.

На количество образующихся на цеолитных катализаторах продуктов уплотнения в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти добавки железосодержащих компонентов влияют незначительно, но изменяют их структуру: на катализаторах HZSM-5 и $\text{FeSiO}_3/\text{HZSM-5}$ происходит формирование, преимущественно, углеродных нановолокон, а на катализаторах $\text{FeC}/\text{HZSM-5}$ и сферозола/HZSM-5 — слоя графитоподобного углерода.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии нефти СО РАН и Института катализа СО РАН, финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Давыдов В.О. // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 390. <https://doi.org/DOI: 10.31857/S0040357121020056>
2. Мамедов С.Э., Ширинова С.М., Ахмедова Н.Ф. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30. № 2. С. 186. <https://doi.org/10.15372/KhUR2022372>
3. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 77. <https://doi.org/10.7868/S0040357114010023>
4. Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Величина Л.М. и др. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 408. <https://doi.org/10.31857/S002824212203008X>
5. Sharifi K., Halladj R., Royae S.J. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2020. V. 59. P. 188. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0037>
6. Максимов А.Л. // Вестн. Российской академии наук. 2022. Т. 92. № 10. С. 930. <https://doi.org/10.31857/S0869587322100073>
7. Носков А.С. // Там же. 2022. Т. 92. № 10. С. 940. <https://doi.org/10.31857/S0869587322100085>
8. Жданев О.В., Корнев В.В., Рубцов А.С. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 9. С. 1263. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090029>
9. Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 5. С. 197. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-5-297-307>
10. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 333. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030134>
11. Velichkina L., Barbashin Ya., Vosmerikov A. // Catalysis Research. 2021. V. 1. N4. P. 1. <https://doi.org/10.21926/cr.2104004>
12. Müller M., Harvey G., Prins R. // Microporous Mesoporous Mater. 2000. V. 34. P. 135. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00167-5)
13. Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Узий Б. и др. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 138. <https://doi.org/10.7868/S0028242113020123>
14. Радомский В.С., Астапова Е.С., Радомский С.М. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1081. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100139>
15. Echevsky G.V., Echevskaya O.G. // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 1. С. 20. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023435>
16. Островский Н.М. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 61. <https://doi.org/10.31857/S0453881122010063>
17. Чернов Е.Д., Лукоянов А.В., Анисимов В.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2021. Т. 159. № 4. С. 644. <https://doi.org/10.31857/S0044451021040052>
18. Demin A.M., Maksimovskikh A.I., Mekhaev A.V., et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 16. P. 23078.
19. Gertov A.Y., Prokoryev D.A., Mikhalev K.N., et al. // Mater. Today Commun. 2021. V. 27. P. 102382. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102382>
20. Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Журавлева Н.В. и др. // Химия твердого топлива. 2015. № 4. С. 49. <https://doi.org/10.7868/S0023117715040039>