Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2012 5) 398-404
~ ~ ~

УДК 665.656 : 542.973

Влияние содержания платины в катализаторе $Pt/MOR/Al_2O_3$ на его активность в реакции гидроизомеризации бензола

Е.А. Белопухов[а]*, М.Д. Смоликов[а,б], Д.И. Кирьянов[а], А.С. Белый[а,б]

[а] Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54
[б] Омский государственный технический университет
Россия 644050, Омск, пр. Мира, 11 [1]

Received 10.12.2012, received in revised form 17.12.2012, accepted 24.12.2012

Исследованы катализаторы гидроизомеризации бензола $Pt/MOR/Al_2O_3$ с содержанием платины 0,02; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 и 1 % мас. Показано, что наибольшую активность катализаторы проявляют при 300–320 °С. При этих температурах на образцах с содержанием платины 0,1–1,0 % выход метилциклопентана близок к равновесному. Снижение содержания платины в катализаторе до 0,05–0,02 % смещает его активность в сторону более высоких температур, менее благоприятных с точки зрения термодинамики. Селективность образования метилциклопентана не зависит от количества платины и соответствует 98–100 % при конверсии циклогексана < 82 %. Полученные результаты позволяют определить оптимальный диапазон содержания Pt в катализаторе: 0,1–0,3 % мас.

Ключевые слова: гидроизомеризация бензола, платина, морденит, метилциклопентан.

Введение

Снижение содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, считается важной задачей при производстве современных моторных топлив [1]. Перспективным облагораживающим процессом, позволяющим снизить содержание бензола в автомобильном бензине, является процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций [2–4]. Процесс гидроизомеризации позволяет превращать бензол в менее вредный с экологической точки зрения метилциклопентан. Одновременно с этим увеличивается глубина изомеризации н-парафинов состава C_5–C_7, доля которых в бензолсодержащих фракциях достигает 70–80 %. Гидроизомеризация бензиновых фракций позволяет сохранить высокий выход бензина и улуч-

* Corresponding author E-mail address: eugebel@yandex.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

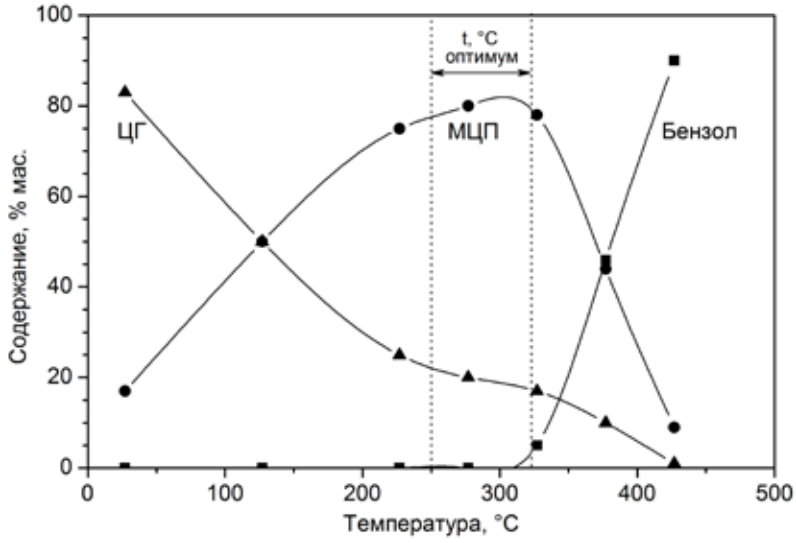

Рис. 1. Содержание циклогексана, метилциклопентана и бензола в равновесной смеси по данным [5]. P (H_2) = 1,2 МПа, P (Б) = 0,15 МПа

шить его октановые характеристики [2], что было бы невозможным при использовании для удаления бензола таких процессов, как экстракция или гидрирование [2–4].

Реакцию гидроизомеризации бензола можно представить двумя стадиями: гидрирование бензола до циклогексана (ЦГ) и изомеризация последнего до метилциклопентана (МЦП). На рис. 1 приведены данные по составу равновесной смеси бензола, циклогексана и метилциклопентана [5], из которых следует, что наиболее оптимальный температурный интервал для образования МЦП составляет 250–320 °C, при этом максимальный равновесный выход МЦП для данного интервала температур составляет 80–82 % в расчете на поданный бензол.

В качестве катализатора данной реакции эффективной выступает система на основе цеолита морденита [2, 6–8]. Исследуемая система является бифункциональным катализатором, который включает в себя металлический и кислотный компоненты. В нашей работе [8] для катализатора Pt/MOR/Al_2O_3 (содержание Pt 0,3 % мас.) установлен оптимальный состав носителя: 30 % мас. морденита и 70 % мас. оксида алюминия. Данный катализатор позволяет достичь выхода МЦП, близкого к равновесному в интервале температур 290–320 °C.

Целью данной работы стало изучение влияния содержания платины в катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3 на их каталитическую активность и селективность в реакции гидроизомеризации бензола.

Экспериментальная часть

Для приготовления носителей катализаторов использовали NH_4-форму морденита (MOR) производства компании «Zeolyst International» с кислотным модулем SiO_2/Al_2O_3 = 20, а также псевдобемит (AlOOH), предоставленный компанией «Sasol Germany GmbH». Порошки смешивали на начальной стадии перед пептизацией псевдобемита. После формования на экстудере смесевой носитель сушили и прокаливали при температуре 500 °C в атмосфере воздуха, при

этом NH_4-форма морденита переходила в Н-форму, а псевдобемит в γ-оксид алюминия. Содержание морденита в смесевом носителе составляло 30 % мас.

Закрепление платины на носителе осуществляли его пропиткой раствором платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 с последующей сушкой на воздухе при 120 °С. Таким образом были приготовлены образцы с содержанием платины 0,02; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 и 1 % мас.

Каталитические исследования проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором со стационарным слоем катализатора. Масса загрузки составляла 1 г (фракция 0,2–0,7 мм). После загрузки в реактор катализатор восстанавливали в токе очищенного водорода при равномерном (в течение 1 ч) подъеме температуры до 350 °С и выдержке при этой температуре в течение 1 ч.

В качестве модельного сырья использовали смесь бензола и н-гептана в массовом соотношении 20/80, которое соответствует типовому составу бензолсодержащей фракции риформата н.к.–85 °С, содержащей до 80 % парафиновых углеводородов C_5-C_7. Выбор н-гептана в качестве добавки обусловлен его повышенной реакционной способностью в присутствии кислотных катализаторов. Каталитические испытания проводили при Т = 240–320 °С, Р = 1,5 МПа, H_2/CH = 3/1 моль/моль. Объемная скорость подачи сырья составляла 2 $ч^{-1}$. Анализ продуктов осуществляли в режиме *on-line*, направляя парогазовую смесь на хроматограф «Цвет-800» с капиллярной колонкой PONA/PIONA компании «J&W Scientific».

Результаты и обсуждение

Каталитические испытания в реакции гидроизомеризации модельной смеси бензол/н-гептан показали, что на всех представленных образцах Pt/MOR/Al_2O_3 конверсия бензола в исследуемом интервале температур 220–320 °С составила 100 %, что свидетельствует о высокой гидрирующей активности катализаторов.

На рисунке 2 (*а* и *б*) приведены температурные зависимости выходов метилциклопентана и суммы изогептанов при гидроизомеризации сырьевой смеси.

Из рисунка 2*а* видно, что при снижении содержания платины в катализаторе наблюдается смещение его активности в сторону более высоких температур, при этом максимальные значения выхода МЦП для каждого из катализаторов остаются высокими. Кривые, характеризующие выход метилциклопентана на катализаторах с содержанием платины 0,1–1 %, схожи и расположены близко друг к другу, в то время как с уменьшением содержания платины до 0,05–0,02 % температурное смещение активности катализатора становится более заметным и соответствует 10–20 °С соответственно. Максимальный выход МЦП наблюдается в термодинамически благоприятной области 300–320 °С на образцах с содержанием платины 0,1–1 % и соответствует 16–17 %, что близко к равновесным значениям данного температурного интервала. При дальнейшем увеличении температуры (в исследованном интервале это хорошо видно для образцов 0,3–1 %Pt/MOR/Al_2O_3) выход МЦП падает, что связано с активацией побочных реакций раскрытия кольца.

Температурная зависимость выходов изогептанов – целевого продукта превращения парафиновой части сырья – представлена на рис. 2*б*. Как и в случае изомеризации циклогексана, активность катализатора Pt/MOR/Al_2O_3 в изомеризации н-гептана при снижении содержания платины смещается в область более высоких температур. В интересующем нас температур-

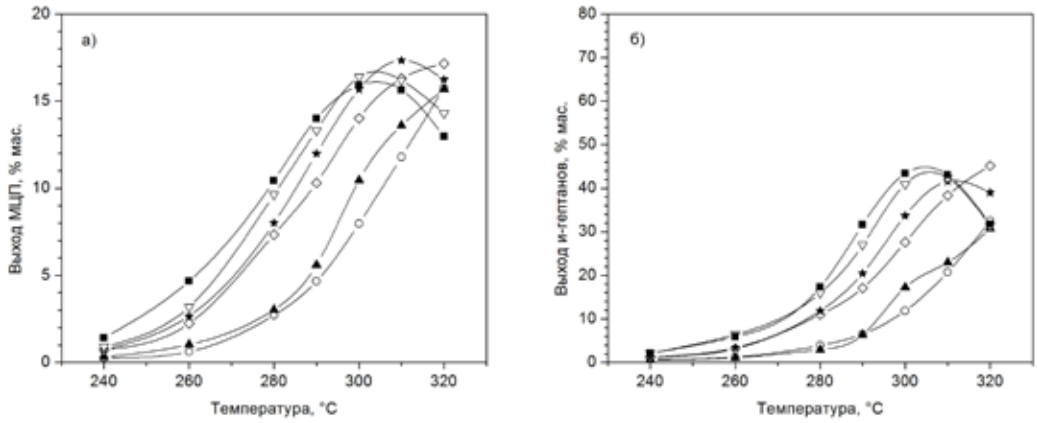

Рис. 2. Температурные зависимости выхода метилциклопентана (а) и суммы изомеров гептана (б) на катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3 с различным содержанием платины: ○ – 0,02 % Pt, ▲ – 0,05 % Pt, ◇– 0,1 % Pt, ★– 0,3 % Pt, ▽– 0,5 % Pt, ■ – 1,0 % Pt

ном диапазоне 300–320 °С максимальный суммарный выход изомеров гептана равняется ~ 41–45 % и достигается на системах с содержанием платины 0,1–1 %. Активность катализаторов 0,02-0,05 %Pt/MOR/Al_2O_3 в изомеризации н-гептана смещена в высокотемпературную область, вследствие чего выход изогептанов при 320 °С достигает лишь 30 %. Снижение суммарного выхода изомеров при температуре 320 °С на образцах с содержанием платины 0,3–1 % связано с увеличением вклада реакций крекинга.

На рисунке 3 для всех исследованных каталитических систем построены зависимости селективности образования целевых продуктов: МЦП и изогептанов – от конверсии ЦГ и н-гептана соответственно. Из графиков видно, что значения селективности по каждому из целевых продуктов для всех катализаторов ложатся на одну кривую, из чего следует, что изменение концентрации платины в катализаторе не влияет на селективность процесса. Изомеризация ЦГ до МЦП проходит с селективностью, близкой к 100 %, вплоть до значений степени превращения циклогексана 80–82 %, достигая равновесного выхода метилциклопентана (16–17 % в расчете на сырье). При более высоких конверсиях селективность образования МЦП снижается, уступая место продуктам побочной реакции раскрытия кольца. Изомеризация н-гептана в диапазоне от малых степеней превращения до 80 % проходит с плавным снижением селективности от 90 до 75 %. При конверсиях выше 80 % селективность образования изомеров начинает резко падать, что связано с увеличением вклада реакций расщепления углеводородов.

Из рисунка видно, что в заданных условиях наибольшая конверсия, до 85 % по ЦГ и до 90 % по н-гептану, достигается на катализаторах, содержащих 0,1–1 % платины. Селективность катализаторов не зависит от содержания платины и сохраняет высокие значения, до 100 % для МЦП и до 75 % для изогептанов, при конверсии не выше 82 %.

В таблице 1 приведены основные показатели превращения модельной смеси бензол/н-гептан при температурах 300–320 °С на катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3 с различным содержанием платины. Как видно из таблицы, для катализаторов с самым низким содержанием Pt: 0,02 и 0,05 % мас., наиболее благоприятен интервал 310–320 °С – выход метилциклопентана 11,8–15,8 %, выход изомеров гептана 20,8–32,5 %. С увеличением содержания Pt до 0,1 и 0,3 % мас.

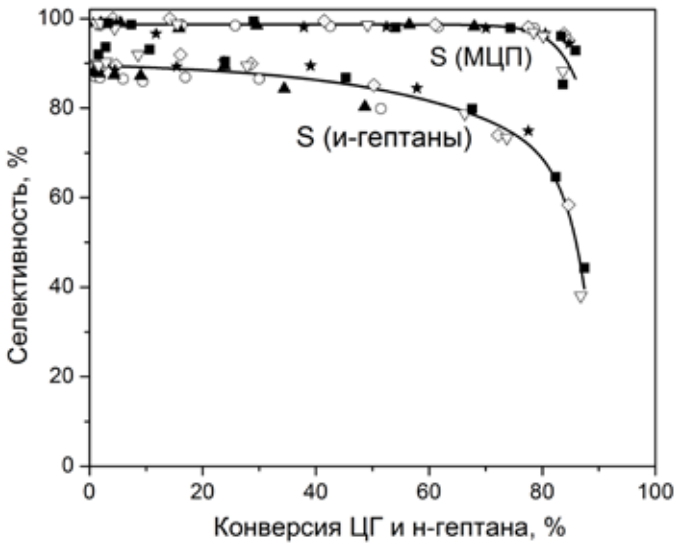

Рис. 3. Зависимости селективности образования метилциклопентана и изогептанов от конверсии циклогексана и н-гептана соответственно на катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3 с различным содержанием платины: ○ – 0,02 % Pt, ▲ – 0,05 % Pt, ◇– 0,1 % Pt, ★– 0,3 % Pt, ▽– 0,5 % Pt, ■ – 1,0 % Pt

в том же самом температурном диапазоне выходы МЦП и изомеров гептана увеличиваются соответственно до величин 16,2–17,3 и 38,4–45,2 %. Это обусловлено высокой селективностью в направлении образования целевых продуктов превращения бензола и н-гептана – МЦП и изогептанов соответственно.

При дальнейшем увеличении концентрации Pt в катализаторах до 0,5 и 1,0 % мас. максимальный выход МЦП несколько уменьшается и составляет 15,9–16,4 % мас. и наблюдается в интервале температур 300–310 °С, что примерно на 10 °С ниже, чем для образцов с меньшим содержанием активного металла. Выход изомеров гептана в этих условиях 41,0–43,4 % мас. Увеличение температуры до 320 °С приводит к существенному увеличению выхода пропана и бутана – продуктов реакции гидрокрекинга гептанов. Селективность образования метилциклопентана при переходе к 320 °С также заметно снижается до 85–88 % по сравнению с величинами селективности 98–100 % для низкопроцентных катализаторов.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что увеличение концентрации платины выше 0,3 % мас. не способствует увеличению целевых показателей превращения модельной смеси бензол/н-гептан, а уменьшение ее концентрации ниже 0,1 % мас. ведет к заметному снижению активности. Применительно к реакции гидроизомеризации бензолсодержащих фракций это означает, что оптимальным диапазоном содержания Pt в катализаторе является 0,1–0,3 % мас.

Заключение

В работе изучена реакция гидроизомеризации бензолсодержащей модельной смеси на катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3, различающихся концентрацией Pt. Показано, что в температурном диапазоне 300–320 °С оптимально содержание платины в катализаторе 0,1–0,3 % мас. Близкие каталитические показатели делают возможным выпуск промышленных партий

Таблица 1. Гидроизомеризация смеси бензол/н-гептан на катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3 с разным содержанием платины

Pt, % мас.	T, °C	Выходы продуктов, % мас.								S* по МЦП, %	S** по и-C_7, %
		ЦГ	МЦП	н-C_7	и-C_7	Алканы C_2, C_5	Алканы C_3, C_4	Алканы C_6	C_{5+}		
0,02	300	10,9	8,0	66,8	11,9	0,2	1,6	0,1	98,4	99	87
	310	7,5	11,8	56,0	20,8	0,2	2,9	0,2	97,0	98	87
	320	4,4	15,8	38,3	32,5	0,2	7,7	0,4	92,2	98	80
0,05	300	8,2	10,5	61,5	17,2	0,2	1,9	0,2	98,1	98	89
	310	6,5	13,6	51,9	23,0	0,2	4,0	0,2	96,0	99	85
	320	4,6	15,7	40,4	30,8	0,2	7,2	0,3	92,7	98	81
0,1	300	6,1	14,0	48,2	27,6	0,3	3,0	0,3	97,0	98	89
	310	4,0	16,3	33,1	38,4	0,3	6,6	0,6	93,3	96	85
	320	3,3	17,2	17,5	45,2	0,3	14,4	1,0	85,5	95	75
0,3	300	4,6	15,7	39,2	33,7	0,4	5,5	0,3	94,4	98	85
	310	3,5	17,3	21,7	41,6	0,4	14,0	0,6	85,9	97	74
	320	3,1	16,2	12,1	39,0	0,4	26,7	0,9	73,2	95	59
0,5	300	4,6	16,4	26,4	41,0	0,4	10,6	0,5	89,3	97	79
	310	4,2	16,2	20,5	42,4	0,5	15,0	0,7	79,9	96	73
	320	3,2	14,3	11,9	31,4	0,5	35,6	1,9	57,0	88	46
1,0	300	3,4	15,9	26,1	43,4	0,6	10,4	0,7	89,5	96	80
	310	2,8	15,2	14,2	43,0	0,6	22,5	1,2	77,4	92	65
	320	2,6	13,0	10,3	31,7	0,6	38,1	2,3	61,7	85	45

* Селективность изомеризации ЦГ в МЦП (из расчета полного гидрирования бензола в ЦГ).
** Селективность по и-гептану в расчете на поданный н-гептан.

катализаторов гидроизомеризации бензола с пониженным содержанием платины. Выбор содержания платины для приготовления промышленных образцов катализаторов должен осуществляться с учетом показателей стабильности работы катализатора, а также состава сырья процесса гидроизомеризации и в первую очередь исходя из содержании ароматических углеводородов, требующих, в отличие от парафинов и нафтенов, более глубокой степени химических превращений.

Список литературы

1. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту: технический регламент утв. Постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. N 118 г. Москва (в ред. Пост. Правительства РФ от 07.09.2011 N 748).

2. Марышев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И. Удаление бензола из продуктов риформинга. Катализатор и процесс гидроизомеризации бензола // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 9. С. 9–10.

3. Левощенко А.С., Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Морозов А.Н. Перспективные процессы снижения содержания бензола в риформате // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 5. С. 8–9.

4. Рабинович Г.Л., Тишкина О.Б., Волкова К.Л., Жарков Б.Б. Комбинированная переработка катализата риформинга с применением цеолитсодержащих катализаторов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 1. С. 8–12.

5. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985.

6. Миначев Х.М. Избранные труды. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011.

7. González Rodrígez H., Ramírez Álvarez E., Ramírez Solís J., Rico Cerda J.L., Lara Romero J. Estudio comparativo de la hidroconversión de aromáticos C_8 sobre catalizadores Pt/Mordenita y Pt/SiO_2/Al_2O_3 // Revista Mexicana de Igeniería Química. 2006. Vol. 5. Supl. 1. P. 157–165.

8. Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д. Кирьянов Д.И. Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt/MOR/Al_2O_3 // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 37–43.

The Effect of the Platinum Content on Pt/MOR/Al_2O_3 Activity in Benzene Hydroisomerization

Evgeny A. Belopukhov[a], Mikhail D. Smolikov[a,b], Dmitry I. Kiryanov[a] and Alexander S. Belyi[a,b]

[a] *Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS*
54 Neftezavodskaya st., Omsk, 644040 Russia
[b] *Omsk State Technical University*
11 Mira avenue, Omsk, 644050 Russia

The catalysts Pt/MOR/Al_2O_3 with platinum content 0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 u 1 wt. % have been investigated in the reaction of benzene hydroisomerization. It is shown that the highest activity of the catalysts is at 300–320 °C. At the temperatures on samples with 0.1–1.0 wt. % of platinum the yield of methylcyclopentane is close to equilibrium one. Decreasing of the platinum content in the catalyst down to 0.05–0.02 wt. % displace its activity in the direction of the more high temperatures which are disadvantageous from the point of view of thermodynamics. Selectivity of methylcyclopentane formation is independent of the platinum content and equal to 98–100 % when the cyclohexane conversion is less than 82 %. The data allow to define the optimum range of platinum content in the catalyst as 0.1–0.3 wt. %.

Keywords: benzene hydroisomerization, platinum, mordenite, methylcyclopentane.