УДК 665.725:547.52:544.47

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НИЗШИХ АЛКАНОВ C_3-C_4 НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

[1]Ерофеев В.И., [1]Хасанов В.В., [2]Егорова Л.А.

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск;
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, e-mail: erofeevvi@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств и процесса получения ароматических углеводородов C_6-C_{12} из смеси низших алканов C_3-C_4 на цеолитсодержащих катализаторах. Цеолитсодержащие катализаторы получены механическим смешением порошков 0,5–2,0 мас.% оксидов висмута и олова (в атомном соотношении Bi:Sn = 1:5) с высококремнеземным цеолитом типа ZSM-5, и прокаленных затем при 600 °C в течение 6 ч. Исследование процесса конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 на цеолитных катализаторах, модифицированных бинарной смесью оксидов Bi_2O_3 и SnO_2, показало, что наибольшей активностью обладает цеолитный катализатор H-ЦКЕ-СФ, модифицированный 0,5% смесью оксидов Bi и Sn (в атомном соотношении Bi:Sn = 1:5), на котором выход жидких углеводородов составляет 50,9% при 600 °C, объемной скорости подачи сырья 240 $ч^{-1}$ и степени конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 92,3%. Основными продуктами среди жидких углеводородов являются ароматические углеводороды C_6-C_9 (75–80%): бензол, толуол и ксилолы. Среди жидких продуктов конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 максимальный выход составляет для толуола 39–40% при 600 °C.

Ключевые слова: высококремнеземный цеолит, ZSM-5, бинарная смесь оксидов висмута и олова, модифицирование, попутный нефтяной газ, алканы C_3-C_4, конверсия, арены

PRODUCTION OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM LOW ALKANES C3-C4 ON ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS

[1]Erofeev V.I., [1]Khasanov V.V., [2]Egorova L.A.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk;
[2]National Research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: erofeevvi@mail.ru

The present work is devoted to the study of physicochemical properties and the process of obtaining aromatic hydrocarbons C_6-C_{12} from a mixture of lower alkanes C_3-C_4 on zeolite-containing catalysts. Zeolite-containing catalysts were obtained by mechanical mixing of powders of 0,5–2,0 wt.% oxides of bismuth and tin (in the Bi:Sn = 1:5 atomic ratio) with a high-silica zeolite of the ZSM-5 type and then calcined at 600 °C for 6 hours. Studies of the conversion of a mixture of lower alkanes C_3-C_4 on zeolite catalysts modified binary mixture of Bi_2O_3 and SnO_2 oxides showed that the zeolite catalyst H-ZCE-SF modified with a 0,5% mixture of Bi and Sn oxides (in the Bi:Sn = 1:5 atomic ratio) has the highest activity, at which the yield of liquid hydrocarbons is 50,9% at 600 °C, a feed rate of 240 h^{-1} and a conversion rate of the lower alkanes C_3-C_4 92,3%. The main products among liquid hydrocarbons are C_6-C_9 aromatic hydrocarbons (75–80%): benzene, toluene and xylenes. Among the liquid products of the conversion of the mixture of lower alkanes C_3-C_4, the maximum yield is 39 to 40% for toluene at 600 °C.

Keywords: high-silica zeolite, ZSM-5, binary mixture of bismuth and tin oxides, modification, associated petroleum gas, C_3–C_4 alkanes, conversion, arenas

В настоящее время в связи с интенсивной добычей нефти и природного газа на многих месторождениях возникли острые проблемы с их подготовкой, стабилизацией на месторождениях и дальнейшей транспортировкой нефти и природного газа в нефтепроводах и газопроводах или другим видом транспорта. Однако на многих нефте- и газопромыслах остается острая проблема с транспортировкой, утилизацией и переработкой так называемых «жирных газов» C_2-C_4 и газовых конденсатов. Транспортировка «жирных газов» C_2-C_4 совместно с природным газом (метан) в газопроводах нежелательна, особенно на дальние расстояния, т.к. приводит к образованию «пробок» и различных кристаллогидратов в газопроводах. Также закачка такого ценного сырья, как газовый конденсат, особенно в больших количествах в нефтепроводы с нефтью тоже нецелесообразна.

Для решения всех этих проблем требуется создание отдельных продуктопроводов для широкой фракции легких углеводородов C_2-C_4 и газовых конденсатов и строительство вблизи этих месторождений соответствующих газоперерабатывающих комплексов. Кроме того, практическому решению этих проблем препятствует много других факторов: труднодоступность большинства месторождений углеводородного сырья, невысокая рентабельность, высокие капитальные затраты по сбору, подготовке, утилизации и переработке этих видов сырья.

В связи с этим проводятся интенсивные работы по разработке новых высокоэффективных процессов по глубокой химической

переработке различных видов легкого углеводородного сырья: газообразных углеводородов C_3-C_4 (компоненты природных и попутных нефтяных газов) и газовых конденсатов в низшие олефины C_2-C_4, арены и компоненты моторных топлив [1–5].

Перспективными для конверсии легкого углеводородного сырья могут быть микропористые цеолиты, модифицированные различными соединениями металлов [6–7]. Цеолитные катализаторы, модифицированные различными металлами и соединениями, находят широкое применение во многих процессах переработки различных углеводородных фракций нефти и попутных нефтяных газов в низшие олефины, простые эфиры, ароматические углеводороды, моторные топлива и другие ценные нефтепродукты [8–10]. Необходимо отметить, что практическое применение природного газа в качестве легкого углеводородного сырья для их химической переработки сдерживалось низкой реакционной способностью низших алканов C_1-C_4, особенно метана и этана.

Целью настоящей работы является исследование процесса конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 попутных нефтяных газов на цеолитных катализаторах, модифицированных бинарной смесью оксидов Bi_2O_3 и SnO_2.

Материалы и методы исследования

Высококремнеземные цеолиты ZSM-5 с силикатным модулем 45 (мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 = 45) были получены гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей с применением спиртовой фракции – побочного продукта производства капролактама в металлических реакторах при 175 °C в течение 5–6 сут (ЦКЕ-СФ) по методике, подробно описанной в [11].

Физико-химические свойства цеолита Н-ЦКЕ-СФ изучали с помощью рентгенофазового анализа (рентгеновская установка ДРОН-3, Mo-анод, Ni-фильтр) и ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Nicolet 5700). По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии синтезированные образцы цеолита Н-ЦКЕ-СФ относятся к высококремнеземным цеолитам типа ZSM-5 [12].

Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-СФ бинарной смесью оксидов висмута Bi_2O_3 и олова SnO_2 в атомном соотношении Bi:Sn = 1:5 в количестве 0,5–2,0 мас.% проводили механическим смешением соответствующих количеств порошков цеолита с порошками бинарной смеси оксидов висмута и олова в шаровой вибромельнице в течение 2 ч. После этого полученные катализаторы (0,5–2,0% оксидов Bi и Sn (Bi:Sn=1:5)/99,5–98,0% Н-ЦКЕ-СФ прокаливали при 600 °C в течение 6 ч.

Конверсию смеси низших алканов C_3-C_4 состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; н-бутан – 12,4 мас.% изучали на модифицированных цеолитах Н-ЦКЕ-СФ на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (6 см^3) при 550 – 600 °C, объемной скорости подачи газообразных алканов C_2-C_4 240 ч$^{-1}$, атмосферном давлении и длительности опыта при каждой заданной температуре реакции 2 ч [12]. Анализ газообразных углеводородов и жидких продуктов конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 на исследуемых цеолитсодержащих катализаторах проводили газохроматографическим методом по методике, описанной в [12].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты каталитических исследований цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-СФ, модифицированных 0,5–2% смесью оксидов Bi и Sn (Bi:Sn = 1:5), представлены в таблице.

Конверсия смеси низших алканов C_3-C_4 на исходном цеолите Н-ЦКЕ-СФ показала, что с увеличением температуры реакции с 550 до 600 °C и объемной скорости 240 ч$^{-1}$ выход жидких углеводородов повышается с 46,0 до 49,1% за счет увеличения конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 с 78,9 до 85,3% (таблица). Главными среди жидких углеводородов являются арены C_6 – C_9 (75–80%): бензол, толуол и ксилолы, содержание бензола с ростом температуры конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 увеличивается с 13,5 до 16,4% [12]. Выход газообразных углеводородов с ростом температуры реакции с 550 до 600 °C процесса конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 падает с 54,0 до 50,9%, основными компонентами среди газообразных продуктов являются метан и этан, общая концентрация которых достигает 52–55%. Также с ростом температуры реакции превращения смеси низших алканов C_3-C_4 с 550 до 600 °C среди газообразных продуктов увеличивается выход алкенов C_2 – C_3 с 6,8 до 13,2% [12].

На образце Н-ЦКЕ-СФ, модифицированном 0,5% смесью оксидов Bi и Sn (0,5% (Bi:Sn = 1:5)/99,5% Н-ЦКЕ-СФ), с увеличением температуры превращения смеси низших алканов C_3-C_4 с 550 до 600 °C повышается содержание жидких углеводородов (аренов) с 46,5% при 550 °C до 50,9% при 600 °C, что больше, чем на исходном Н-ЦКЕ-СФ (таблица). Суммарное содержание ароматических углеводородов C_6-C_9 с ростом температуры конверсии ПБФ среди всех жидких продуктов незначительно повышается, с 74,2 при 550 °C до 74,7% при 600 °C. Дальнейшее повышение содержания модификатора на основе смеси оксидов висмута и олова до 2% смеси оксидов Bi и Sn (2,0% (Bi:Sn = 1:5)/98,0% Н-ЦКЕ-СФ) в образце цеолита приводит к тому, что с ростом температуры превращения смеси низших алканов C_3-C_4 выход жидких углеводородов (аренов) снижается по сравнению с исходным образцом цеолита Н-ЦКЕ-СФ [12].

Влияние температуры конверсии низших алканов C_3-C_4 на состав продуктов (мас.%) на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ, модифицированном смесью оксидов висмута и олова (в атомном соотношении Bi:Sn=1:5), при 240 $ч^{-1}$

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ											
Модификатор	Н-ЦКЕ-СФ			0,5% (Bi:Sn = 1:5)			1,0% (Bi:Sn = 1:5)			2,0% (Bi:Sn = 1:5)		
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Конверсия,%	78,9	82,9	85,3	84,5	84,9	82,7	80,4	78,7	71,0	80,2	77,5	73,4
Выход газообразных углеводородов,%	54,0	51,7	50,9	53,5	50,7	49,1	57,3	57,3	58,7	56,3	56,8	59,0
Выход жидких углеводородов,%	46,0	48,3	49,1	46,5	49,3	50,9	42,7	42,7	41,3	43,7	43,2	41,0
Состав газообразных углеводородов,%												
Метан	30,0	33,7	35,6	28,8	25,1	20,9	21,9	18,1	11,8	21,2	16,6	12,3
Этан	21,7	21,2	19,7	12,9	9,9	7,2	10,1	7,4	4,3	9,8	7,0	4,7
Этилен	3,7	5,7	8,1	5,7	8,3	11,7	5,9	8,5	11,1	5,9	8,7	10,9
Пропан	37,6	32,1	28,1	28,2	28,6	31,7	34,2	37,1	49,4	35,2	39,7	45,1
Пропилен	3,1	4,1	5,1	5,2	6,8	8,6	5,5	7,0	9,6	5,4	7,1	9,2
Изобутан	1,2	0,8	0,5	0,7	0,6	0,5	0,9	0,8	1,3	0,8	0,8	1,0
Бутан	1,4	1,0	0,7	1,0	0,9	1,1	1,3	1,5	3,3	1,3	1,7	2,8
Состав жидких углеводородов,%												
Бензол	13,5	14,5	16,4	11,2	10,5	10,7	9,2	9,5	8,4	10,1	9,7	8,6
Толуол	36,9	37,6	39,8	37,0	37,9	36,7	35,7	36,9	35,1	37,4	37,5	35,6
Этилбензол	2,4	2,2	2,3	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,6	2,4	2,4	2,5
m-ксилол	11,3	10,8	10,5	12,9	12,9	12,2	13,4	13,0	12,9	13,6	13,2	13,3
p-ксилол	5,1	4,8	4,7	5,7	5,9	5,5	6,1	6,1	6,2	6,1	6,1	6,3
o-ксилол	5,3	5,1	5,0	6,0	6,1	5,9	6,1	6,0	6,1	6,3	6,2	6,5
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,4	1,4	1,3	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5
Нафталин	8,5	7,8	7,7	7,0	6,9	6,1	7,6	7,4	7,0	6,9	6,4	5,8
β-метилнафталин	5,4	4,7	4,2	5,1	4,8	5,3	6,0	5,2	4,7	5,2	4,8	4,9
α-метилнафталин	2,1	1,9	1,7	2,1	1,9	2,1	2,3	1,9	1,7	1,9	1,8	1,7

Также падает на модифицированных цеолитных катализаторах общая концентрация нафталиновых производных с ростом температуры превращения смеси низших алканов C_3-C_4 с 550 до 600 °С. Напротив, среди газообразных углеводородов превращения смеси низших алканов C_3-C_4 значительно возрастает с ростом температуры процесса суммарное содержание низших алкенов C_2-C_3 до 20,1% при 600 °С по сравнению 13,2% при 600 °С на исходном цеолите Н-ЦКЕ-СФ.

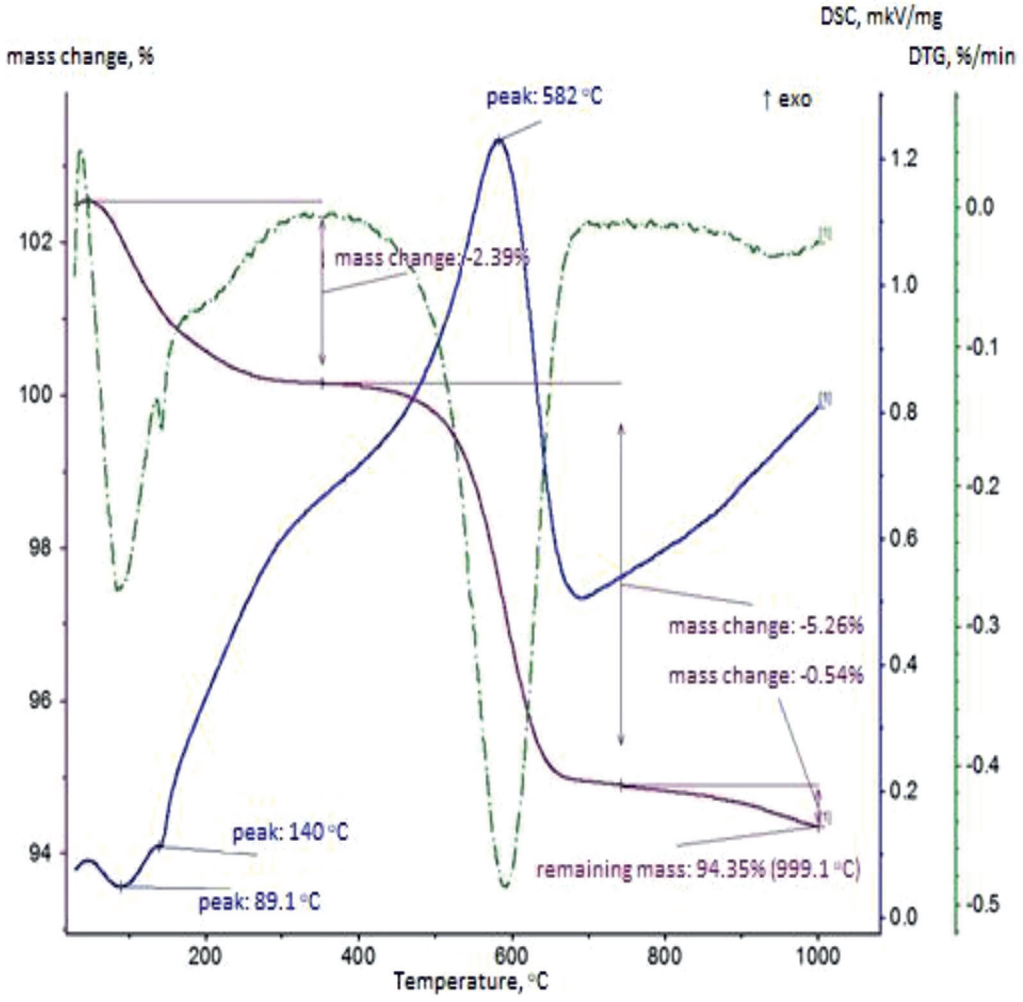
В работе была изучена закоксованность цеолитных катализаторов после проведения процесса конверсии ПБФ в ароматические углеводороды, модифицированных бинарной смесью оксидов висмута Bi_2O_3 и олова SnO_2 в атомном соотношении Bi:Sn = 1:5 в количестве 0,5–2,0 мас.%, с помощью термического анализа (ДТА-анализ) по методике, описанной в работе [12].

Термический анализ закоксованного цеолитного катализатора смесью оксидов Bi и Sn (0,5% (Bi:Sn = 1:5)/99,5% Н-ЦКЕ-СФ) показал, что на кривой ДТА наблюдаются 3 термоэффекта (рисунок). Первый эндоэффект на кривой ДТА в области 50–200 °С с температурой максимума пика около 100 °С соответствует потере адсорбированной воды и продуктов конверсии ПБФ на поверхности катализатора.

В области 200–650 °С на кривой ДТА наблюдаются два перекрывающихся экзоэффекта, первый экзотермический эффект в интервале 200–400 °С с температурой максимума экзоэффекта примерно около 300–310 °С соответствует началу выгорания так называемого «аморфного» кокса, который, по-видимому, находится преимущественно на поверхности цеолитсодержащего катализатора и масса его составляет не более 1–2%.

В области температур 400–630 °С на кривой ДТА наблюдается второй экзотермический эффект с температурой максимума пика 582 °С, в этой высокотемпературной области, по-видимому, выгорают продукты уплотнения, находящиеся преимущественно в порах цеолитов.

Необходимо отметить, что формы ДТА-кривых похожи между собой для всех закоксованных образцов цеолитных катализаторов после проведения реакции конверсии смеси низших алканов C_3-C_4, модифицированных 0,5–2% смесью оксидов Bi и Sn.



Термограмма закоксованного образца цеолитного катализатора 0,5% (Bi:Sn = 1:5)/99,5% Н-ЦКЕ-СФ

Таким образом, исследование процесса конверсии низших алканов C_3-C_4 на цеолитных катализаторах, модифицированных 0,5–2,0% смесью оксидов Bi и Sn, показало, что основными реакциями являются дегидрирование низших алканов C_3-C_4, дегидроциклизация и крекинг алканов с образованием метана, этана, низших алкенов и ароматических углеводородов преимущественно C_6-C_9 [13–15].

Введение в цеолит Н-ЦКЕ-СФ 0,5% смеси оксидов Bi и Sn приводит к значительному снижению концентрации метана и этана среди газообразных углеводородов и увеличению содержания ароматических углеводородов среди жидких углеводородов.

Выводы

Исследование цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-СФ типа H-ZSM-5, модифицированных смесью оксидов Bi и Sn в процессе конверсии смеси низших алканов C_3-C_4 природного газа в ароматические углеводороды показало, что наибольший выход жидких углеводородов из смеси низших алканов C_3-C_4 наблюдается на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ, модифицированном 0,5% смесью оксидов Bi и Sn с атомным соотношением металлов Bi:Sn = 1:5 в смеси оксидов висмута и олова, и составляет 50,9% при 600 °C, что на 1,8% больше, чем на исходном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ.

Список литературы

1. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Catalytic Activity of Ga-containing Zeolites in Aromatization of Lower alkanes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1994. – vol. 67, № 7. – P. 1020–1023.

2. Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2000. – vol. 37, № 1–2. – P. 1–8.

3. Choudhary V.R., Panjala D., Banerjee S. Aromatization of propene and n-butene over H-galloaluminosilicate (ZSM-5 type) zeolite // Applied Catalysis A: General. – 2002. – vol. 231, № 1–2. – P. 243–251.

4. 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 Bioethano // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – vol. 44, № 6. – P. 409–414.

5. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе / Ю.В. Медведев [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3–4. – С. 83–87.

6. 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. – vol. 48, № 1. – P. 71–76.

7. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ribeiro F.R. Activation of C_2-C_4 alkanes over acid bifunctional zeolite catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – vol. 255, № 1-2. – P. 131–158.

8. Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordomskii V.V., Gurev Yu.V., Ivanova I.I. Specifics of the deactivation of acid and zinc-containing propane aromatization catalysts // Petroleum Chemistry. – 2008. – vol. 48, № 2. – P. 100–104.

9. Bai L.Y., Zhou Y.M., Zhang Y.W., Liu H., Tang M.H. Influence of Calcium Addition on Catalytic Properties of PtSn / ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation // Catal. Lett. – 2009. – vol. 129. – P. 449–456.

10. Bhan A., Delgass W.N. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – vol. 50, № 1. – P. 19–151.

11. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения // Патент России № 2313486. 2007. Опубл.: 27.12.2007.

12. Ерофеев В.И. Конверсия попутных нефтяных газов C_3-C_4 на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями состава Mo-P-Co / В.И. Ерофеев, В.В. Хасанов, М.С. Вайсбеккер, Л.А. Егорова // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 7. – С. 7–11.

13. Pidko E.A., Santen R.A.V. Activation of light alkanes over zinc species stabilized in ZSM-5: A comprehensive DFT study // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – vol. 111, № 6. – P. 2643–2655.

14. Rodrigues V.D.O., Faro Junior A.C. On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM5 catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2012. – vol. 435–436. – P. 68–77.

15. Rodrigues V.D.O, Vasconcellos F.J. Jr., Faro Junior A.C. Mechanistic studies through H-D ehchange reactions: Propane aromatization in HZSM5 catalysts // Journal of Catalysis. – 2016. – vol. 344. – P. 252–262.