

Н. Ф. ТОКТАБАЕВА, Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Р. С. СМАГУЛОВ, Б. ТУКТИН

ПРЕВРАЩЕНИЕ С₂–С₄-АЛКАНОВ НА НАНОСТРУКТУРНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

Синтезированы наноструктурные Zn-цеолитные системы, нанесенные на Al₂O₃-матрицу. Варьировались параметры и способы синтеза катализаторов. Проведено испытание их активности в процессе переработки С₂–С₄-алканов. Показано, что выход ароматических углеводородов возрастает в 1,5–2,0 раза по сравнению с конверсией сырья на катализаторах, приготовленных классическим методом.

В последнее время резко возрос интерес к изучению каталитических свойств нанокомпозитов. В катализе в этом направлении развиваются синтезы эффективных катализаторов с наноразмерными частицами активной фазы. Рассматривается зависимость каталитических свойств от степени дисперсности металлических частиц или их оксидов. В литературе имеется много работ по получению и изучению высокодисперсных катализаторов. А. Д. Помогайло с сотр. [1] проведен анализ результатов исследований по формированию, свойствам и применению наноструктурных и кластерных частиц металлов, стабилизованных полимерами. Авторы приводят классификацию наноразмерных частиц (НРЧ). В этом случае синтезы НРЧ основаны на взаимодействии ионов металла с органическим веществом, в результате чего получаются золи, органозоли и коллоиды, которые можно использовать как самостоятельные катализаторы или в качестве их предшественников для нанесения на подложку. Г. Д. Закумбаевой с сотр. [2] разработаны методы

синтеза, изучены структура и свойства высокодисперсных Pt и Pd нанесенных катализаторов. Показано влияние дисперсности на удельную каталитическую активность и характер взаимодействия металл – носитель.

Взаимосвязь дисперсности с адсорбционными и каталитическими свойствами металлических катализаторов рассмотрена на примере моно- и полидисперсных систем, полученных зольным и классическим методами, при варьировании размера металлических частиц от 6 до 75 Å. Установлено, что монодисперсные катализаторы, содержащие частицы металла одинакового размера, более эффективны по сравнению с полидисперсными. Путем варьирования размера частиц монодисперсных катализаторов показана возможность управления их избирательностью [2].

В литературе [3–9] описаны синтезы наноструктурных каталитических систем методами механохимической активации, электрического взрыва проводников и газофазным способом. Применение этих методов оказалось эффективным

при приготовлении катализаторов для реакций окисления этанола [3], CH_4 [4, 8] метанола [9], в реакции превращения низших алканов [5] и аликилароматических углеводородов [6].

Известно, что при катализитическом превращении газообразных алканов $\text{C}_2\text{--C}_4$ на цеолитсодержащих катализаторах образуются низшие ароматические углеводороды $\text{C}_6\text{--C}_8$ [10]. Широкое применение в процессах нефтепереработки цеолитных катализаторов обусловлено оптимальным сочетанием молекулярно-ситовых и физико-химических свойств.

Повысить эффективность катализитического действия цеолитов в процессах переработки углеводородного сырья можно путем их модификации различными элементами. Промотирующий эффект усиливается при введении в состав катализатора частиц, размер которых не превышает несколько десятков нанометров.

Так, в реакции неокислительного превращения CH_4 в ароматические углеводороды на высококремнеземных цеолитах, модифицированных наноразмерным порошком Mo путем механического смешения, показано, что существует определенная зависимость между количеством кислотных центров различных типов цеолита и содержанием в нем наноструктурного порошка Mo [8].

При модификации пентасила с алюмосиликатным каркасом наноразмерными порошками Zn и Pt, полученными методом электрического взрыва проволоки, наблюдается повышение его активности и селективности в реакции образования ароматических углеводородов из $\text{C}_3\text{--C}_4$ -алканов [5].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния модифицирующей добавки цинка, введенной в цеолит разными методами, на каталитические свойства цинкцеолитных систем в превращении $\text{C}_2\text{--C}_4$ -алканов.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовался цеолит HZSM с силикатным модулем 36. Для сравнения каталитических и физико-химических свойств были приготовлены образцы, содержащие одинаковое количество цинка, введенного в катализатор различными методами. Промотирование катализаторов осуществлялось четырьмя способами: 1) цеолит HZSM пропитывался раствором ZnCl_2 , сушился и прокаливался на воздухе, затем смешивался с матрицей Al(OH)₃

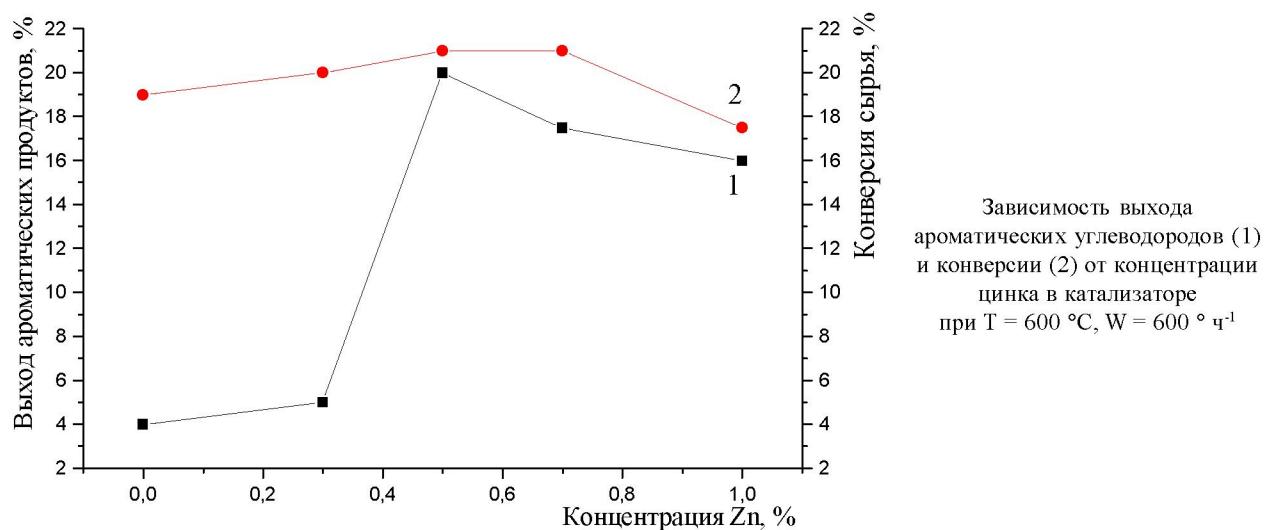
и гранулировался; 2) цеолит HZSM пропитывался раствором $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, сушился и прокаливался на воздухе, затем смешивался с матрицей и гранулировался; 3) цеолит HZSM смешивался с матрицей, пропитывался раствором ZnCl_2 , гранулировался и сушился на воздухе (традиционный метод); 4) HZSM пропитывался цитратным комплексом цинка, синтезированном по методике [9], высушивался, смешивался с матрицей, гранулировался и прокаливался в токе воздуха при 550 °C (8 ч).

Катализаторы испытывали в проточной установке при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 200–600 ч⁻¹ при варьировании температуры опыта от 550 до 650 °C.

В качестве сырья использовали реальный сжиженный нефтяной газ (СНГ), состоящий из $\text{C}_2\text{--C}_4$ -алканов. Анализ газообразного и жидкого катализата проводился на хроматографе «Chrom-5». Поверхность и структура катализатора изучены методами БЭТ, РФА, ЭМ. Адсорбционные свойства катализаторов исследованы методом ИК-спектроскопии с использованием аммиака в качестве молекулы зонда.

Результаты и их обсуждение

Физико-химическими методами показано, что синтезированный наноструктурный катализатор характеризуется наиболее развитой поверхностью (305,9 м²/г), пористость возрастает в 3 раза по сравнению с катализатором, приготовленным традиционным методом. Методом дифракции на наноструктурном образце обнаружена фаза $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ модификации. Рефлексов, которые можно было бы отнести к каким-либо другим фазам, не обнаружено. Этот результат может указывать на образование наночастиц цинка и его гидроксида в порах цеолита. На других образцах катализатора кроме фазы F-Zn(OH)_2 обнаружены оксиды ZnO в различных модификациях. Присутствие нескольких оксидных фаз в составе катализатора свидетельствует об образовании различных активных центров. ИК-спектроскопически при адсорбции пентана на катализаторе $\text{Zn+HZSM+Al}_2\text{O}_3$ показано, что в ИК-спектре появляются колебания СН-связей с характерными полосами поглощения 2970, 2860 см⁻¹ (группы $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$). При 400 °C наблюдается прочная адсорбция алкильных групп, п.п. в ИК-спектре сохраняются после вакуумирования системы.



На рисунке приведены результаты исследований влияния концентрации наноразмерного цинка в цинкцеолитном катализаторе на конверсию C_2 - C_4 -алканов. Конверсия C_2 - C_4 -алканов с увеличением концентрации промотирующей добавки проходит через слабо выраженный максимум в области добавок цинка 0,3–0,7%. Дальнейшее повышение концентрации цинка приводит к снижению степени конверсии от 21 до 17%. Из рисунка видно, что кривая, характеризующая выход ароматических углеводородов, при превращении C_2 - C_4 -алканов состоит из двух практически линейных участков. На первом участке, где концентрация цинка в катализаторе составляет 0,0–0,3%, наблюдается медленный рост выхода ароматических углеводородов (АУ). В дальнейшем ($C_{Zn} > 0,3\%$) выход АУ резко увеличивается от 4,5 до 19,3%. На втором участке при $C_{Zn} > 0,5\%$ происходит спад активности катализатора в реакции превращения C_2 - C_4 -алканов.

Результаты исследования влияния способа приготовления и введения цинка на каталитические свойства катализатора приведены в таблице. Из представленных в таблице данных следует, что добавка одинаковой концентрации цинка при различных методах введения его в цеолит влияет на процесс превращения C_2 - C_4 -алканов. С повышением температуры от 550 до 650 °С конверсия растет от 18 до 66% на образце 1 и от 23 до 68% на образце 3, приготовленном традиционным способом. Выход ароматических углеводородов с повышением температуры от 500 до 650 °С возрастает от 14,4 до 24,2% (образец 1) и от 6,8 до 15,2% (образец 3), т.е. наnanoструктурных ката-

лизаторах наблюдается увеличение выхода жидких продуктов на 7–10%. Из таблицы следует, что в продуктах реакции хроматографическим методом идентифицированы ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол, *o*-ксилол и C_8). В газовой фазе присутствуют C_1 – C_2 -*n*-алканы, C_2 - C_4 -алкены (этилен, пропилен, изобутилен) и водород. Наличие в жидким катализате смеси ароматических углеводородов дает возможность использовать их как высокооктановую добавку к моторному топливу.

При практически близкой степени конверсии *n*-алканов C_2 - C_4 на катализаторе 0,5%Zn/HZSM+Al₂O₃, где цинк введен в цеолит первым методом (образец 1), процесс ароматизации протекает с большей селективностью, чем на катализаторе, приготовленном традиционным способом. Катализатор, синтезированный введением в цеолит смеси предшественников NH₄OH + ZnCl₂, при степени конверсии СНГ 14–63% (550–650 °С) обладает более низкой селективностью по выходу ароматических углеводородов. В этом случае наблюдается повышение направления образования побочных продуктов – алканов C_2 и алкенов C_2 – C_3 . По активности и селективности действия катализаторы, приготовленные вторым и третьим способами, в реакции ароматизации алканов C_2 - C_4 близки. Образец 4, синтезированный пропиткой цеолита цитратом цинка, характеризуется самой высокой активностью. Степень конверсии при 550–650 °С колеблется в пределах 17,6–77,3%. Выход ароматических углеводородов при 600 °С достигает 19,9%, но с повышением температуры до 650 °С падает и составляет 16,7%. Следует

**Превращение СНГ на 0,5%Zn/HZSM+Al(OH)₃ катализаторах, приготовленных различными способами
(V_{об} = 600 ч⁻¹). Состав СНГ (%): этап – 7, пропан – 33, изобутан – 20, бутан – 40**

Катализатор	Образец 1			Образец 2			Образец 3			Образец 4		
Температура, °C	550	600	650	550	600	650	550	600	650	550	600	650
Конверсия, %	18	31	66	14	40	63	23	36	68	17,6	55,6	77,3
Выход газообразных продуктов, %												
Водород	1	3	4	0,5	2	3	1	2	3	0,3	1,9	5
Метан	3	7	25	2	8	17	6	10	15	3,1	14	34,6
Этан	4	9	11	7	11	14	5	9	18	4,7	10,7	12,1
Этилен	4	5	12	2	10	14	5	6	10	2,7	11,2	14,5
Пропилен	6	7	11	3	14	15	8	12	18	5,2	10	13
Изобутилен	3	3	2	1,5	2	2	3	2	2	3,8	3,5	1,1
Выход жидких продуктов, %												
Всего, масс.%	14,4	19,3	24,2	7,2	13,3	16,3	6,8	12,9	15,2	8,5	19,9	16,7
Бензол	10	20	33	7	20	28	9	20	27	12,9	34,6	36,6
Толуол	38	38	39	38	38	37	38	38	34	41,2	42,6	37
Этилбензол	31	28	17	32	28	24	28	28	23	30,1	17,8	12,4
Ортооксиол	9	8	4	8	5	3	11	6	5	7,6	3,4	3
Углеводороды C ₈₊	12	6	7	15	9	8	14	8	11	10,6	1,6	11

Примечание. Газовая и жидкую фазу рассчитывались раздельно.

отметить, что этот катализатор наиболее подвержен коксообразованию.

Таким образом, разработан способ синтеза цеолитсодержащихnanoструктурных Zn-катализаторов, нанесенных на Al(OH)₃-матрицу. Испытания их активности в процессе переработки C₂–C₄-алканов показали, что выход ароматических углеводородов возрастает в 1,5–2,0 раза по сравнению с катализаторами, приготовленными классическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

- Помогайло А.Д., Розенбург А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Л.: Химия, 2000. 672 с.
- Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1987. 168 с.
- Михаленко И.И., Салова О.В., Бесперстов Н.Н. и др. // Формирование и свойства высокодисперсных систем. Л.: Химия, 1989. С. 65.
- Шетиан Лю, Липшенг Ванг, Рюнтиро Ониси, Мисаку Ишикава. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе Mo/HZSM-5 в присутствии добавок CO/CO₂ // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41, №1. С. 148.
- Восьмериков А.В., Ерманов А.Е., Восьмерикова Л.Н., Федуцак Т.А., Иванов Г.В. Превращение низших алканов в присутствии наночастиц металлов, нанесенных на цеолитную матрицу // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 2. С. 232-236.
- Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Исследование окисления алкиларomaticеских углеводородов в присутствии нанопорошков меди // Химия нефти и газа. Томск, 2003. С. 449-451.
- Бальжинимаев Б.С., Зайковский В.И., Пинаева Л.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 775.
- Коробицына Л.Л., Восьмериков А.В., Ечевский Г.В., Журавкова М.Ф., Величкина Л.М. Превращение метана в ароматические углеводороды на цеолите, содержащим нанопорошок Mo // Химия нефти и газа. Томск, 2003. С. 416.
- Машкина Е.В., Сиротин С.В. и др. Нанокомпозиты на основе кобальтатов лантана LaCoO₃ и мезопористых молекулярных сит: получение, физико-химические и катализитические свойства // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47, № 1. С. 54-58.
- Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Горбачева Л.В., Кубашева А.Ж. и др. Катализитический процесс превращения легких углеводородов в компоненты моторного топлива // Доклады НАН РК. 2002. № 5. С. 53-57.

Резюме

Цеолиттермен промоторланган, құрамында мырышы бар наноқұрьымды катализаторларды синтездеу әдісі зерттелген. C₂–C₄-алкандардың айналуы кезінде ароматты қөмірсуектердің шығымы классикалық әдіспен салыстырында 1,5–2 есе артатыны көрсетілген.

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОИ РК, г. Алматы

Поступила 23.03.06г.