

УДК 66.095. 217: 665.725

А.Ж.КУБАШЕВА, Б. ТУКТИН

КОНВЕРСИЯ С₄-ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследованы катализитические и физико-химические свойства хромцеолитсодержащих катализаторов, промодированных бором (1, 2, 3 %), в процессе превращения изобутан-бутановой фракции. Показано, что при низких температурах 450-500°C образуются изоалканы C₅-C₁₀(до 47%), при 550-600°C – ароматические соединения (62 %).

Большое внимание исследователей уделяется разработке способов более рационального использования легкого углеводородного сырья, что и привело к поиску катализаторов производства ароматических углеводородов из попутных нефтяных газов, широкой легкой фракции углеводородов (ШЛФУ), газоконденсатов и природного газа. В связи с этим исследования по ароматизации низкомолекулярных алканов с целью разработки новых эффективных катализаторов и технологий представляют как теоретический, так и практический интерес. Казахстан обладает большими запасами природных и попутных газов, которые практически не используются в нефтехимическом синтезе.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом смешения высококремнеземного цеолита HZSM-5 (Si/Al=35) и гидрооксида алюминия с последующей совместной пропиткой водными растворами нитрата хрома и борной кислоты при перемешивании и выпаривании на водяной бане до образования вязкой однородной массы, которую формировали в гранулы (d=2 мм), сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Хромсодержащие катализаторы промодированы различными концентрациями бора (1-3%). Физико-химические свойства катализаторов изучены методами ЭМ, БЭТ, ИКС адсорбции аммиака.

Катализаторы испытывали в проточной установке при 0,1 МПа при варьировании технологических параметров: объемная скорость подачи С₄ фракции изменялась от 70 до 360 ч⁻¹, температура опыта – от 400 до 600°C. Перед опытами катализаторы активировали 3 часа в токе воздуха при 500°C. Загрузка катализатора – 5 см³. В качестве сырья использовали сжиженный нефтяной газ с содержанием Σизобутан+бутан > 80 %.

Для анализа газообразных продуктов использовали колонку (3,5 × 0,003 м), заполненную фторированной окисью алюминия фирмы «Supelco» США (Хром-5). Анализ жидких углеводородов проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с капиллярной колонкой DB-Petro длиной 50 метров. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с применением программы «NetChromWin».

Результаты и их обсуждение

Из рисунка 1 видно, что при увеличении температуры реакции от 400 до 600°C конверсия С₄-фракции на 1%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ катализаторе повышается от 32,3 до 96,0%, общий выход жидкой фазы растет от 8,2 (400°C) до 20,2% (500°C), далее снижаясь до 18,7-6,0%. Жидкий катализат содержит изоалканы, ароматические и нафтеновые углеводороды. Изоалканы представлены trimетилпентанами (ТМП), составляющие основу алкилата и имеющие октановое число 92-98, диметилгексановыми углеводородами (ДМГ) и высокомолекулярными изо-C₉₊. Выход ароматических углеводородов практически не зависит от температуры в интервале 400-500°C (48,4-46,1%), далее повышается до 62,3%. Кривая выхода изоалканов проходит через максимум, соответствующий 40,4% (450°C), далее их содержание уменьшается до 23,4%.

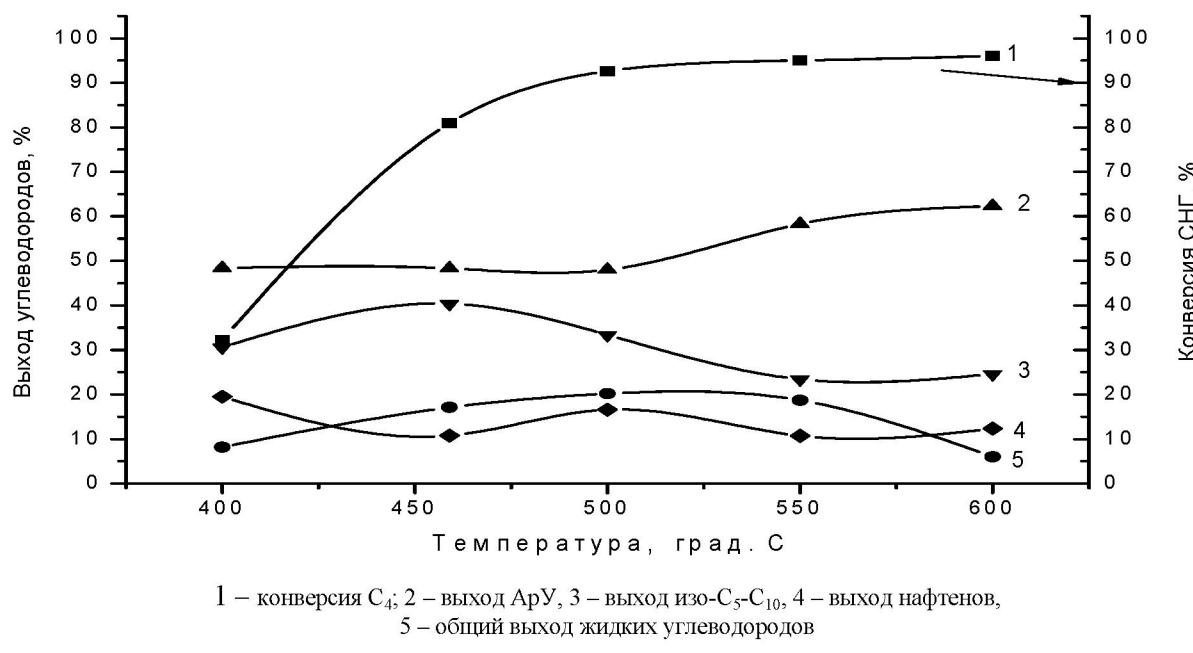


Рис. 1. Влияние температуры процесса на выходы углеводородов на 1%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ ($W=250\text{ч}^{-1}$)

Состав ароматических соединений и изоалканов представлен в таблице 1. С ростом температуры от 400 до 600°C ($W=250\text{ч}^{-1}$) выход бензола и C_{8+} увеличивается от 5,3 до 39,1% и от 5,7 до 11,7% соответственно, а этилбензола снижается от 24,9 до 4,1%. Максимальный выход ТМП, равный 16,4%, обнаружен при 450°C.

Таблица 1. Переработка C_4 фракции на 1%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃

T_{on} , °C	400	450	500	550	600
состав ароматических углеводородов, % мас					
Бензол	5,3	14,0	21,0	36,3	39,1
Толуол	4,9	5,5	1,6	7,0	5,8
Этилбензол	24,9	17,4	12,3	5,3	4,1
Ксиолы	7,6	5,8	4,2	2,0	1,6
C_{8+}	5,7	5,6	7,0	7,7	11,7
состав изоалканов, % мас					
ТМП	1,4	16,4	13,4	9,8	5,4
ДМГ	13,8	13,6	12,3	6,3	14,0
Изо- C_{9+}	15,4	10,4	7,7	7,3	5,2

С увеличением объемной скорости подачи сырья от 70 до 360 ч^{-1} (500°C) происходит снижение конверсии C_4 от 100 до 60,2% и повышение выхода жидкой фазы от 10,0 до 20,6% (140-250 ч^{-1}), далее снижаясь до 14,4% (рисунок 2). При уменьшении времени контакта сырья с поверхностью катализатора выход изоалканов увеличивается от 24,7 до 43,6%, а АрУ – уменьшается от 73,3 до 36,4%. С ростом скорости подачи СНГ содержание ТМП понижается от 19,1 до 1,4%, ДМГ и изо- C_{9+} увеличивается от 0 до 15,8 и от 5,6 до 26,4% соответственно.

При увеличении объемной скорости подачи C_4 фракции в газообразном катализате в меньшей степени образуются C_1 - C_2 алканы, что свидетельствует об снижении направления крекинга по С—С связи, повышается доля этилена и пропилена. Суммарный выход олефинов достигает 30,5-54,0% при 500-550°C и $W=360\text{ч}^{-1}$. Повышение концентрации олефинов в конечных продуктах реакции свидетельствует о том, что малые времена контакта препятствуют протеканию димеризации и тримеризации олефинов с образованием более высокомолекулярных жидких углеводородов.

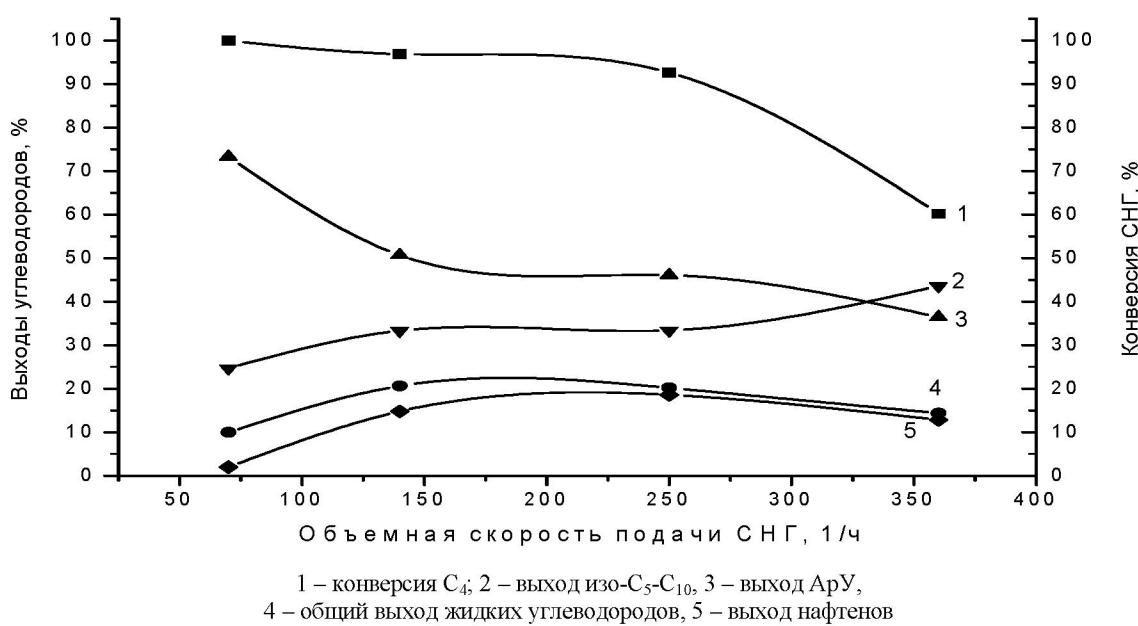


Рис. 2. Влияние объемной скорости подачи СНГ на выходы углеводородов на 1%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ (T=500°C)

При переработке С₄ фракции на 2%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ катализаторе образование жидких продуктов идет при низких объемных скоростях подачи сырья (таблица 2). При W=140 ч⁻¹ с ростом температуры от 450 до 600°C конверсия бутанов увеличивается от 78,8 до 99,3%. Общий выход жидких продуктов имеет экстремальный характер, максимальный выход (17,1%) достигается при 500-550°C. С ростом температуры направление образования АрУ увеличивается от 41,2 до 57%, а выход изоалканов снижается от 44,5 до 26,6%. Максимальный выход изоалканов (44,5%) получен при 450°C и характеризуется наличием более высокомолекулярных углеводородов, таких как ДМГ (16,2%) и изо-C₉₊ (23,6%). Максимальный выход ТМГ, равный 19,4%, зарегистрирован при 500°C.

Таблица 2. Переработка С₄ – фракции на 2%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃

T _{оп} , °C	500	550	450	500	550	600	450	500	550
W _{C4} , ч ⁻¹	70	70	140	140	140	140	250	250	250
K _{C4} , % мас	74,5	96,6	78,8	95,0	95,9	99,3	45,5	71,0	94,1
Выход жид. угл., % мас	23,9	17,0	9,2	17,1	17,0	11,1	8,4	12,8	12,1
Состав жидкого катализата, % мас									
Аромат.угл	29,2	47,6	41,2	53,4	49,4	57,0	45,2	39,3	43,4
Изоалканы	42,0	35,6	44,5	33,3	26,6	29,1	33,7	46,3	30,2
Нафтины	25,0	9,1	3,7	13,0	12,5	12,1	19,3	10,8	15,3
Олефины	3,7	7,4	10,6	0,3	10,5	1,8	1,3	3,4	10,4
Алканы	0,1	0,3	-	-	1,0	-	0,5	0,2	0,7
Состав ароматических углеводородов, % мас									
Бензол	13,5	28,3	2,6	23,3	18,9	18,8	11,6	17,7	27,5
Толуол	2,7	6,0	2,6	7,7	6,1	4,6	7,7	8,0	1,8
Этилбензол	2,1	1,4	26,2	11,6	10,6	6,4	18,9	2,0	9,1
Ксиолы	5,6	2,9	0,3	4,4	-	2,6	6,0	4,7	0,7
C ₈₊	5,3	9,0	9,5	6,4	13,8	24,6	1,0	6,9	4,2
Состав изоалканов, % мас									
ТМП	13,3	12,0	4,7	19,4	6,3	10,5	12,6	9,3	7,8
ДМГ	26,7	11,0	16,2	9,3	11,1	10,5	14,7	19,6	15,8
Изо-C ₉₊	2,0	12,6	23,6	4,6	9,2	8,1	6,4	17,4	6,6

При объемной скорости подачи сырья 250 ч⁻¹ с ростом температуры от 450 до 550°C конверсия бутанов повышается от 45,5 до 94,1%. Выход жидких продуктов уменьшается и максимуме

составляет 12,8% (500°C). Выход изоалканов изменяется экстремально, максимум приходится на 500°C (46,3%). Максимальный выход C₂-C₄-олефинов при 550°C и W=70, 140 ч⁻¹ равен 43-49%.

Из таблицы 3 видно, что конверсия бутанов и выход жидких углеводородов на 3%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ катализаторе ниже, чем на 2%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃. Максимальный выход жидкого катализата равен 19,0% (550°C, 70 ч⁻¹). При этом в катализате присутствуют 50,3% ароматических углеводородов, 16,4% нафтенов и 33,3% изоалканов. С ростом температуры от 500 до 600°C выход АрУ возрастает от 39,2 до 60,7%, а изоалканов снижается от 40,7 до 25,1%.

Таблица 3. Переработка C₄ – фракции на 3 %B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃

T _{оп} , °C	500	550	600	450	500	550	600	500
W _{C4} , ч ⁻¹	70	70	70	140	140	140	140	250
K _{C4} , %мас	83,6	96,6	100	65,6	77,2	93,8	98,3	64,7
Выход жд. угл, %мас	17,6	19,0	12,5	9,7	11,1	11,0	9,4	4,5
Состав жидкого катализата, % мас								
Аромат.угл	39,2	50,3	60,7	40,4	50,0	54,7	56,6	44,3
Изоалканы	40,7	33,3	25,1	47,9	35,2	30,0	23,0	34,0
Нафтены	13,5	16,4	8,6	10,8	13,9	15,3	20,2	20,7
Олефины	6,5	-	5,0	0,7	0,9	-	0,2	0,8
Алканы	0,1	-	0,6	0,2	-	-	-	0,2
Состав ароматических углеводородов, % мас								
Бензол	21,6	21,1	27,9	9,5	14,6	24,6	25,4	10,2
Толуол	3,9	16,2	14,3	4,4	6,3	10,0	6,1	6,0
Этилбензол	1,3	1,6	1,5	19,2	14,7	1,6	2,0	15,0
Ксиолы	3,8	1,2	2,6	-	4,8	2,8	4,1	2,0
C ₈₊	8,6	10,2	14,4	7,3	9,6	15,7	19,0	11,1
Состав изоалканов, % мас								
ТМП	8,9	2,0	4,5	28,0	6,4	14,7	1,5	20,5
ДМГ	15,6	10,2	8,3	0,1	7,7	9,7	7,4	3,6
Изо-C ₉₊	16,2	21,1	12,3	19,9	21,1	5,6	14,1	9,9

При W_{C4}=140 ч⁻¹ подобная зависимость конверсии и выхода жидких углеводородов от температуры сохраняется. Максимальный выход жидких продуктов равен 11,1% при 500°C. Изоалканы образуются при более низких температурах, при 450 °C их выход составляет 47,9%. В составе изоалканов в преобладающем количестве находятся ТМП (28,0%). Помимо жидких углеводородов, образуются олефины C₂ – C₄, их максимальный суммарный выход достигает 54,7-52,0 % при 550-600°C и W=140 ч⁻¹.

Удельная поверхность 1%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ катализатора составляет 271,5 м²/г. С увеличением содержания бора до 2-3 % поверхность снижается до 247,2 и 250 м²/г соответственно.

Проведено ЭПР-спектрометрическое исследование синтезированных катализаторов (таблица 4). Запись спектров одинаковых навесок образцов (50 мг) проводилась при одних и тех же параметрах настройки спектрометра. Все ЭПР-спектры имеют очень большую ширину ($\Delta H \approx 770$ гаусс) и g-фактор $\approx 1,97$. В спектрах катализаторов № 1, № 2, № 3 на фоне широкого сигнала наблюдается более узкий ($\Delta H \approx 60$ гаусс) сигнал с g-фактором, равным также 1,97. Узкий сигнал обусловлен ионами Cr⁵⁺ в матрице цеолита HZSM. Интенсивность узкого ЭПР-сигнала составляет 93 – 108 у.е. Широкий ЭПР сигнал относится к ионам Cr³⁺, обладающим высокоспиновым парамагнетизмом с набором узких линий поглощения, лежащих в разных полях. Интенсивность широкого ЭПР-сигнала в образцах № 1, № 2 одинаковы.

Таблица 4. Относительные интенсивности ЭПР – сигналов

№	Катализатор	Интенсивность широкого ЭПР-сигнала, у.е.	Интенс. узкого ЭПР-сигнала, у.е.
1	1%B-7%Cr/(HZSM-Al ₂ O ₃)	138	93
2	2%B-7%Cr/(HZSM-Al ₂ O ₃)	137	108
3	3%B-7%Cr/(HZSM-Al ₂ O ₃)	112	98

Природа активных центров на поверхности цеолитсодержащих катализаторов изучалась ИК-спектроскопией адсорбции тестовой молекулы аммиака. Исследование катализаторов проводили на спектрометре «Specord IR-75» в интервале частот 400-4000 см⁻¹.

При адсорбции аммиака при 250°C в ИК-спектре 1%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ катализатора наблюдаются в области низких частот полосы поглощения (п.п.) при 1420, 1500, 1630, 1700 см⁻¹ и в области высоких частот 3240, 3370 и 3480 см⁻¹. После вакуумирования полная десорбция аммиака не происходит, с малым смещением присутствуют п.п. при 1300, 1500 и 1600 см⁻¹.

В ИК-спектре 2%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ катализатора проявляются п.п. с максимумами при 1500, 1600, 1700, 3220, 3320 и 3400 см⁻¹. После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1450, 3330 и 3550 см⁻¹.

В спектре аммиака, адсорбированного на катализаторе 3%B-7%Cr/HZSM-Al₂O₃ при 250°C, фиксируются полосы поглощения с максимумами при 1300, 1500, 1620, 1700 и широкий набор п.п. в области высоких частот – 2870, 2950, 3220, 3360 и 3450 см⁻¹. После вакуумирования наблюдаются п.п. при 1400, 1600, 2870, 2930, 3500 см⁻¹.

Наблюдаемые п.п. при 1500, 1700 (1720), 3240 (3220), 3480 (3400-3460) см⁻¹ могут быть отнесены к бренстедовским кислотным центрам (БКЦ). П.п. при 1700 см⁻¹ свидетельствует об образовании ионов аммония (симметричное деформационное колебание). К ионам аммония относятся п.п. при 1500 см⁻¹, характеризующие ассимметричные колебания NH₄-группы. П.п. при 1300, 1600 (1630) и 3370 (3320-3360) см⁻¹ принадлежат колебаниям координационно-связанного аммиака (ЛКЦ). Появление п.п. в области 1200-1500 см⁻¹ характерны для валентных колебаний связей В–О. Полоса поглощения при 1300 см⁻¹ проявляется при более высокой концентрации бора (3%). Введение борной кислоты приводит к возрастанию льюисовской кислотности.

Разработанный катализатор обладает полифункциональными свойствами. На хромсодержащих центрах (Cr³⁺) при контакте алканов C₄ протекает дегидрирование с образованием олефинов C₂-C₄, которые в дальнейшем на близлежащих ЛК-центрах взаимодействуют друг с другом, образуя димеры и тримеры, т.е. углеводороды с высокой молекулярной массой. При достаточном времени контакта последние изомеризуются и циклизуются, особенно на В—ОН – центрах. О протекании этих реакций свидетельствует присутствие в продуктах изоалканов, нафтенов и АрУ. Введение бора снижает концентрацию и силу БК-центров, которые, в основном, участвуют в крекинге C₄ алканов по С—С связи с образованием метана, этана и пропана. Пропан в дальнейшем превращается в пропилен и этилен на Cr-центрах. В тех случаях, когда у Cr-центров отсутствуют близлежащие кислотные центры, олефины десорбируются и входят в состав газообразных продуктов реакции. Такой же эффект достигается при малых временах контакта.

Таким образом, на хромсодержащих промотированных катализаторах образуются в большей степени изоалканы при низких температурах 450-500°C (47,9-46,3%) и ароматические соединения при 550-600°C (58,3-62,3%). Помимо целевых жидких углеводородов, образуются олефины C₂ – C₄, их суммарный выход при 550-600°C достигает 54,7 %.

Кұбашева А.Ж., Туктін В.

C₄-ФРАКЦИЯСЫНЫҢ АЛЮМОХРОМДЫ ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА КОНВЕРСИЯЛАНУЫ

Бор промоторланған (1,2,3%) хромцеолитқұрамды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері изобутан-бутанды фракциясын өзгеріске ұшырату үрдісінде зерттелді. Температура 450–600°C-та C₅-C₁₀ изоалкандардың түзілуі 47%-ға дейін жетті, ал 550–600°C-та хош иісті қосылыстар 62%-ға тең болды.

Kubasheva A.Zh., Tuktyn B.

CONVERSION OF C₄ – FRACTION OVER ZEOLITE-CONTAINING CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS

The catalytic and physicochemical properties of chromium-zeolite-containing catalysts promoted by boron (1,2,3%) in the course of transformation of isobutane-butane are investigated. It has shown that at low temperatures 450-500°C the isoalkanes C₅-C₁₀ (to 47 %) are formed, at 550-600°C – aromatic compounds (62 %).