

УДК 66. 095. 217:665.725.

*Н.Ф. ТОКТАБАЕВА, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА, А.Ж. КУБАШЕВА,
Б.Т. ТУКТИН, Т.К. БЕКЕНОВ, Л.В. КОМАШКО*

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ РАЗНОГО СОСТАВА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Рассмотрено влияние состава реальной пропан-бутановой фракции на ее превращение на цеолитсодержащих катализаторах, промотированных наночастицами Zn, Cu, Fe. Показано, что наиболее активной системой при переработке пропан-бутанового сырья является медьсодержащий катализатор, при 100% конверсии выход ароматических углеводородов достигает 51,8% (580°C)

Возрастающий интерес к разработке способов более рационального использования легкого углеводородного сырья приводит к поиску и созданию нового поколения катализаторов производства ароматических углеводородов. Высокой активностью и селективностью обладают металлысодержащие пентасилы в ароматизации низших алканов.[1]. Эти катализаторы содержат сильные апротонные кислотные центры, ускоряющие стадию дегидрирования. Модифицирование пентасила с алюмосиликатным каркасом нанопорошками Zn и Pt приводит к повышению его активности и селективности образования ароматических углеводородов из низших алканов C₃-C₄.[2]. Разработке эффективных катализаторов превращения реального пропан-бутанового сырья разного состава в ароматические углеводороды посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращение пропан – бутановой фракции проводили в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора (2мл) при 0,1мПа, варьированием температуры реакции от 500 до 600°C и объемной скорости подачи сырья от 360 до 900ч⁻¹. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом на хроматографе “Crom-5” с колонкой из нержавеющей стали, заполненной γ-оксидом алюминия фирмы “Supelco”.

Для проведения исследований синтезирована серия катализаторов на основеnanoструктурного цеолита HZSM-5 (отношение Si/Al=30) с диаметром полости 4-6 нм. Катализаторы, промотированные металлами (Cu, Fe, Zn), готовили методом пропитки матрицы (50%HZSM

+45%Al₂O₃) водными растворами солей металлов с последующим формованием. Содержание металлов в составе катализаторов составляет 0,5-5% мас. Перед испытанием катализаторы прокаливали на воздухе при 550°C в течение двух часов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты превращения пропан-бутанового сырья с различным соотношением C₃/C₄ на 5%Fe-50%HZSM-45%Al₂O₃-катализаторе. Из таблицы 1 видно, что конверсия пропан-бутановой фракции независимо от состава повышается с увеличением температуры от 500 до 650°C. В процессе превращения образуются жидкие и газообразные продукты. В газообразном катализате присутствуют продукты крекинга (метан, этан), дегидрирования (водород, этилен, пропилен) и непрореагировавшее сырье. При переработке фракции, содержащей этана-3, пропана-40,6, бутанов-56,4%, степень конверсии растет от 69,9%(500°C) до 82,6% (650°C). В этих условиях выход ароматических углеводородов (AY) возрастает от 4,7 до 11,5%, селективность изменяется от 6,7 до 13,9%. В состав газообразных продуктов наряду с непрореагировавшим исходным сырьем входят C₁-C₄-алканы, C₂-C₄-олефины и водород.

При использовании сырья, обогащенного бутанами (Σ92,6%), конверсия в интервале температур 500-650°C значительно выше (82,0-96,0%), выход жидких продуктов колеблется в пределах 6,9-14,8%, тогда как степень образования газообразных продуктов снижается до 93,1-85,2%, в состав которых входит 40,0-18,0% метана и 13,2-11,2% этана.

Таблица 1. Превращение пропан-бутанового сырья на железосодержащем катализаторе

Катализатор	Состав сырья, % мас	Конверсия и выход продуктов, % мас	Температура, °C		
			500	600	650
5%Fe-50%HZSM-45%Al ₂ O ₃	Этан-3,0	Конверсия сырья	69,9	78,8	82,6
	Пропан-40,6	Газообразные	95,3	89,8	88,5
	И-бутан-18,9	Жидкие	4,7	10,2	11,5
	Бутан-37,5	Селективность по выходу АУ, %	6,7	13,0	13,9
	Пропан-7,4	Конверсия сырья	82,0	84,0	96,0
	И-бутан-20,1	Газообразные	93,1	88,6	85,2
	Бутан-72,5	Жидкие	6,9	11,4	14,8
		Селективность по выходу АУ, %	8,4	13,6	15,4
	Пропан-98,2	Конверсия сырья	80,0	88,0	92,0
	И-бутан-0,18	Газообразные	89,2	84,6	81,8
	Бутан-1,62	Жидкие	10,8	15,4	18,2
		Селективность по выходу АУ, %	13,5	17,5	19,8

При превращении пропан-бутановой фракции содержащей 98,2% пропана конверсия с ростом температуры растет от 80,0 до 92,0%, выход АУ увеличивается от 10,8(500°C) до 18,2 (650°C). Селективность по выходу АУ достигает 19,8%. Сравнение данных таблицы 1 показывает, что состав исходного сырья оказывает определенное влияние на степень конверсии и выход ароматических углеводородов.

Жидкий катализат состоит из ароматических углеводородов: бензола, толуола, о-и п-ксилолов и полициклических C₉₊ углеводородов, выход которых зависит от температуры и состава исходного сырья. С ростом содержания C₄-алканов в исходном сырье показатели степени конверсии при всех температурах возрастают на 12–16%, что связано с увеличением реакционноспособности молекул алканов от их молекулярной массы. Однако, при переработке сырья, содержащего в основном C₄, наблюдается возрастание глубокого крекинга с образованием C₁–C₂-алканов. Независимо от состава пропан-бутановой фракции с увеличением температуры выход АУ растет, а образование газообразных продуктов падает. Наиболее высокий выход АУ (18,2) достигается при переработке сырья, обогащенного пропаном (98,2%).

В таблице 2 приведены результаты, полученные при переработке пропан-бутановой фракции на цинксодержащем катализаторе. На 5%Zn-

50%HZSM-45%Al₂O₃-катализаторе конверсия сырья, приблизительно с равным содержанием C₃–C₄-алканов, при 500°C составляет 46,6%, а при 650°C увеличивается до 70,8 %, выход АУ при 650°C равен 34,3%, остальное C₁–C₂-алканы, C₂–C₄-олефины. Цинксодержащий катализатор проявляет более высокую активность в реакции дегидроциклизации по сравнению с 5%Fe-50%HZSM-45%Al₂O₃-системой: преобладает образование ароматических углеводородов. Выход АУ зависит от состава исходного сырья. Наиболее высокий выход ароматических углеводородов наблюдается при превращении пропана (98,2) и при 650°C составляет 39,5% при селективности 50,2%. Следует отметить, что в жидким катализате обнаружены бензол (30,1–34,3%), толуол(43,5-53,2%) и этилбензол (8,3–7,1%).

При переработке сырья, обогащенного бутанами, на цинксодержащем катализаторе степень конверсии имеет значение 48,8-77,7% (500-650°C), близкое к полученному при превращении пропана (51,2-78,7%). Выход АУ при 500°C ниже в 1,5 раза, но с ростом температуры увеличивается до 37,6% (650°C).

Таким образом, можно сделать заключение о том, что на Zn-содержащем катализаторе оптимальный выход ароматических углеводородов достигает 39,5% при конверсии(78,7%)сырья, обогащенного пропаном.

Таблица 2. Превращение пропан-бутановой фракции на цинксодержащем катализаторе

Катализатор	Состав сырья, % мас	Конверсия и выход продуктов, % мас	Температура реакции, °C		
			500	600	650
5%Zn-50%HZSM-45%Al ₂ O ₃	Этан-3,0 Пропан-40,6 И-бутан-18,9 Бутан-37,5	Конверсия	46,6	58,7	70,8
		Газообразные	88,2	71,4	65,7
		Жидкие	11,8	28,6	34,3
		Селективность по выходу АУ, %	25,3	48,7	48,4
	Пропан-7,4 И-бутан-20,1 Бутан-72,5	Конверсия	48,8	65,2	77,7
		Газообразные	87,2	70,4	62,4
		Жидкие	12,8	29,6	37,6
		Селективность по выходу АУ, %	26,2	45,4	48,4
	Пропан-98,2 И-бутан-0,18 Бутан-1,62	Конверсия	51,2	69,8	78,7
		Газообразные	81,6	66,1	60,5
		Жидкие	18,4	33,9	39,5
		Селективность по выходу АУ, %	35,9	48,6	50,2

Таблица 3. Превращение пропан-бутановой фракции, содержащей олефины*, на 5 % Cu - 50 % HZSM - 45 % Al₂O₃ – катализаторе

T _{оп} , °C	600	630	630	630	650	650
W _{снр} , ч ⁻¹	620	360	620	900	360	620
Конверсия, %	70,7	100	86,6	77,7	100	98,0
Σ выход АУ, %	15,8	23,7	20,4	11,3	13,8	16,5
Селективность по АУ, %	22,3	23,7	23,6	14,5	13,8	16,8
Состав жидкого катализата, % масс						
Бензол	22,0	29,5	23,0	24,8	32,0	27,9
Толуол	33,3	42,5	34,8	38,2	44,5	32,1
Этилбензол	20,7	13,8	15,2	15,0	7,5	8,5
Ксиол	5,5	2,5	3,0	3,5	1,5	1,8
C ₈₊	5,9	3,2	5,4	3,5	1,5	4,2
Нафталины	12,6	8,5	18,6	15,0	13,0	25,5
Состав газообразного катализата, % мас						
Водород	2,2	2,1	2,0	1,6	2,1	1,4
Метан	19,3	30,2	21,9	16,6	31,8	25,8
Этан	16,7	52,0	35,2	15,2	51,8	46,1
Этилен	12,5	15,7	17,7	21,2	14,3	19,9
Пропан	19,5	сл	13,4	20,7	сл	2,0
Пропилен	16,5	сл	9,8	20,2	сл	4,8
Бутаны	9,8	-	-	1,6	-	-
C ₄ -олефины	3,5	-	-	2,9	-	-

*пропан-17,8 пропилен-9,8 изобутан-19,2, бутан-28,6 изобутилен-18,4
бутилен-6,2

Ранее было показано, что очистка от сероводорода и сероорганических соединений более эффективно протекает на медьсодержащем цеолитном катализаторе [3]. Переработка пропан-бутановой фракции, обогащенной олефинами, проведена на Cu-системе, результаты испытаний представлены в таблице 3. Как видно из таблицы 3, степень конверсии на 5%Cu-50%HZSM-45%Al₂O₃-катализаторе при 600°C (W=620 ч⁻¹) составляет 70,7%, выход АУ- углеводородов – 15,8%. В катализате содержатся бензол (22,0%), толуол (33,3%), этилбензол (20,7%), ксиолы (5,5%), углеводороды C₈₊ (5,9%) и нафталиновые соединения (12,6%).

При 630°C проведено исследование влияния скорости подачи сырья (W=360-900 ч⁻¹) на степень конверсии. Показано, что в этих условиях конверсия снижается от 100% (W=360 ч⁻¹) до 86,6% (W=620 ч⁻¹) и 77,7% (W=900 ч⁻¹), т.е. степень превращения исходного сырья падает с уменьшением времени контакта алканов с катализатором (таблица 3). В этих условиях выход ароматических углеводородов снижается от 23,7 до 11,3 %. Во всех случаях в составе АУ превалируют толуол (42,5 – 38,2 %) и бензол (29,5 – 24,8

%). С ростом объемной скорости подачи пропан-бутановой фракции (360-900 ч⁻¹) в катализате снижается доля продуктов крекинга : метан от 30,2 до 16,6 %, этан от 52,0 до 15,2 % и увеличивается содержание олефинов (этилен от 15,7 до 21,2 %, пропилен от 0 до 20,2 %).

С увеличением температуры реакции от 630 до 650°C конверсия исходного сырья достигает 100 - 98 % (W=360 - 620 ч⁻¹), но суммарный выход ароматических углеводородов падает до 13,8 – 16,5 %, содержание этилбензола уменьшается от 20,7 до 8,5%, но увеличиваются нафталиновые углеводороды (12,6 > 18,6 > 25,5 %). В газообразном катализате содержатся продукты крекинга (19,3 - 25,8 % метана и 16,7 - 46,1 % этана) и дегидрирования (12,5 - 19,9 % этилена и 16,5 - 9,8 % пропилена). Необходимо отметить, что значительная часть олефинов C₃–C₄, обнаруженная в исходном сырье, подвергается превращению при низких скоростях подачи (360 ч⁻¹) и высокой температуре с образованием этилена (12,5-21,2) в результате реакции диспропорционирования.

Снижение содержания добавки меди до 0,5% в катализате положительно влияет на степень конверсии сырья (таблица 4). Превращение про-

Таблица 4. Превращение пропан-бутановой фракции на 0,5 % Cu - 50 % HZSM – 49,5 % Al₂O₃ – катализаторе

T _{опыта} , °C W _{сырья} , ч ⁻¹	530	550	580	600	630	580
	620	620	620	620	620	900
Конверсия, % мас	60,9	95,8	100	100	100	100
Σ выход АУ, % мас	35,4	44,5	51,8	23,7	18,6	30,0
Селективность по АУ, % мас	58,1	46,5	51,8	23,7	18,6	30,0
Состав жидкого катализата, % мас						
Бензол	22,6	24,8	26,6	24,4	28,6	27,0
Толуол	39,1	38,8	41,9	35,7	35,0	42,2
Этилбензол	19,8	18,8	17,0	14,8	11,4	17,4
Ксиолы	6,9	5,2	4,8	2,9	2,0	5,4
C ₈₊ - углевод.	5,9	5,8	3,1	2,1	1,0	3,0
Нафталины	5,7	6,6	6,6	20,1	22,0	5,0
Состав газообразного катализата, % мас						
Водород	0,5	0,7	0,8	0,8	1,2	0,9
Метан	6,2	20,2	12,7	15,1	14,0	15,0
Этан	11,6	21,8	39,4	41,4	26,0	39,3
Этилен	6,2	8,5	14,5	15,2	29,7	18,4
Пропан	46,1	36,4	26,8	17,3	11,7	18,6
Пропилен	7,9	8,1	5,8	10,2	17,4	7,8
H- и изо-бутаны	18,7	4,3	-	-	-	-
C ₄ – олефины	2,8	-	-	-	-	-

пан-бутановой фракции увеличивается от 60,9 до 100% при повышении температуры реакции с 530 до 630°C ($W=620\text{ч}^{-1}$). На 0,5%Cu-50%HZSM-49,5% Al_2O_3 - катализаторе выход ароматических углеводородов в интервале температур 530-580°C увеличивается от 35,4 до 51,8%. При повышении температуры до 600-630°C выход АУ снижается до 23,7-18,6%, в этих условиях обнаружено значительно высокое образование нафталиновых углеводородов (20,1-22,0%), что можно рассматривать как вторичный процесс димеризации ароматических углеводородов (таблица 4).

Снижение концентрации промотирующей добавки меди до 0,5% (таблица 5) позволяет снизить оптимальную температуру процесса (от 630 до 580°C) и увеличить общий выход ароматических продуктов до 51,8 %. В мягких условиях существенно уменьшается коксообразование. Преимущество медьсодержащих катализаторов проявляется в высокой степени очистки пропан-бутановой фракции от меркаптанов (95,8 - 100 %) и сероводорода (92 %) [3].

Синтезированные катализаторы исследовались при помощи просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125К методом одноступенчатых реплик с экстракцией с применением микродифракции.

На рисунке 1 приведены электронномикроскопические снимки 0,5 % Cu – 50 % HZSM – 49,5

% Al_2O_3 и 5 % Cu – 50 % HZSM – 45 % Al_2O_3 катализаторов. ЭМ-исследование 5%Cu- HZSM катализатора показало наличие обширных скоплений частиц, размеры которых варьируют от 4-5 до 10-15 нм. Частицы в таких скоплениях плотно покрывают значительные участки матрицы (рисунок 1а). Микродифракционная картина может быть отнесена к смеси Cu_2O (JCPDS, 35-1091) и CuAl_2O_4 (JCPDS, 33-448).

На рисунке 1б показаны частицы размером 10 нм. Микродифракционная картина может быть отнесена к Cu_2O в модификации Cuprite (JCPDS, 5-667).

Электронномикроскопически показано, что при малых концентрациях меди (0,5 %) в катализаторе размер частиц изменяется от 5-6 до 10 нм (рисунок 2). Микродифракционная картина может быть отнесена к Cu_4O_3 (JCPDS, 33-480).

Исследование, проведенное с помощью электронной микроскопии и микродифракции электронов, подтверждает наноразмерность промотированных металлами цеолитсодержащих катализаторов. Исходя из электронномикроскопических данных, можно полагать, что в синтезированных катализаторах размерность частиц металлов зависит от центра их локализации в матрице.

В полостях ($D=5\text{-}6\text{нм}$) цеолита образуются частицы металлов с $D=4\text{-}5\text{ нм}$, их размерность определяется диаметром полости. Наряду с этим, металлы локализуются в устьях полости

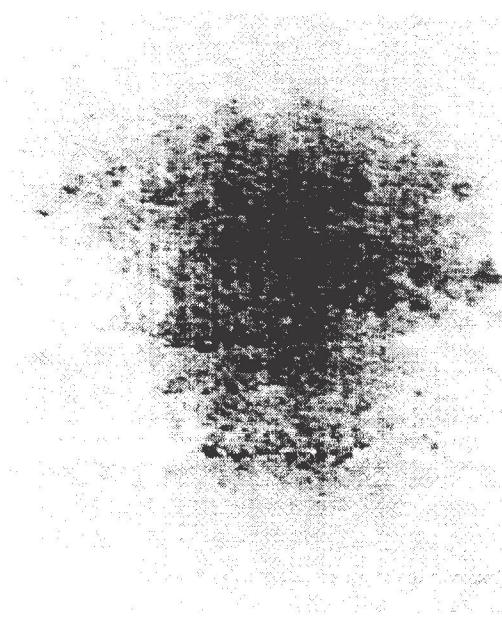


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки 0,5 % Cu – 50 % HZSM – 49,5 % Al₂O₃ катализатора (увеличение 80 000)

(пор) и на гладкой кристаллической поверхности цеолита и оксида алюминия. В этих случаях размер частиц металлов составляют $m \leq 10-15$ нм, как было обнаружено ЭМ. Образование ароматических углеводородов протекает стадийно:

1) Дегидрирование C₃-C₄-алканов протекает до полуgidрированных поверхностных форм и олефинов;

2) Димеризация и тримеризация этих активных состояний;

3) Дегидроциклизация с образованием ароматических углеводородов.

Реакция превращения пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды идет при адсорбции алканов на сложных активных центрах, включающих частицы металла, локализованные вблизи кислотных Al-O-Si и OH-групп.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и испытаны в реакции превращения пропан-бутановой фракции цеолитсодержащие катализаторы, промотированные наночастицами металлов (Zn, Cu, Fe).

2. Показано, что наиболее активной системой при переработке пропан-бутановой фракции является медьсодержащий катализатор, где выход ароматических углеводородов достигает 51,8 % (580°C) при 100 % конверсии исходного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос. хим. ж., 2008, т. LII, №4, с. 15-21

2. Восьмериков А.В., Ермаков А.Е., Восьмерикова Л.Н., Федущак 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

3. Токтабаева Н.Ф., Кубашева А.Ж., Туктун Б.Т., Бекенов Т.К., Закумбаева Г.Д. Мембранные катализаторы для очистки от серы и переработки пропан-бутановой фракции // Известия НАН РК, сер. хим., 2008, №5, с. 9-12

Резюме

Реалды пропан-бутан фракциясы құрамының олардың Zn, Cu, Fe нанобөлшектерімен промоторланған цеолитқұрамды катализаторларда өзгеріске үшірауына есепті қарастырылды. Пропан-бутанды шикізатты өндөу кезінде мыскұрамды катализатор белсенді жүйе болып саналады, яғни 100% конверсия кезінде хош иісті көмірсүттердің шығымы 51,8%-ға (580°C) жетті.

Summary

The influence of composition of the real propane-butane on conversion over zeolite containing catalysts promoted by nanosizes of Zn, Cu, Fe has been studied. It has been shown that Cu-containing catalyst is very active for conversion of propane-butane. The yield of aromatic hydrocarbons attain 51,8%(580°C) when the conversion of propane-butane is 100%.

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

Поступила 22.05.09