

УДК 541.128/183

КОНВЕРСИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ C₃-C₄ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ СОСТАВА МО-Р-СО

¹Ерофеев В.И., ¹Хасанов В.В., ²Вайсбеккер М.С., ²Егорова Л.А.

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск;

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск,

e-mail: erofeevvi@mail.ru

Исследованы физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов типа ZSM-5, модифицированных 0,5–2 мас. % гетерополисоединениями состава Мо-Р-Со, в процессе конверсии пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в ароматические углеводороды. Установлено, что наибольшей активностью обладает цеолитный катализатор, модифицированный 0,5 % гетерополисоединения Мо-Р-Со, на котором выход жидких углеводородов составил 52,6% при 600 °С, объемной скорости подачи сырья 240 ч⁻¹ и степени превращения пропан-бутановой фракции 93,8%. Среди жидких продуктов конверсии пропан-бутановой фракции наибольший выход наблюдается для толуола 43,2% при 600 °С на катализаторе 2% гетерополисоединения (Мо-Р-Со)/98% Н-ЦКЕ-СФ. Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-СФ 0,5–2% ГПС (Мо-Р-Со) приводит к снижению содержания метана и этана среди газообразных продуктов и повышению содержания толуола среди жидких продуктов.

Ключевые слова: высококремнеземный цеолит, ZSM-5, гетерополисоединение Мо-Р-Со, модифицирование, попутный нефтяной газ, алканы C₃-C₄, конверсия, арены

CONVERSION OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS C₃-C₄ ON ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED WITH HETEROPOLYCOMPOUNDS OF MO-P-CO

¹Erofeev V.I., ¹Khasanov V.V., ²Vaysbekker M.S., ²Egorova L.A.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk;

²National Research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: erofeevvi@mail.ru

The physico-chemical and catalytic properties of the zeolite catalyst ZSM-5 type, modified 0,5–2 wt. % Mo composition heteropoly Mo-P-Co, during the conversion of propane-butane fraction associated gas into aromatic hydrocarbons. It was established that the most active catalyst has a zeolite modified heteropoly 0,5% Mo-P-Co, where the yield of liquid hydrocarbons was 52,6% at 600 °C, feed space velocity of 240 h⁻¹, and the conversion rate of propane-butane fraction 93,8%. Among liquid products conversion of propane-butane fraction highest yield observed for toluene was 43,2% at 600 °C over a catalyst 2% heteropoly (Mo-P-Co) / 98% H-ZCE-SF. Modification of zeolite H-ZCE-SF 0,5–2% heteropoly (Mo-Co-P) leads to a reduction in methane and ethane, and gaseous products including raising toluene content among liquid products.

Keywords: high-silica zeolite, ZSM-5, heteropolycompound Mo-P-Co, modification, associated petroleum gas, C₃-C₄ alkanes, conversion, arenas

В последние годы в связи с расширением углеводородных ресурсов в мире проводятся интенсивные работы по переработке легкого углеводородного сырья: природных и попутных нефтяных газов, газовых конденсатов и альтернативных источников нефтяного сырья: угля, синтез-газа, метанола и биоспиртов в низшие олефины, ароматические углеводороды и моторные топлива [4–6]. Одним из перспективных является процесс утилизации и переработки попутных нефтяных газов C₃-C₄ (пропан-бутановой фракции) в низшие олефины и ароматические углеводороды C₆-C₁₀ на микропористых цеолитсодержащих катализаторах типа MFI (ZSM-5), которые проявляют высокую активность и селективность во многих реакциях дегидрирования, изомеризации, крекинга, дегидроциклизации и ароматизации различных классов углеводородов [7–9].

Целью настоящей работы является изучение влияния модифицирования цеолитов типа ZSM-5 1–3 мас. % гетерополисоединением молибдофосфата кобальта на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа C₃-C₄ в ароматические углеводороды.

Материалы и методы исследования

Микропористые высококремнеземные цеолиты получали гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей с использованием органической структурообразующей добавки спиртовой фракции (отход производства капролактама) в автоклавах из нержавеющей стали при 170–175 °С в течение 4–5 сут (ЦКЕ-СФ) [3]. Затем синтезированные порошки цеолитов отделяли от маточного раствора фильтрованием, многократно промывали водой, сушили при 110 °С и про-

каливали при 600 °С в течение 6 ч. В активную форму Н-ЦКЕ-СФ цеолиты переводили с помощью двух кратной обработки 1 М водным раствором NH_4NO_3 при 90 °С и непрерывном перемешивании с помощью механической мешалки в течение 2 ч, с последующим высушиванием и прокаливанием при 600 °С в течение 6 ч (содержание Na_2O в декационированных цеолитах составляло менее 0,01 %).

Физико-химические свойства полученных цеолитов изучали с помощью рентгенофазового анализа (рентгеновская установка ДРОН-3, Мо-анод, Ni-фильтр) и ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Nicolet 5700). На рентгенограммах полученных цеолитов наблюдаются линии с межплоскостными расстояниями (d , Å): 11,05; 10,00; 4,29; 4,07; 3,87; 3,83; 3,73; 3,66; 3,45; которые характерны для цеолита типа ZSM-5. В ИК-спектрах синтезированных цеолитов имеются интенсивные полосы поглощения при 451, 541, 784 и 900–1300 cm^{-1} . Полоса поглощения при 541 cm^{-1} соответствует 5-членным кольцам в каркасе цеолитов и характерна для цеолитов типа ZSM-5. Таким образом, все полученные образцы цеолитов по данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии относятся к микропористым цеолитам типа ZSM-5 [1].

Модифицирование полученного цеолита Н-ЦКЕ-СФ гетерополисоединением Мо в количестве 0,5–2,0 мас. % проводили методом пропитки по влагоемкости цеолита. Гранулы цеолита Н-ЦКЕ-СФ (размер гранул 2×3 мм) пропитывали разбавленным солянокислым раствором, в котором растворены 0,5–2,0 мас. % гетерополисоединения (ГПС) кристаллогидрата молибдофосфата кобальта $[\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\times 14\text{H}_2\text{O}]$ (0,5–2,0 % ГПС (Мо-Р-Со)/98–99,5 % Н-ЦКЕ-СФ, по влагоемкости цеолита. После этого полученные катализаторы (0,5–2,0 % ГПС (Мо-Р-Со)/99,5–98,0 % Н-ЦКЕ-СФ сушили при 110 °С 4 ч и затем прокаливали при 600–650 °С в течение 6 ч.

Конверсию пропан-бутановой фракции состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; н-бутан – 12,4 мас. % проводили на цеолитсодержащих катализаторах на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора (6 cm^3) в интервале температур 550–600 °С, объемной скорости подачи сырья 240 ч^{-1} , атмосферном давлении и длительности опыта при каждой определенной температуре реакции 2 ч. Анализ исходной пропан-бутановой фракции (ПБФ) и продуктов реакции ПБФ проводили газохроматографическим методом с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл

5000М». Анализ газообразных углеводородов проводили на набивной колонке из кварцевого стекла (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5 % NaOH на Al_2O_3 (фракция 0,25–0,50 мм) на детекторе по теплопроводности, газ-носитель – гелий. Анализ жидких продуктов конверсии ПБФ проводили на капиллярной колонке из кварцевого стекла (30 м×0,25 мм×0,25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZB-1 на пламенно-ионизационном детекторе. Количественный анализ газообразных и жидких углеводородов проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с помощью программы обработки результатов «Хроматэк-Аналитик» [2, 10]. Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляла $\pm 2,5\%$.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования каталитической активности цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-СФ, модифицированных 0,5–2 % ГПС (Мо-Р-Со), представлены в таблице.

Исследования процесса конверсии ПБФ на исходном цеолите Н-ЦКЕ-СФ с силикатным модулем 50 показали, что с ростом температуры процесса с 550 до 600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч^{-1} выход жидких продуктов увеличивается с 46,2 до 50,3 % за счет повышения степени превращения ПБФ с 90,0 до 94,6 % (таблица). Выход газообразных продуктов с ростом температуры реакции конверсии ПБФ падает с 53,8 до 49,7 %, основными продуктами среди газообразных углеводородов являются метан и этан, суммарное содержание которых составляет 55–57 %. Также с ростом температуры реакции конверсии ПБФ среди газообразных продуктов увеличивается выход низших олефинов: этилена и пропилена, суммарное содержание олефинов увеличивается с 9,8 до 16,1 %. Основными продуктами среди жидких углеводородов являются ароматические углеводороды: бензол, толуол и ксилолы, содержание бензола с ростом температуры конверсии ПБФ увеличивается с 13,5 до 16,4 %.

Основным продуктом среди ароматических углеводородов является толуол, выход которого с ростом температуры конверсии ПБФ повышается с 36,9 до 39,8 % (таблица). Важно отметить, что суммарное содержание нафталиновых производных с ростом температуры конверсии ПБФ падает с 16,0 до 13,6 %.

Влияние температуры процесса на состав продуктов (мас. %) конверсии попутных нефтяных газов C_3 - C_4 на цеолитных катализаторах Н-ЦКЕ-СФ, модифицированных ГПС (Мо-Р-Со), при объемной скорости подачи сырья 240 ч^{-1}

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ			0,5% ГПС / 99,5% Н-ЦКЕ-СФ			1% ГПС / 99% Н-ЦКЕ-СФ			2% ГПС / 98% Н-ЦКЕ-СФ		
	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Конверсия, %	90,0	92,8	94,6	87,4	90,7	92,8	85,9	89,7	91,7	80,7	86,7	90,7
Выход газовой фазы, %	53,8	51,2	49,7	53,6	50,3	47,4	56,3	53,8	50,5	58,0	54,2	51,7
Выход жидкой фазы, %	46,2	48,8	50,3	46,4	49,7	52,6	43,7	46,2	49,5	42,0	45,8	48,3
Состав газовой фазы, %												
Метан	39,9	41,1	41,0	34,9	37,5	36,8	33,1	36,2	35,9	28,5	33,0	34,1
Этан	17,8	15,9	14,1	16,2	15,1	12,9	15,3	14,4	12,6	13,8	13,3	11,5
Этилен	5,3	7,3	9,8	5,6	7,8	10,4	5,7	8,0	10,7	6,8	9,2	11,9
Пропан	18,1	13,7	11,1	23,1	18,1	15,0	24,4	18,9	16,2	32,3	24,1	17,7
Пропилен	4,5	5,4	6,3	5,1	6,2	7,2	5,3	6,4	7,5	6,7	7,8	8,6
Изобутан	0,5	0,3	0,2	0,8	0,5	0,3	0,8	0,5	0,4	1,2	0,7	0,4
Бутан	0,4	0,3	0,1	0,6	0,4	0,2	0,7	0,4	0,2	0,9	0,5	0,2
Состав жидкой фазы, %												
Бензол	13,5	14,5	16,4	13,7	15,5	16,5	11,5	13,3	14,9	11,5	14,0	16,2
Толуол	36,9	37,6	39,8	38,5	39,9	39,4	37,6	39,3	39,5	40,5	41,6	43,2
Этилбензол	2,4	2,3	2,2	2,5	2,3	2,2	2,6	2,5	2,4	2,8	2,6	2,7
m-ксилол	11,3	10,8	10,5	12,2	11,3	10,2	13,0	12,2	10,9	14,7	12,5	11,2
p-ксилол	5,1	4,8	4,7	5,3	5,2	4,7	5,9	5,6	5,0	6,8	6,0	5,5
o-ксилол	5,3	5,1	5,0	5,6	5,3	4,8	6,0	5,7	5,1	6,5	5,6	5,1
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,3	1,2	1,0	1,5	1,3	1,1	1,7	1,3	1,2
Нафталин	8,5	7,8	7,7	6,5	6,4	6,2	6,4	6,4	6,4	4,1	4,1	5,0
β -метилнафталин	5,4	4,7	4,2	4,4	4,0	4,3	4,6	4,1	4,3	2,7	2,4	2,6
α -метилнафталин	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	1,7	1,7	1,6	1,7	0,8	1,0	0,9

Модифицирование Н-ЦКЕ-СФ 0,5% ГПС (Мо-Р-Со) приводит с ростом температуры конверсии ПБФ с 550 до 600 °С к увеличению содержания жидких продуктов с 46,4 до 52,6% по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-СФ (таблица). Содержание бензола с ростом температуры конверсии ПБФ повышается с 13,7 при 550 °С до 16,5% при 600 °С, а суммарное содержание нафталиновых производных с ростом температуры конверсии ПБФ падает с 12,5 до 11,2%. Выход жидких продуктов с ростом температуры конверсии ПБФ с 550 до 600 °С при объемной скорости 240 ч^{-1} изменяется от 43,7 до 49,5%.

Дальнейшее повышение содержания ГПС до 2% ГПС (Мо-Р-Со) в катализаторе приводит к тому, что с ростом температуры конверсии ПБФ повышается выход жидких продуктов с 42,0 до 48,3%, но меньше, чем на исходном Н-ЦКЕ-СФ. Содержание бензола среди жидких продуктов с ростом температуры конверсии ПБФ снижается незначительно по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-СФ, а содержание толуола с ростом

температуры конверсии ПБФ повышается с 40,5 при 550 °С до 43,2% при 600 °С, что выше по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-СФ (39,8% при 600 °С). Важно отметить, что суммарное содержание нафталиновых производных с ростом температуры конверсии ПБФ значительно падает до 7,5–8,5% при 575–600 °С [11, 12]. Также среди газообразных продуктов значительно возрастает суммарное содержание олефинов до 20,5% при 600 °С по сравнению 16,1% при 600 °С на исходном Н-ЦКЕ-СФ (таблица).

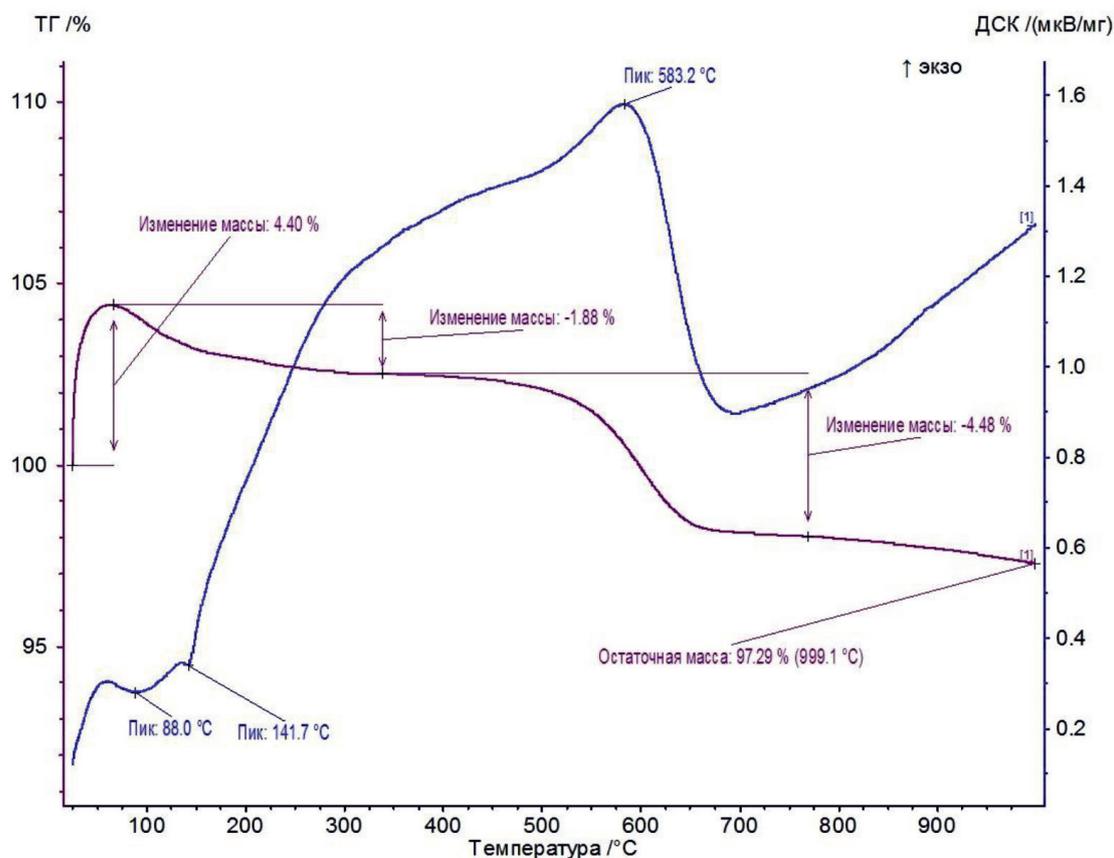
Закоксованность цеолитных катализаторов, модифицированных гетерополисидами молибдофосфата кобальта, изучали с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА-анализ) с использованием синхронного термоанализатора STA-449C Jupiter в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин. Термический анализ закоксованных цеолитов Н-ЦКЕ-СФ, 0,5–2% ГПС (Мо-Р-Со), показал, что в атмосфере воздуха процесс окислительной деструкции можно условно разделить на 3 температурные зоны. В области 50–150 °С с темпера-

турой максимума около 100 °С (1-я зона) происходит, по-видимому, потеря адсорбированных воды и углеводородов (продуктов) конверсии ПБФ (рисунок).

Для всех исследованных образцов цеолитных катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями молибдофосфата кобальта, массовая доля воды и углеводородов составляет 2–5% и практически не зависит от количества введенного в цеолит гетерополисоединения. Ход кривых ДТА свидетельствует о том, что с повышением температуры начинаются процессы окислительной деструкции с выделением тепла. Уменьшение массы и наблюдаемый экзотермический эффект в интервале 200–500 °С (2-я зона) дают основание предполагать начало процессов окисления углеродной компоненты в закоксованных катализаторах. По-видимому, выгорает так называемый «аморфный» кокс, расположенный преимущественно на поверхности цеолитного катализатора, и масса его составляет 1–3%. В области температур

500–700 °С (3-я зона) значительно увеличивается количество выделяемого тепла и потеря массы составляет 4–5%. Форма ДТА-кривых типична для всех закоксованных цеолитных катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями молибдофосфата кобальта. В этой 3-й высокотемпературной зоне, очевидно, выгорает углерод, находящийся преимущественно в порах цеолитов.

Трудность выгорания этого так называемого «плотного» кокса обусловлена, по-видимому, не только его нахождением в более узких порах цеолита, но и более высокой степенью поликонденсации коксовых отложений («плотного» кокса). На приведенной термограмме закоксованного образца цеолитного катализатора 0,5% ГПС (Мо-Р-Со)/99,5% Н-ЦКЕ-СФ наблюдаются три зоны выгорания коксовых отложений: 1-я зона (50–150 °С, потеря массы составляет 4,4%), 2-я зона (200–500 °С, потеря массы – 1,88%) и 3-я зона (500–700 °С, потеря массы – 4,48%).



Термограмма закоксованного образца катализатора 0,5% ГПС (Мо-Р-Со)/99,5% Н-ЦКЕ-СФ

Таким образом, основными реакциями конверсии пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями молибдофосфата кобальта, являются реакции дегидрирования низших алканов, дегидроциклизации и крекинга алканов с образованием метана, этана и олефинов С₂-С₃ [13–15]. Введение в цеолит Н-ЦКЕ-СФ 0,5–2% ГПС (Мо-Р-Со) приводит к снижению содержания метана и этана среди газообразных продуктов и повышению содержания толуола среди жидких продуктов.

Выводы

Наибольшей активностью из исследуемых цеолитных катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями молибдофосфата кобальта, обладает катализатор 0,5% ГПС (Мо-Р-Со)/99,5% Н-ЦКЕ-СФ, на котором выход жидких углеводородов составил 52,6% при 600 °С, объемной скорости подачи сырья 240 ч⁻¹ и степень превращения ПБФ 93,8%. Среди жидких продуктов конверсии ПБФ наибольший выход наблюдается для толуола 43,2% при 600 °С на образце 2% ГПС (Мо-Р-Со)/98% Н-ЦКЕ-СФ. Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-СФ 0,5–2% ГПС (Мо-Р-Со) приводит к снижению содержания метана и этана среди газообразных продуктов и повышению содержания толуола среди жидких продуктов.

Основными реакциями конверсии пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями молибдофосфата кобальта, являются реакции дегидрирования низших алканов, дегидроциклизации и крекинга алканов с образованием метана, этана и олефинов С₂-С₃.

Список литературы

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
2. Медведев Ю.В. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе / Ю.В. Медведев, В.Г. Иванов, Н.И. Серета, Ю.И. Полягалов, В.И. Ерофеев, С.Д. Коровин, М.В. Ерофеев, Э.А. Соснин, А.И. Сулов, В.Ф. Тарасенко, В.А. Истомин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3–4. – С. 83–87.
3. Патент РФ № 2006112169/15, 12.04.2006. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения // Патент России № 2313486. Оpubл.: 27.12.2007.
4. Asachenko E.V. Specifics of the deactivation of acid and zinc-containing propane aromatization catalysts. / E.V. Asachenko, O.V. Rodina, V.V. Ordomskii, Yu.V. Gurev, I.I. Ivanova. // Petroleum Chemistry. – 2008. – V. 48. – № 2. – P. 100–104.
5. Bai L.Y. Influence of Calcium Addition on Catalytic Properties of PtSn/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation. / L.Y. Bai, Y.M. Zhou, Y.W. Zhang, H. Liu, M.H. Tang // Catal. Lett. – 2009. – V. 129. – P. 449–456.
6. Bhan A., Delgass W.N. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – V. 50. – № 1. – P. 19–151.
7. Caeiro G. Activation of C₂-C₄ alkanes over acid bifunctional zeolite catalysts. / G. Caeiro, R.H. Carvalho, X. Wang, X. Wang, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, M. Guisnet, F.R. Ribeiro. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – V. 255. – № 1–2. – P. 131–158.
8. 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. – V. 37. – № 1–2. – P. 1–8.
9. Choudhary V.R., Panjala D., Banerjee S. Aromatization of propene and n-butene over H-gallosilicic acid (ZSM-5 type) zeolite. // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – № 1–2. – P. 243–251.
10. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86, № 7. – P. 979–985.
11. Gabrienko A.A. Propane aromatization on Zn-modified zeolite BEA studied by solid – state NMR in situ / A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, A.G. Stepanov, D. Freude // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – № 29. – P. 12681–12688.
12. Tretyakov V.F. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol / V.F. Tretyakov, A.S. Lermontov, Yu.I. Makarfi, M.S. Yakimova, N.A. Frantsuzova, L.M. Koval, V.I. Erofeev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – № 6. – P. 409–414.
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. – V. 111. – № 6. – P. 2643–2655.
14. Rodrigues V.D.O. Mechanistic studies through H-D exchange reactions: Propane aromatization in HZSM5 catalysts. / V.D.O. Rodrigues, F.J. Jr. Vasconcellos, A.C. Faro Junior // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 344. – P. 252–262.
15. 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. – V. 435–436. – P. 68–77.