

PACS numbers: 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.20.Ka, 82.30.Vy, 82.33.Jx, 82.65.+r, 82.75.Qt

Активность цеолитных катализаторов, содержащих нанопорошки Zr и Mo, в процессе превращения газообразных углеводородов

Л. Н. Восмери́кова, В. С. Седой*, А. В. Восмери́ков

*Институт химии нефти СО РАН,
просп. Академический, 3,
634021 Томск, Россия*

**Институт сильноточной электроники СО РАН,
просп. Академический, 4,
634055 Томск, Россия*

Изучены процессы превращения пропан-бутановой фракции и природного газа в ароматические углеводороды на галло- и алюмосиликатах, модифицированных электровзрывными нанопорошками Zr и Mo. Наиболее эффективными катализаторами ароматизации низкомолекулярных парафинов являются галлоалюмосиликат, содержащий 1,0% Zr, и алюмосиликат с добавкой 4,0% Mo и 0,5% Zr. Селективность образования на них ароматических углеводородов в зависимости от состава исходного газообразного сырья составляет 60–80% при температуре реакции 550–750°C и объемной скорости 200–1000 ч⁻¹.

Вивчено процеси перетворення пропан-бутанової фракції й природного газу в ароматичні вуглеводні на гало- і алюмосилікатах, модифікованих електровибуховими нанопорошками Zr і Mo. Найбільш ефективними катализаторами ароматизації низькомолекулярних парафін є галоалюмосилікат, що містить 1,0% Zr, та алюмосилікат з домішкою 4,0% Mo і 0,5% Zr. Селективність утворення на них ароматичних вуглеводнів в залежності від складу вихідної газоподібної сировини становить 60–80% за температури реакції 550–750°C і об'ємної швидкості 200–1000 год⁻¹.

The conversion of propane-butane fraction and natural gas into aromatic hydrocarbons using the galloalumosilicates modified with electroexplosive nanopowders is studied. The galloalumosilicate with Zr content of 1.0% and galloalumosilicate with both Mo addition of 4.0% and Zr addition of 0.5% are the most effective catalysts to aromatize low-molecular paraffins. Depending on the composition of initial gaseous raw material, the selectivity of aromatic hydrocarbons formation over them is 60–80% at the reaction temperature of 550–750°C and volumetric rate of 200–1000 h⁻¹.

Ключевые слова: нанопорошки металлов, цеолит, конверсия, селективность.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Очень важная и широкая область успешного применения наноразмерных порошков металлов — катализ химических реакций [1]. Это связано с тем, что частицы нанометрового диапазона отличаются от массивных тел существенно возрастающим вкладом поверхностных состояний. В то же время в последние годы все более широкое применение в процессах нефтепереработки и нефтехимии находят катализаторы, приготовленные на основе цеолитов семейства пентасила, что обусловлено сочетанием в них уникальных молекулярно-ситовых и физико-химических свойств [2, 3]. Повысить эффективность каталитического действия цеолитов в реакциях превращения углеводородов можно путем модифицирования металлами переходной группы, промотирующий эффект которых усиливается при использовании материалов, имеющих размеры частиц всего несколько десятков нанометров [4, 5].

В связи с этим целью данной работы являлось изучение процессов превращения пропан-бутановой фракции (ПБФ) и природного газа в присутствии цеолитов, содержащих различное количество наноразмерных порошков (НРП) циркония и молибдена, а также установление влияния способа введения циркония на ароматизирующую активность цеолитсодержащего катализатора.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных цеолитов использовали: галлоалюмосиликат (ГАС) с мольным отношением $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3) = 60$, содержащий 2,2% масс. оксида галлия, для процесса превращения пропан-бутановой фракции; алюмосиликат (АС) с силикатным модулем 40 для процесса конверсии природного газа. Наноразмерные порошки циркония и молибдена получали распылением металлической проволоки электроимпульсами большой мощности. Модифицирование галлоалюмосиликата осуществляли непосредственно в камере электрического взрыва (ЭВ) путем нанесения на его поверхность образующихся при электрическом взрыве частиц Zr. Приготовление Zr–Mo-содержащих цеолитов проводили путем механического смешения в вибрационной мельнице КМ-1 на воздухе в течение 2 ч порошка высококремнеземного цеолита и нанопорошков молибдена и циркония.

Исследования по превращению пропан-бутановой фракции (состав, масс. %: этан — 2,2, пропан — 73,7, бутаны — 24,1) в ароматические углеводороды проводили на установке проточного типа с объемом реактора 5 см³ при атмосферном давлении, температуре реакции 350–600°C и объемной скорости подачи сырья 100–500 ч⁻¹. Перед испытаниями модифицированные образцы ГАС обрабатывали воздухом при 300°C в течение 2 ч и при 520°C в течение 3 ч, а затем восстанавливали в токе водорода при 520°C в течение 2 ч, объемная скорость подачи воздуха и водорода 1 л/ч. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом.

Конверсию природного газа (состав, масс. %: метан — 81,6, этан — 6,5, пропан — 7,4, бутаны — 4,0, пентаны — 0,5) проводили на установке проточного типа с кварцевым реактором объемом 1 см³ при атмосферном давлении, температуре реакции 600–750°C и объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹. Для оценки каталитической активности образцов в процессе превращения пропан-бутановой фракции и природного газа определяли степень превращения компонентов исходного газа, а также рассчитывали выход газообразных и жидких продуктов реакции и селективность образования ароматических углеводородов.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования влияния способа введения нанопорошка Zr на каталитическую активность галлоалюмосиликата в процессе конверсии ПБФ представлены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что добавка нанопорошка Zr к галлоалюмосиликату приводит к увеличению общей активности катализатора (оцениваемой по степени превращения исходной газообразной смеси) и повышению селективности образования ароматических углеводородов. Максимальное количество ароматических углеводородов образуется на катализаторе, содержащем 1,0% циркония. Селективность образования ароматических углеводородов на образце 1,0% Zr/ГАС достигает 62,9% при температуре реакции 550°C и объемной скорости подачи исходного сырья 300 ч⁻¹, что на 5,3% больше, чем на исходном ГАС. При повышении объемной скорости подачи сырья до 500 ч⁻¹ селективность образования ароматических углеводородов на образце 1,0% Zr/ГАС увеличивается еще на 1,2%. Нанесение на цеолит в камере ЭВ 2,0% циркония приводит к небольшому уменьшению количества образующихся на приготовленном катализаторе ароматических углеводородов и к увеличению селективности образования алканов C₁–C₂ и алкенов C₂–C₃ по сравнению с образцом 1,0% Zr/ГАС. В то же время по ароматизирующей активности образец 2,0% Zr/ГАС также превосходит исходный галлоалюмосиликат (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Состав продуктов превращения пропан-бутановой фракции на галлоалюмосиликате, модифицированном нанопорошком циркония.

W , ч^{-1}	$T_{\text{реакции}}$, $^{\circ}\text{C}$	X , %	S_1 , %	S_2 , %	S_3 , %	S_4 , %	Y_{Ap} , %
ГАС							
100	450	47	5,6	62,0	2,9	29,5	13,9
100	500	84	7,3	53,5	2,4	36,8	30,9
100	550	98	7,7	43,4	1,2	47,7	46,7
200	550	99	8,7	34,1	2,0	55,2	54,6
300	550	95	8,9	31,0	2,5	57,6	54,7
500	550	91	9,0	28,2	4,0	58,8	53,5
1,0% Zr/ГАС (нанесение в камере ЭВ)							
100	450	63	5,6	57,4	2,7	34,3	21,6
100	500	89	6,4	44,0	1,3	48,3	43,0
100	550	98	8,9	30,3	1,0	59,8	58,6
200	550	98	9,0	28,7	1,6	60,7	59,5
300	550	97	9,1	25,8	2,2	62,9	61,0
500	550	95	9,2	23,7	3,0	64,1	60,9
2,0% Zr/ГАС (нанесение в камере ЭВ)							
100	450	53	5,2	59,9	2,9	32,0	17,0
100	500	87	6,5	46,5	2,1	44,9	39,1
100	550	98	6,8	36,7	1,1	55,4	54,3
200	550	97	8,7	32,4	2,1	56,8	55,1
300	550	96	8,8	29,1	2,6	59,5	57,1
500	550	92	9,0	25,8	3,8	61,4	56,5
1,0% Zr/ГАС-25% ПБ (нанесение в камере ЭВ)							
100	450	61	5,4	63,0	4,2	33,4	20,4
100	500	86	6,3	55,4	3,3	45,5	39,1
100	550	97	8,6	39,7	1,7	56,0	54,3
200	550	97	8,8	29,8	2,5	59,0	57,2
300	550	96	8,9	25,3	3,5	60,3	57,9
500	550	93	9,0	20,2	4,2	61,3	57,0

Примечание: W — объемная скорость; X — конверсия исходного сырья; S_1 , S_2 , S_3 и S_4 — селективность образования водорода, алканов C_1 – C_2 , алкенов C_2 – C_4 и ароматических углеводородов соответственно; Y_{Ap} — выход ароматических углеводородов.

Таким образом, введение в состав галлоалюмосиликата нанопорошка циркония приводит к увеличению селективности образования ароматических углеводородов. Однако, полученные катализаторы, несмотря на их высокую активность и селективность, не могут использоваться в промышленных установках, так как характеристики образцов не отвечают требованиям по прочности на раскалывание и истирание. Для повышения механической прочности, снижения степени истирания и уноса в ходе реакции мелких частиц катализатора к галлоалюмосиликату добавляли 25% связующего вещества — псевдобемита (ПБ). Затем полученный катализатор помещали в камеру ЭВ и модифицировали цирконием из расчета его содержания в каталитической системе — 1,0% масс. Результаты каталитических испытаний образца 1,0% Zr/ГАС-25% ПБ в процессе ароматизации смеси алканов C₂–C₄ представлены в табл. 1. Видно, что полученный катализатор проявляет высокую активность и селективность в данном процессе. Несмотря на то, что селективность образования на нем ароматических углеводородов несколько снизилась по сравнению с образцом 1,0% Zr/ГАС, не содержащим связующего вещества, она остается высокой и при температуре 550°C и объемной скорости 300–500 ч⁻¹ превышает 60%.

Сравнительные характеристики каталитической активности галлоалюмосиликатов, модифицированных НРП циркония, в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции приведены на рис. 1. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что наиболее эффективным катализатором данного процесса является галлоалюмосиликат, на который в камере электрического взрыва нанесен 1,0% циркония. Селективность образования на нем

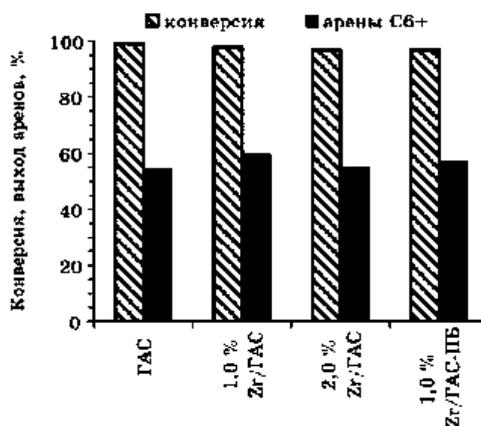


Рис. 1. Конверсия пропан-бутановой фракции и выход ароматических углеводородов на Zr-содержащих галлоалюмосиликатах ($T_{\text{реакции}} = 550^{\circ}\text{C}$, $W = 200 \text{ ч}^{-1}$).

ароматических углеводородов при температуре реакции 550°C и объемной скорости $200\text{--}500\text{ ч}^{-1}$ составляет более 60%. Катализатор 1,0% Zr/ГАС-25% ПБ незначительно уступает по каталитической активности образцу 1,0% Zr/ГАС, существенно превосходя его по механической прочности, что имеет большое значение для промышленной эксплуатации катализаторов.

В настоящее время в мире ведутся широкие исследования по изучению физико-химических и каталитических свойств Мо-содержащих цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды [6–8]. В то же время известно, что добавка катионов некоторых металлов к цеолиту типа ZSM-5 приводит к существенному повышению его активности в процессе дегидроциклоолигомеризации фракции легких насыщенных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_5$ [9–11]. Поэтому представляло несомненный интерес проследить влияние совместного действия нанопорошков молибдена и циркония на каталитические свойства цеолита с силикатным модулем 40 в процессе конверсии компонентов природного газа.

В таблице 2 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на цеолите с модулем 40, содержащем 4,0% НПП Мо и различное количество Zr. Образец, модифицированный нанопорошком Мо, проявляет высокую каталитическую активность в реакции конверсии природного газа в ароматические углеводороды. С ростом температуры процесса на катализаторе 4,0% Мо/ZSM-5 конверсия природного газа и выход ароматических углеводородов повышаются и достигают при температуре 750°C соответственно 38,3% и 30,9%. В составе жидких продуктов повышается доля бензола, толуола и нафталина.

В газообразных продуктах с повышением температуры реакции увеличивается концентрация водорода и уменьшается количество алканов и алкенов (табл. 2). Селективность образования ароматических углеводородов на катализаторе 4,0% Мо/ZSM-5 в интервале температур $600\text{--}750^{\circ}\text{C}$ изменяется от 40,5 до 80,6%.

На рисунке 2 показано влияние содержания НПП циркония в катализаторе 4,0% Мо/ZSM-5 на конверсию природного газа и выход жидких продуктов его превращения при температуре реакции 750°C и объемной скорости подачи сырья 1000 ч^{-1} . Видно, что при введении всего 0,25% циркония в катализатор 4,0% Мо/ZSM-5 наблюдается уже некоторое повышение конверсии природного газа и выхода ароматических углеводородов. При этом селективность образования ароматических углеводородов остается практически неизменной и составляет более 80% (табл. 2). Увеличение содержания НПП циркония в цеолите до 0,5% приводит к дальнейшему повышению общей и ароматизирующей активности катализатора в процессе конверсии природного газа. При температуре реакции 750°C и объемной скорости подачи природного газа 1000 ч^{-1} конверсия и выход ароматических углеводородов на образце 4,0% Мо–0,5% Zr/ZSM-5 достигают

ТАБЛИЦА 2. Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на цеолитах, модифицированных нанопоршками Mo и Zr ($W = 1000 \text{ ч}^{-1}$).

T, °C	X _{газ} , %	Продукты реакции, мас. %										Y _{Ap} , %	S _{Ap} , %		
		H ₂	алканы		алкены						C ₁₀ H ₈				
			4,0% Mo/ZSM-5 (мех. смешение)												
600	11,5	0,45	93,31	1,58	1,55	—						3,07	4,7	40,5	
650	19,4	2,95	80,63	1,41	4,73	0,05						9,88	14,9	77,1	
700	24,5	3,97	75,48	1,03	6,37	0,10						12,71	19,4	79,2	
750	38,3	6,68	61,67	0,73	11,45	0,11						18,97	30,9	80,6	
						4,0% Mo-0,25% Zr/ZSM-5 (мех. смешение)									
600	11,5	0,79	91,52	1,81	1,68	0,01						4,11	5,9	51,1	
650	22,0	3,49	77,98	1,22	4,84	0,06						11,73	17,0	77,3	
700	27,4	4,52	72,64	1,27	6,71	0,10						13,93	21,2	77,3	
750	39,1	6,81	60,90	0,78	12,44	0,11						18,35	31,5	80,5	
						4,0% Mo-0,5% Zr/ZSM-5 (мех. смешение)									
600	11,5	0,87	91,29	1,38	1,89	0,01						4,47	6,5	56,2	
650	23,1	3,70	76,94	1,22	4,59	0,05						13,07	18,0	78,2	
700	28,6	4,72	71,37	1,26	10,55	0,08						11,62	22,5	78,6	
750	42,2	7,41	57,85	0,92	12,23	0,12						19,98	33,4	79,2	
						4,0% Mo-1,0% Zr/ZSM-5 (мех. смешение)									
600	11,6	0,57	92,83	1,21	2,13	0,02						3,21	5,4	46,6	
650	18,9	2,86	81,12	1,07	5,34	0,09						9,26	14,8	78,6	
700	26,4	4,27	73,65	1,10	11,17	0,12						9,48	20,9	79,3	
750	37,0	6,37	62,98	1,06	13,34	0,16						15,71	29,5	79,8	

 Примечание: T — температура реакции; X — конверсия; Y_{Ap} — выход ароматических углеводородов; S_{Ap} — селективность образования ароматических углеводородов.

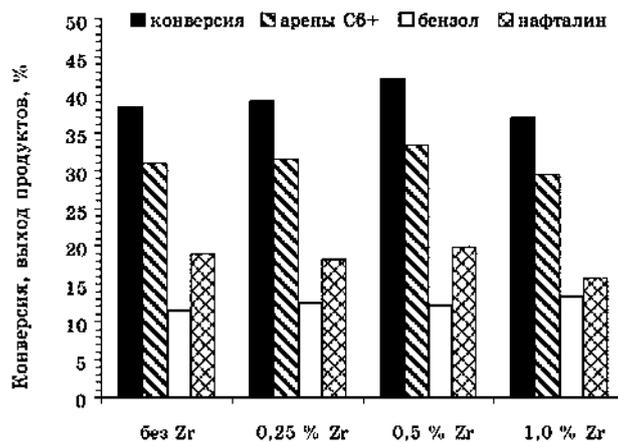


Рис. 2. Конверсия природного газа и выход ароматических углеводородов на катализаторе 4,0% Mo/ZSM-5, содержащем различное количество НПП Zr ($T_{\text{реакции}} = 750^{\circ}\text{C}$, $W = 1000 \text{ ч}^{-1}$).

42,2 и 33,4% соответственно, при этом селективность их образования составляет $\sim 80\%$. Основными жидкими продуктами, образующимися при превращении природного газа на данном катализаторе, являются бензол и нафталин, суммарный выход которых составляет 32,2% или более 96% от всех жидких продуктов. При повышении содержания НПП циркония в образце 4,0% Mo/ZSM-5 до 1,0% наблюдается снижение, как степени превращения природного газа, так и выхода ароматических углеводородов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что наиболее высокой активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из природного газа обладает катализатор, содержащий в своем составе 4,0% НПП Mo и 0,5% НПП Zr. Исходя из состава полученных на различных каталитических системах продуктов и зависимости их выхода и селективности образования от условий проведения процесса, можно предположить следующую схему превращения низших алканов $\text{C}_1\text{--C}_5$ на полифункциональном катализаторе 4,0% Mo–0,5% Zr/ZSM-5: на активных центрах, содержащих частицы Mo, происходит активация молекул метана и разрыв связи C–H; на центрах, содержащих Zr, протекает дегидрирование присутствующих в природном газе предельных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_5$, а также образующихся промежуточных продуктов; на кислотных центрах самого цеолита идет олигомеризация и циклизация интермедиатов с образованием ароматических соединений. Вероятно, именно такое сочетание свойств цеолита и вводимых в него металлов в виде наноразмерных порошков позволяет получить наиболее эффективный катализатор, что может, в конечном итоге, привести в ближайшей

перспективе к решению актуальной проблемы рационального использования природного газа как дешевого и доступного сырья для получения ценных химических продуктов.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке гранта ИНТАС № 06-10000-13-8949.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько, *Успехи химии*, **70**, № 2: 167 (2002).
2. Я. И. Исаков, *Нефтехимия*, **38**, № 6: 404 (1998).
3. В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, *Химическая промышленность*, **3**: 59 (1996).
4. Л. Н. Восмери́кова, Л. М. Величкина, Л. Л. Коробицына и др., *Журнал прикладной химии*, **73**, вып. 9: 1477 (2000).
5. А. В. Восмери́ков, А. Е. Ермаков, Л. Н. Восмери́кова и др., *Кинетика и катализ*, **45**, № 2: 232 (2004).
6. Ma Ding, Shu Yuqing, Han Xiuwen et al., *J. of Catalysis*, **189**: 314 (2000).
7. Ma Ding, Shu Yuqing, Han Xiuwen et al., *J. Phys. Chem. B*, **105**: 1786 (2001).
8. В. И. Зайковский, А. В. Восмери́ков, В. Ф. Ануфриенко и др., *Кинетика и катализ*, **47**, № 3: 396 (2006).
9. Х. М. Миначев, А. А. Дергачев, *Известия РАН. Серия хим.*, **6**: 1071 (1998).
10. А. В. Восмери́ков, *Нефтегазовые технологии*, **4**: 31 (2000).
11. Б. И. Кутепов, *Ароматизация углеводородов на пентасилсодержащих катализаторах* (Москва: Химия: 2000).