

КАТАЛИЗАТОРЫ АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ

Бубнов С. А., магистрант гр. ХОм-171, 2 курс
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева
г. Кемерово

В настоящее время крупнотоннажные производства ароматических углеводородов существенно влияют на состояние и экономическую эффективность нефтехимии в стране. Связано это со значительным использованием бензола в качестве основного продукта в нефтепереработке. Также нестабильность цен на нефть очень пагубно сказывается на производстве ароматических углеводородов.

В ближайшем будущем одним из главных источников сырья для производства органических соединений может стать природный газ, разведанные запасы которого в мире оцениваются в 144,1 трлн. м³ и в России в 47,5 трлн. м³[1]. Природный газ более чем на 90% состоит из метана, который характеризуется высокой инертностью, следовательно, прямое превращение метана в жидкие углеводороды ограничено. Практически все существующие в промышленности пути конверсии природного газа в химические продукты основаны на сложных и капиталоемких процессах. Следовательно, себестоимость получаемых продуктов гораздо выше, чем нефтяных аналогов. В одну стадию осуществить химическое превращение компонентов природного и попутного газов в жидкие органические соединения невозможно без применения бифункциональных катализаторов. Основным компонентом которых является цеолит семейства пентасил, модифицированный небольшим количеством металлов, обладающих повышенной дегидрирующей способностью. Так же благодаря цеолитным катализаторам не требуется очистка сырья от влаги и серосодержащих соединений.

Для ароматизации низших алканов используют цеолитные катализаторы структурного типа пентасил модифицированные различными металлами, так же применяют металлические катализаторы нанесенные на носители разных типов (например, оксид алюминия). Для модификации цеолитных катализаторов используют такие металлы, как Zn, Sn, Pb, Mo, Ga, Pt.

Кроме того, существуют данные о применении цеолита типа ЦВМ модифицированного нанопорошками циркония и молибдена в процессе ароматизации природного газа [2]. В качестве исходного сырья используют природный газ, содержащий (мас.%) метан – 84,1; этан – 4,5; пропан – 6,7; бутаны – 4,2; пентаны – 0,5. Конверсию природного газа в ароматические углеводороды проводили в кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 600-750 °C и объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹.

Исследования показали, что при температуре 700-750 °C конверсия природного газа и выход ароматических углеводородов составляют соответственно 32.7-41.0 мас.% и 27.3-33.5 мас.% при селективности 81-83%.

Наиболее высокой активностью и селективностью обладает цеолитный катализатор, содержащий нанопорошки циркония и молибдена в количестве 1.5 и 6.0 мас.%. Увеличение содержания циркония более 2.0 мас.% значительно снижает степень превращения природного газа и выход ароматических углеводородов.

В работе [1] был рассмотрен пентасил модифицированный молибденом. В качестве исходного сырья использовался природный газ состава: метан – 80,5, этан – 6,8, пропан – 7,9, бутаны – 4,8 % мас. При температуре реакции 750 °С и объемной скорости подачи метана 500 ч⁻¹ на данном катализаторе достигаются максимальные значения конверсии и выхода бензола, которая составляет 4,8%. Содержание нафталина в жидких продуктах превышает количество бензола и составляет 6,5%.

Максимальная конверсия метана и наибольшее количество ароматических углеводородов получены на цеолите, содержащем 4% молибдена. Дальнейшее увеличение доли молибдена в цеолите более 6% привело к полному исчезновению каталитической активности. Увеличение объёмной скорости подачи метана приводит только к снижению выхода ароматических углеводородов.

Авторы работы [3] предлагают модифицировать Zn-содержащий пентасил добавками олова и свинца.

В данной работе получены результаты исследования возможности снижения выхода метана и нафтеновых углеводородов при ароматизации сжиженных углеводородных газов путем модифицирования Zn-содержащего пентасила. Авторы использовали пентасил семейства H-ZSM-5 с содержанием цинка 5 % масс. Сырьем являлась смесь пропана и бутанов топливная зимняя (состав, % об.: метан – 1,5, этан – 3,8, пропан – 67,7, и-бутан – 10,7, н-бутан – 16,3). Модифицировали данный пентасил добавками свинца и олова. Цеолит пропитывали водными растворами нитрата цинка и хлоридами свинца или олова, затем катализатор сушили при 120–150 °С и прокаливали в токе воздуха при 550 °С. Опыты проводились при атмосферном давлении в стеклянном реакторе. Их длительность составляла 2 часа при 600 °С и скорости подачи сырья 300 ч⁻¹. Жидкими продуктами ароматизации являются бензол и толуол. Главным эффектом модифицирования пентасила оловом и свинцом является значительное снижение выхода нафтеновых углеводородов. Наиболее эффективен Pb-содержащий катализатор. При модифицировании пентасила данными металлами содержание нафтеновых углеводородов уменьшилось в три раза.

В табл. приведены сравнительные характеристики рассмотренных выше катализаторов. Для процессов ароматизации с целью получения бензола наибольшее значение имеют катализаторы, которые обеспечивают не только высокий выход бензола, но и незначительное образование нафталина. Наиболее эффективным (согласно табл.) является цеолит типа ЦВМ модифицированный молибденом и цинком (Mo, Zn/ЦВМ).

Таблица
Характеристики рассматриваемых катализаторов.

Показатель	Mo, Zn/ЦВМ	Mo/ AC-40	Zn/ ZSM-5
Тип носителя	Цеолит	Цеолит	Цеолит
Конверсия предельных углеводородов, %	32-41	16.1	78.5
Выход бензола, %	14.8	7	-
Селективность образования ароматических углеводородов, %	81-83	80	59.4
Выход нафталина, %	17.7	5	2.4
Выход ароматических углеводородов, %	27-33	12.9	46.6
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1000	500	300
Температура процесса, °C	700-750	750	600

Список литературы:

1. Восмериков, А. В. Превращение газообразных углеводородов в ароматические соединения на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах.: автореф. дис. ... д-ра химических наук. Институт химии нефти СО РАН, Томск, 2009, 316 с.
2. Ганбарова, Е. А. Превращение природного газа на высококремнеземном цеолите типа цвм, модифицированном нанопорошками циркония и молибдена / Kimya problemləri // Е. А. Ганбарова, Т.А. Алиев, 2015, № 4, 388-398 с.
3. Лапидус А. Л. Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле / Газохимия // А. Л. Лапидус, А. М. Козлов, 2008, 16-18 с.