

УДК 665.6-403.3,544.478-03

КРЕКИНГ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5

© 2017 г. Е. О. Алтынкович*, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин,
Т. И. Гуляева, В. П. Талзи

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

**E-mail: aneevgen@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.06.2016 г.

Исследовано влияние температуры (530–590°C), массовой скорости подачи сырья (2.5–7.0 ч⁻¹), модуля цеолита ZSM-5 (30, 55, 80, 300) на крекинг бутан-бутиленовой фракции с содержанием бутиленов 85 мас. %. Проведено модифицирование цеолита HZSM-5 фосфором. Изучено влияние модифицирования на активность катализатора в реакциях крекинга. Выход этилена и пропилена достигал 38.4 мас. % при степени превращения бутиленов – 81.5%. Отношение этилена к пропилену составило 0.55.

Ключевые слова: крекинг ББФ, ZSM-5, этилен, пропилен, бутилены

DOI: 10.7868/S0028242117010038

Быстрорастущий спрос на этилен и пропилен вызван высокими темпами роста потребления полимеров на их основе. Однако, традиционные процессы производства олефинов C₂–C₃ не могут обеспечить этот растущий спрос [1]. По данным “International plastic guide” на 2015 г. мировой спрос на низшие олефины составил 66.6 млн т., что на 4.60 млн т. больше, чем в 2014 г. В России в 2014 г. это значение составило 2.8 млн т. [2, 3].

Основной способ получения этилена и пропилена в нефтехимии – пиролиз, который проводится при температурах 780–900°C, коротком времени контакта и в присутствии водяного пара. Главные недостатки этого процесса – низкая эффективность из-за большого потребления энергии, а также накопление сажи в змеевиках печей, что приводит к сокращению межрегенерационного пробега и увеличению стоимости конечного продукта [4]. К тому же большинство установок пиролиза базируется на этановом питании, которое дает низкий выход пропилена [5]. В глубоком каталитическом крекинге вакуумного газойля, основной задачей которого является получение олефинов C₃–C₄ и высокооктанового бензина, выход низших олефинов C₂–C₃ не превышает 20% [6, 7].

Альтернативным способом получения пропилена может служить дегидрирование пропана. Основные недостатки процесса – высокие температуры осуществления реакции, приводящие к быстрой дезактивации катализатора и его закоксуыванию, что также делают процесс энергетически неэффективным, поскольку реакция дегидри-

рования является эндотермической и требует большого количества тепла [8]. Использование окислительного дегидрирования позволило бы решить проблему коксообразования, но оно характеризуется низкой селективностью по пропилену (до 60%) и низкой степенью превращения (до 20% за проход), что ограничивает его применение [9, 10]. Метатезис олефинов также не нашел широкого распространения, поскольку эта технология использует этилен и/или бутилены высокой чистоты, что не позволяет перерабатывать низкосортное сырье. Кроме того, катализаторы метатезиса не лишены недостатков: молибденовый катализатор чувствителен к действию каталитических ядов, алюмо-рениевые – дорогие, кремне-вольфрамовые требуют относительно высоких температур [1, 11].

Одно из перспективных направлений – недавно появившаяся технология каталитического крекинга алкенов C₄₊ в этилен и пропилен на цеолитных катализаторах, сырьем в которой могут служить бутан-бутиленовая фракция (ББФ), побочные продукты парового крекинга, низкачественные продукты глубокого каталитического крекинга (алканы C_{3–6}), а также легкий бензин. Особенно эта технология актуальна в случае избытка ББФ [1]. Процесс осуществляется в интервале 550–650°C. Выход низших олефинов достигает 60% при конверсии сырья более 99%, а получившиеся жидкие продукты содержат более 50% ароматических углеводородов [12, 13].

Таблица 1. Состав бутан-бутиленовой фракции

Компонент	Содержание, мас. %
Пропан	0.2
Пропилен	1.0
<i>изо</i> -Бутан	3.3
<i>n</i> -Бутан	10.9
Бутен-1	24.6
<i>транс</i> -Бутен-2	31.4
<i>изо</i> -Бутен	7.5
<i>цис</i> -Бутен-2	20.6
C ₄₊	0.5

Узкие поры цеолита ZSM-5 обеспечивают протекание реакций крекинга легких углеводородных молекул с образованием непредельных соединений C₂, C₃. В тоже время они создают стерические ограничения для протекания бимолекулярных реакций переноса водорода и олигомеризации, что привело бы соответственно к образованию насыщенных соединений C₂–C₄ и димерных продуктов.

Модифицирование фосфором повышает стабильность катализатора, уменьшает число кислотных центров за счет dealюминирования, а также увеличивает селективность к образованию низших олефинов [16, 17].

Цель работы: исследование каталитического крекинга бутан-бутиленовой фракции на цеолит-содержащих катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве базового компонента катализатора использовались цеолиты типа ZSM-5 фирмы “Zeolyst International” без дополнительной обработки. Катализатор состоял из активного компонента (цеолита) и матрицы. В состав матрицы входили бентонитовая глина и оксид алюминия. Массовое соотношение цеолита, оксида алюминия и глины в катализаторе составляет 2 : 1 : 1 соответственно. Основной компонент глины – монтмориллонит, обладающий выраженными связующими свойствами, что позволяет стабилизировать цеолит типа ZSM-5 [18] и тем выгодно отличает наш катализатор.

Получение цеолита типа P-ZSM-5 осуществляли путем пропитки цеолита HZSM-5 раствором (NH₄)₂HPO₄. Затем пропитанный цеолит отделяли от маточного раствора, сушили сутки на воздухе при комнатной температуре, затем при 100°C в течение 10 ч, прокаливали при 600°C в течение 5 ч. Содержание фосфора в цеолите определяли путем разложения образцов в минеральных кислотах с последующим анализом методом атомно-

эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Varian 710-ES (Австралия).

Из компонентов катализатора и воды получали суспензию, гомогенизировали ее. Отфильтровывали смесь вакуум-фильтром от воды. Получившуюся пасту формовали при помощи экструдера. Далее катализатор сушили сначала на воздухе, затем при 100°C, прокаливали при 600°C.

Параметры пористой структуры катализаторов исследовали на приборе ASAP-2020 фирмы (Micromeritics). Координационное состояние алюминия и фосфора в катализаторах и цеолитах исследовали методом MAS ЯМР на ядрах ²⁷Al и ³¹P на приборе Advance 400 (Bruker).

Эксперименты по изучению каталитических свойств цеолитов проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора. В качестве сырья (табл. 1) использовали бутан-бутиленовую фракцию, содержащую около 85% бутенов.

Катализатор в количестве 3 г загружали в реактор. Эксперимент проводили в течение 5 ч. Массовую скорость подачи сырья (WHSV) варьировали в интервале 2.5–7.0 ч⁻¹.

Анализ газообразных продуктов осуществляли на хроматографе “ГХ-1000” с капиллярной колонкой (SiO₂, 30 м × 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов. Для определения состава жидких продуктов применяли хроматограф “Кристаллюкс 4000М”, оборудованный капиллярной колонкой (ZB-5, 60 м × 0.32 мм × 1.00 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – гелий.

Содержание кокса на катализаторе определяли по убыли массы при прокаливании образца катализатора до 550 °С.

Конверсию сырья рассчитывали по формуле: $X = (1 - a_1)/a_2$, где X – конверсия бутиленов, a_1 – масса бутиленов в сырье, a_2 – масса бутиленов в продуктах.

Выход газообразных продуктов определяли как отношение массовых расходов продукта к сырью, а селективность отношением выхода продукта к конверсии сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры. Исследование влияния температуры на выход низших олефинов было проведено на катализаторе HZSM-5 в интервале температур 530–590°C.

С увеличением температуры наблюдался рост выхода этилена с 5.0 до 9.2% (рис. 1а), что объясняется более глубоким протеканием последовательных реакций крекинга. Также с повышении-

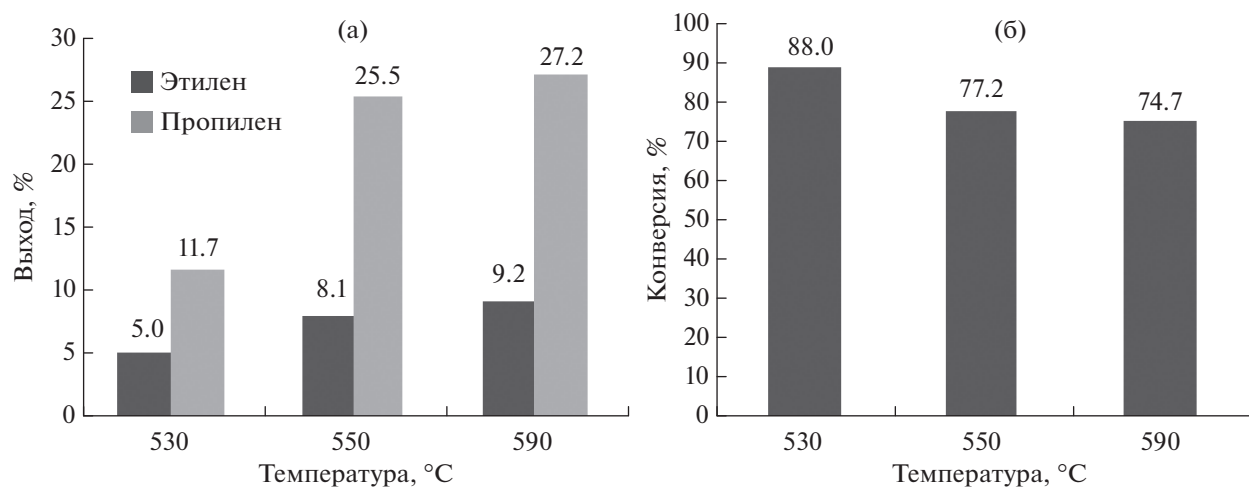


Рис. 1. Влияние температуры на: (а) выходы этилена и пропилена; (б) конверсию бутиленов $WHSV = 2.5 \text{ ч}^{-1}$.

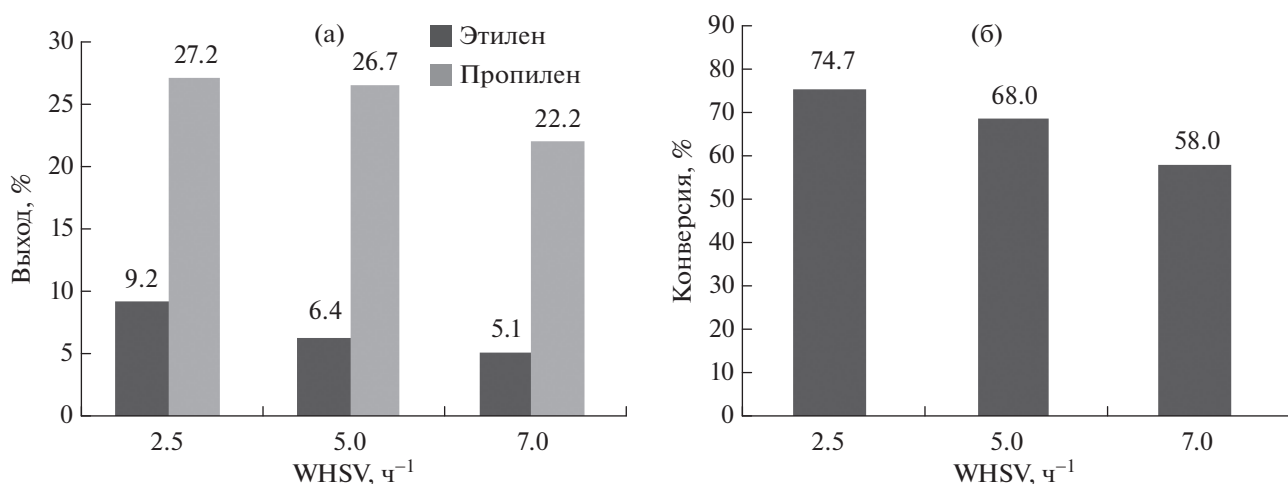


Рис. 2. Влияние весовой скорости подачи сырья на: (а) выходы этилена и пропилена; (б) конверсии бутиленов. ($T = 590 \text{ °C}$).

ем температуры увеличивался выход пропилена; его максимальное значение – 27.2% при температуре 590 °C. Зависимость равновесного выхода пропилена проходит через максимум при 550–600 °C [14, 15], поэтому дальнейшее увеличение температуры может оказаться нецелесообразным.

С увеличением температуры происходит снижение олигомеризации сырья, вклад которой в конверсию при низких температурах более значителен, чем вклад реакций крекинга. В результате, с повышением температуры наблюдается уменьшение конверсии (рис. 1б). Температура 590 °C является наиболее приемлемой, поскольку при ней достигается максимальная селективность и выход низших олефинов.

Влияние скорости подачи сырья. Было проведено исследование влияния массовой скорости подачи сырья в интервале 2.5–7.0 ч^{-1} на основные показатели процесса (выход, селективность этилена и пропилена, конверсию бутиленов). Увеличение скорости подачи сырья привело к понижению выхода этилена и пропилена (рис. 2а). Данная зависимость объясняется уменьшением конверсии бутиленов с 74.7% до 58.0% (рис. 2б).

В связи с этим проводить процесс целесообразно при значении скорости подачи сырья равной 2.5 ч^{-1} .

Влияние модуля цеолита ZSM-5. В работе [19] исследованы цеолиты с модулями в интервале 25–150. Повышение модуля цеолита характеризуется уменьшением концентрации кислотных

центров и увеличением их силы [1, 19]. Кроме того, цеолиты с высоким модулем более стабильны.

В нашей работе были использованы катализаторы на базе цеолитов ZSM-5 с модулями 30, 55, 80, 300. Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 2. Увеличение модуля цеолита способствует повышению выходов этилена и пропилена. Наибольший суммарный выход был достигнут на цеолите с модулем 300 – 34.5%.

Более сильные кислотные центры способствуют протеканию реакций крекинга и снижают активность в реакциях олигомеризации и конденсации. В связи с этим выход жидких продуктов резко снижается.

Модифицирование фосфором. Для исследования влияния модификатора на свойства цеолитов были приготовлены образцы методом пропитки по влагоемкости с модулями 30, 55, 80, 300. Со-

держание фосфора в цеолите после пропитки составило 4.3%. Результаты эксперимента представлены в табл. 3. Наибольший суммарный выход низших олефинов был получен на цеолите с модулем 80. Полученные результаты сопоставимы с данными, представленными в работах [16, 17, 20], несмотря на то, что в этих работах выполнены исследования каталитических свойств чистых цеолитов, которые не могут быть использованы в качестве промышленных образцов, и на модельном сырье, содержащем преимущественно бутен-1, обладающий максимальной реакционной способностью по сравнению с другими компонентами ББФ.

Фосфор повышает стабильность цеолита и снижает его кислотность. Так, образец цеолита с низким модулем ($M = 30$), модифицированный

Таблица 2. Влияние модуля цеолита на показатели процесса крекинга ББФ ($T = 590^\circ\text{C}$; $\text{WHSV} = 2.5 \text{ ч}^{-1}$)

Показатель	$M = 30$	$M = 55$	$M = 80$	$M = 300$
Выход этилена	9.7	9.1	11.8	13.3
Выход пропилена	11.7	10.3	14.5	21.2
Выход метана	7.8	6.2	6.6	2.5
Выход этана	8.3	7.5	7.4	2.7
Выход пропана	15.1	18.8	17.5	8.8
Отношение выхода $C_2=C_3=$	0.83	0.88	0.81	0.63
Степень превращения бутиленов	91.5	93.5	91.7	84.3
Селективность по олефинам $C_2, C_3, \%$	23.3	20.7	28.7	40.9
Выход газа	65.1	64.2	74.7	74.2
Выход жидких продуктов	34.0	35.1	24.4	25.3
Выход кокса	0.9	0.7	0.9	0.5

Таблица 3. Влияние модуля цеолита, модифицированного фосфором, на показатели процесса крекинга ББФ ($T = 590^\circ\text{C}$; $\text{WHSV} = 2.5 \text{ ч}^{-1}$)

Показатель	$M = 30$	$M = 55$	$M = 80$	$M = 300$
Выход этилена	13.2	6.7	13.6	4.3
Выход пропилена	19.1	25.0	24.8	20.3
Выход метана	2.9	2.1	2.9	2.2
Выход этана	3.3	0.8	2.1	0.9
Выход пропана	11.6	2.2	7.9	1.5
Отношение выхода $C_2=C_3=$	0.69	0.27	0.55	0.21
Степень превращения бутиленов	86.4	65.5	81.5	53.4
Селективность по олефинам $C_2, C_3, \%$	37.4	48.4	47.2	46.2
Выход газа	73.6	78.3	81.9	81.2
Выход жидких продуктов	26.0	21.2	17.8	18.1
Выход кокса	0.4	0.5	0.3	0.7

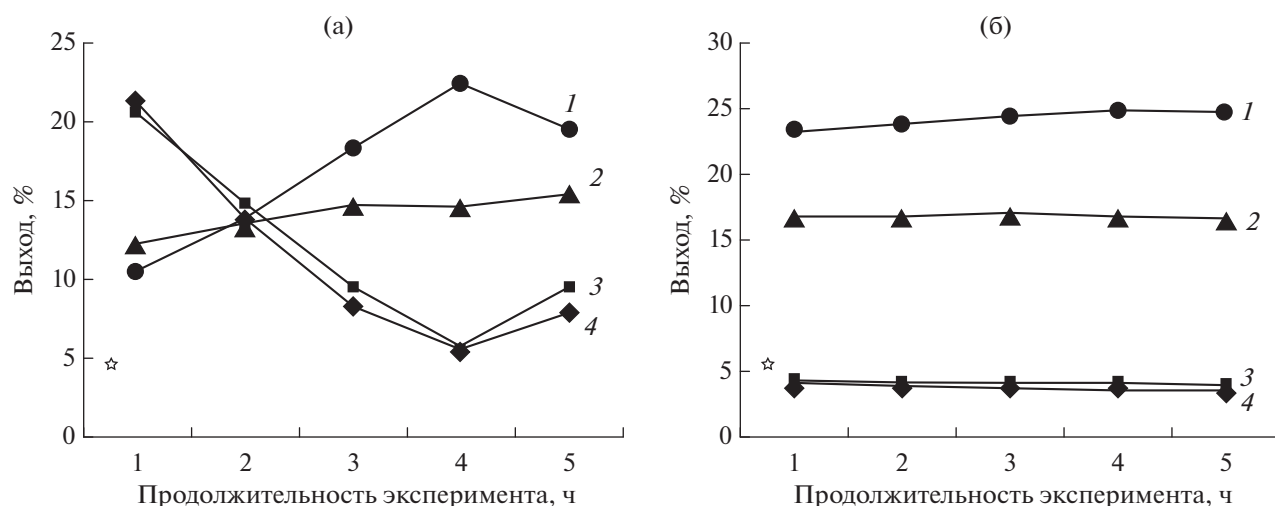


Рис. 3. Зависимость выхода газов от продолжительности эксперимента на: (а) HZSM-5 ($M = 30$); (б) P-ZSM-5 ($M = 30$). 1 – пропилен; 2 – этилен; 3 – этан; 4 – метан.

фосфором (рис. 3б), более стабилен по сравнению с исходным образцом (рис. 3а).

Специальными опытами было показано, что для цеолитов с высоким модулем модифицирование фосфором приводит к снижению каталитической активности. Это связано со значительным снижением концентрации кислотных центров.

Влияние структуры цеолита. Пористая структура исходных и модифицированных фосфором катализаторов (табл. 4) также указывает на увеличение стабильности цеолитсодержащих катализаторов при введении фосфора. Разница в параметрах до и после стабилизации у катализатора с цеолитом HZSM-5 выражена сильнее, чем у катализатора с цеолитом P-HZSM-5. Объем микропор у HZSM-5 снизился на 9.1%, в то время как у P-HZSM-5 только на 1.8%. Авторы работы [16] также утверждают, что введение фосфора не изменяет в значительной степени объем микропор и площадь поверхности.

После гидротермальной обработки цеолита HZSM-5, не модифицированного фосфором, снизилось содержание микропор и увеличилось содержание узких мезопор (рис. 4а, б). Об этом свидетельствует появление дополнительной ступени в области относительных давлений 0.2–0.3.

Снижение содержания микропор указывает на частичное разрушение кристаллической структуры цеолита. Активность катализатора при этом снижается. Модифицирование фосфором позволяет сохранить объем микропор на том же уровне (рис. 4в, г).

Согласно [17, 21–23] дополнительная ступень в области относительных давлений 0.2–0.4 объясняется появлением супермикропор или малых мезопор. При этом структура мезопор сильно зависит от условий термообработки. [24, 25]. В [25, 23] предполагают, что подобное явление вызвано переходом адсорбированного азота из жидкого состояния в твердое, а в [27, 28] считают, что азот является специфичным агентом по отношению к цеолитам типа MFI, и поэтому возникает гистерезис, отсутствующий на изотермах адсорбции аргона.

Установлено, что модифицирование фосфором приводит к изменению координации атомов алюминия из тетраэдрической в октаэдрическую. Это связано с частичным разрушением кристаллической структуры цеолита и образованием неструктурного алюминия (рис. 5а, б).

Таблица 4. Параметры пористой структуры катализаторов с цеолитами HZSM-5 и P-ZSM-5 до и после термопаровой обработки (760 °С, 100% водяной пар)

Параметр	HZSM-5, M = 80, исходный	HZSM-5, M = 80, стаб.	P-ZSM-5, M = 80, исходный	P-ZSM-5, M = 80, стаб.
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	314	239	274	251
Площадь микропор t-Plot, м ² /г	160	142	119	118
Объем микропор, см ³ /г	0.066	0.060	0.056	0.055

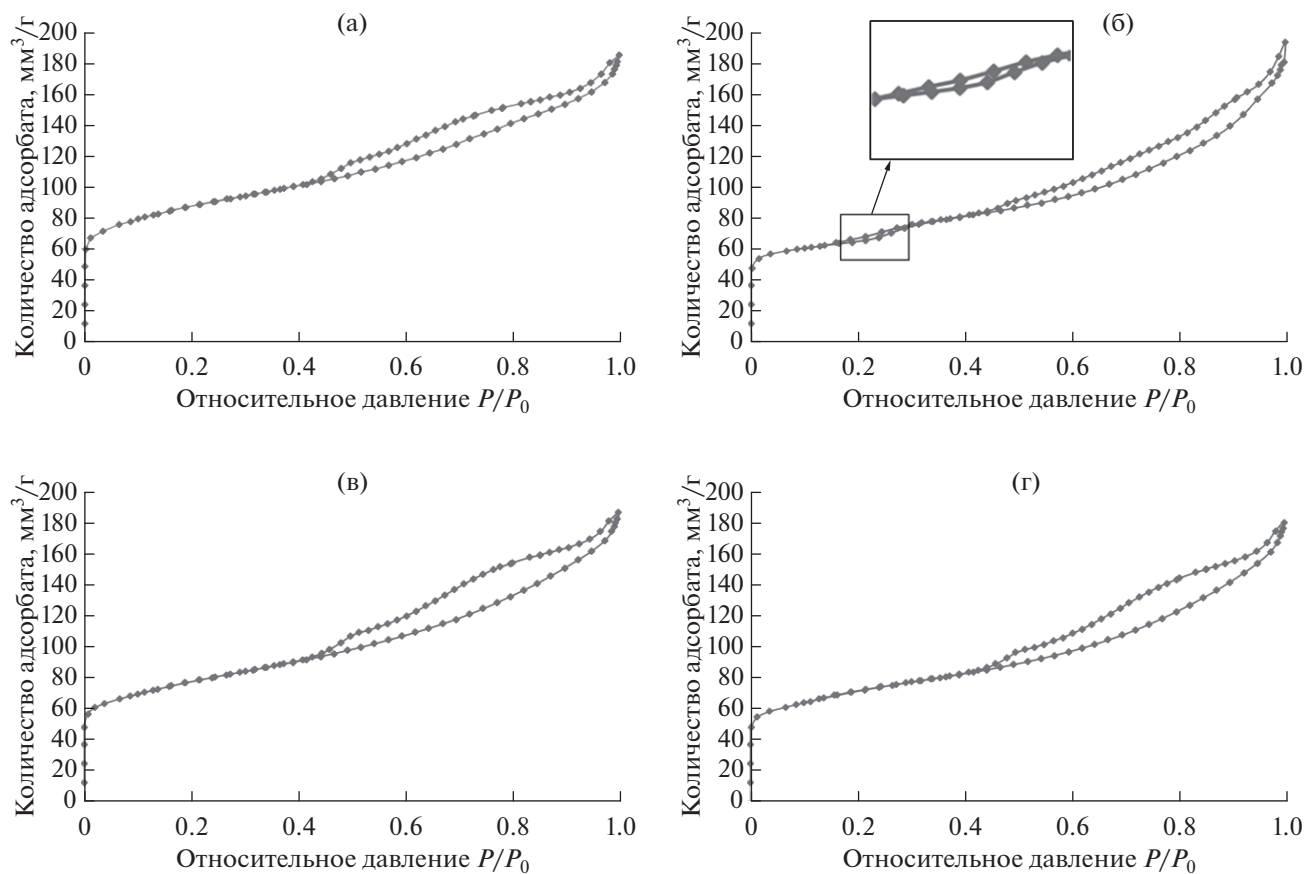


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота на цеолите: (а) HZSM-5, прокаленный при 600°C; (б) HZSM-5, гидротермально обработанный (100% H₂O пар) при 760°C; (в) P-ZSM-5, прокаленный при 600°C; (г) P-ZSM-5, гидротермально обработанный (100% H₂O пар) при 760°C.

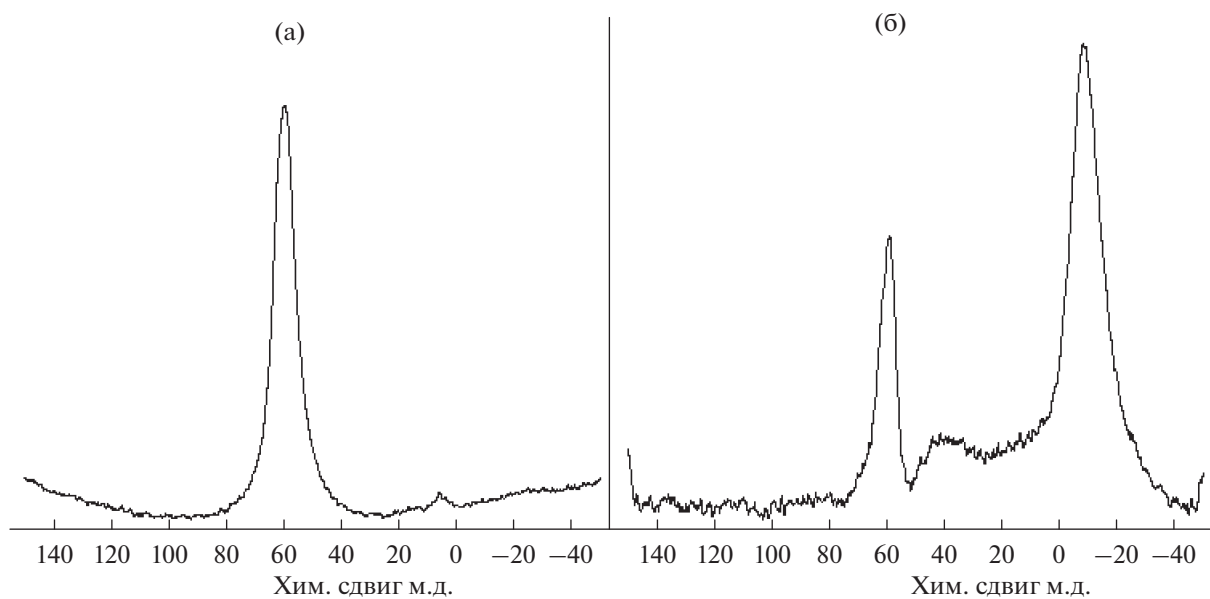


Рис. 5. ²⁷Al ЯМР спектры цеолитов: (а) HZSM-5; (б) P-ZSM-5.

Данные MAS ^{31}P ЯМР показали, что в исходном цеолите после прокалки существует адсорбированная фосфорная кислота (0 м. д.). После приготовления катализатора этот пик отсутствует. Это говорит о том, что фосфор перераспределился между компонентами катализатора без потери его количества (содержание фосфора в катализаторе составило 2.1 мас. %). По данным спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al видно, что структура цеолита не изменяется в процессе эксперимента.

ВЫВОДЫ

Установлено, что использование катализаторов на базе цеолита типа ZSM-5 и матрицы, состоящей из оксида алюминия и монтмориллонита позволяет получать высокие выходы этилена и пропилена при крекинге промышленно производимой бутан-бутиленовой фракции с содержанием бутиленов 84.1 мас. %

Повышение температуры и понижение массовой скорости подачи сырья способствует увеличению выхода олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$. Также показано, что при температуре 590°C и скорости подачи сырья 2.5 ч^{-1} достигается наибольший выход этилена (9.2 мас. %) и пропилена (27.2 мас. %).

Увеличение модуля, не модифицированного фосфором, повышает выход этилена и пропилена. Наибольший выход низших олефинов среди цеолитов, получен на цеолите с модулем 300 и составил: этилена 13.3 мас. %, пропилена 21.2 мас. % при степени превращения бутиленов 84.3%.

Модифицирование фосфором в количестве около 4 мас. % позволяет повысить стабильность катализатора по выходу основных продуктов, особенно для цеолитов с низким модулем, что хорошо согласуется с данными пористой структуры. Для цеолита HZSM-5 объем микропор уменьшился с 0.066 до 0.060 $\text{см}^3/\text{г}$ (на 9.1%); для цеолита P-ZSM-5 с 0.056 до 0.055 $\text{см}^3/\text{г}$ (на 1.8%). Наибольший выход целевых продуктов достигнут на образце P-ZSM-5 с модулем 80, и составил: этилена 13.6 мас. %, пропилена 24.8 мас. % при степени превращения бутиленов 81.5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin L., Qiu C., Zhuo Z., Zhang D., Zhao S., Wu H., Liu Y., He M. // J. of Catalysis. 2014. № 309. P. 136.
2. Серова Т. Спрос на пропилен растет во всех отраслях применения. [Электронный ресурс] // URL: <http://plastinfo.ru/information/articles/438/> (дата обращения 09.11.15).
3. Нефтехимия в России: выбор вектора развития. [Электронный ресурс] // URL: [http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY-petrochemical-industry-in-russia-2015-rus/\\$FILE/EY-petrochemical-industry-in-russia-2015-rus.](http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY-petrochemical-industry-in-russia-2015-rus/$FILE/EY-petrochemical-industry-in-russia-2015-rus.) (дата обращения 09.11.15).
4. Шекунова В.М., Цыганова Е.И., Диденкулова И.И., Александров Ю.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2014. Т. 1. № 1. С. 92.
5. Zxu X., Li X., Xie S., Liu S., Xu G., Xin W., Huang S., Xu L. // Catal. Surv. Asia. 2009. № 13. P. 1.
6. Park Y., Lee. C.W., Kang N.Y., Choi W.C., Choi S., Oh S.H., Park D.S. // Catal. Surv. Asia. 2010. № 14. P. 75.
7. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 1. С. 141.
8. Макарян И.А., Рудакова М.И., Савченко В.И. // Международный научный журн. "Альтернативная энергетика и экология". 2010. Т. 86. № 6. С. 67.
9. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булчевский Е.А., Богданец Е.Н. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 6.
10. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Химическая технология. 2009. № 5. С. 73.
11. Кашиковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия. 2006. № 14. С. 1.
12. Rahimi N., Karimzadeh R. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. № 398. P. 1.
13. Xue N., Liu N., Nie L., Yu Y., Gu M., Peng L., Guo X., Ding W. // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2010. № 327. P. 12.
14. Epelde E., Gayubo A.G., Olazar M., Bilbao J., Aguay A.T. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. P. 4614.
15. Лаврентьева В.А., Каратун О.Н., Кириллова Л.Б. // Вестник АГТУ. 2005. Т. 29. № 6. С. 98.
16. Jiang G., Zhang L., Zhao Z., Zhou X., Duan A., Xu C., Gao J. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. № 340. P. 176.
17. Li J., Ma H., Zhang Z., Sun Q., Ying W. // Intern. J. of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. 2015. V. 9. № 5. P. 624.
18. Белая Л.А. / Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. Омск. ИППУ СО РАН. 2009.
19. Lu J., Zhao Z., Xu C., Duan A., Wang X., Zhang P. // J. Porous Materials. 2008. № 15. P. 213.
20. Li J., Ma H., Zhang Z., Sun Q., Ying W. // Intern. J. of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. 2014. V. 8. № 7. P. 654.
21. Tao Y., Kanoh H., J.C. Groen., Kaneko K. // Studies in Surface Science and Catalysis. № 160. 2007. P. 279.
22. Chen X., Kawi S. // Chem. Commun. 2001. P. 1354.
23. Yang Z., Xia Y., Mokaya R. // Advanced materials. № 16. 2004. P. 727.
24. Cunman Z., Qian L., Zheng X., Keshu W. // Microporous and mesoporous materials. № 62. 2003. P. 157.
25. Hudec P., Simenkova A., Zidek Z., Zubek M., Schneider P., Kocirik M., Kozankova J. // Collect. Czech. Chem. Commun. № 63. 1998. P. 141.
26. Mlekodaj K., Tarach K., Datka J., Gora-Marek K., Makowski W. // Microporous and mesoporous materials. № 183. 2014. P. 54.
27. Nakai K., Sonoda J., Yoshida M., Hakuman M., Nao-no H. // Adsorption. № 13. 2007. P. 351.
28. K.K. Unger // Characterization of Porous Solids. 1988. P. 101.