

УДК 541.128.12:541.127:546(75/78+22/24):547.724.546.215)

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТА НА Zn-СОДЕРЖАЩЕМ VK-ЦЕОЛИТЕ ТИПА УЛЬТРАСИЛА

© 2016 г. С. Э. Мамедов, Э. И. Ахмедов, С. С. Дадашева, Н. Ф. Ахмедова

*Бакинский Государственный Университет*

*E-mail: n\_akhmed@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2016 г.

Изучены каталитические свойства VK-цеолита типа ультрасила, модифицированного цинком, в термокаталитическом превращении газоконденсата с целью получения олефиновых и ароматических углеводородов (УВ). Предложены способы регулирования состава продуктов путем изменения концентрации цинка и термопаровой обработки модифицированного цеолита. Показано, что при обработке Zn–H-ультрасила образуется слабокислая OH-группа бренstedовского типа с полосой поглощения  $3670\text{ см}^{-1}$ , которая уменьшает долю реакций перераспределения водорода и повышает селективность по низкомолекулярным олефинам  $C_2$ – $C_4$ .

**Ключевые слова:** ультрасил, цинк, газоконденсат, термопаровая обработка.

**DOI:** 10.7868/S0028242116040110

Ароматические и олефиновые УВ являются важным сырьем для многих нефтехимических процессов, поэтому разработка нетрадиционных процессов из дешевых видов углеводородного сырья, например газоконденсата, в присутствии цеолитных катализаторов, вызывает повышенный интерес [1–5].

В работах [4, 6, 7] показано, что активность и селективность высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 в превращениях УВ различных классов обусловлены не только их молекулярно-ситовыми, но и кислотными свойствами.

При разработке эффективного каталитического процесса превращения углеводородного сырья существует свое оптимальное соотношение между концентрациями бренstedовских и льюисовских кислотных центров цеолитсодержащих катализаторов [5, 8]. Для стабилизации структуры и направленного модифицирования каталитических свойств широко применяются методы введения различных элементов-модификаторов и термопаровой обработки (ТПО), которые в зависимости от условий изменяют как молекулярно-ситовые, так и кислотные свойства цеолита [7, 9].

В настоящей работе исследована возможность использования VK-цеолитов, модифицированных термопаровой обработкой и цинком, для получения олефинов  $C_2$ – $C_4$  и ароматических УВ из газового конденсата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили из ультрасила с мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 61$ , который путем ионного обмена переводили в  $NH_4$ -форму по методике описанной ранее [4]. H-Форму цеолита получали термическим разложением  $NH_4$ -формы при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Модифицированные катализаторы получали пропиткой H-ультрасила определенным количеством водного раствора нитрата цинка при  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при  $110^\circ\text{C}$  и, наконец, прокачивали 4 ч в муфельной печи при  $550^\circ\text{C}$ . Содержание цинка в катализаторе составляло 0.5–4.0 мас. %.

Для изучения кислотных центров цеолит прессовали в тонкие таблетки  $8$ – $9\text{ мг/см}^2$ , которые перед адсорбцией вакуумировали при  $500$ – $700^\circ\text{C}$ . Адсорбцию пиридина проводили при  $100^\circ\text{C}$  и давлении насыщенных паров в течение 0.5 ч. Далее систему вновь вакуумировали в течение 1 ч, проводили десорбцию пиридина при  $300^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  и записывали спектр. ИК-Спектры в области колебаний алюмосиликатного каркаса снимали на спектрометре “Varian 3600 FT/IR” по методике таблетирования с KBr [10]. ИК-Спектроскопические исследования показали, что в области колебаний алюмосиликатного каркаса ( $400$ – $1300\text{ см}^{-1}$ ), наиболее чувствительных к степени кристалличности цеолита, полосы внешних Si-связей ( $455$ – $480$ ,  $550$ – $560$ ,  $630$  и  $800\text{ см}^{-1}$ ) в процессе модифицирования цинком практически не изменяются.

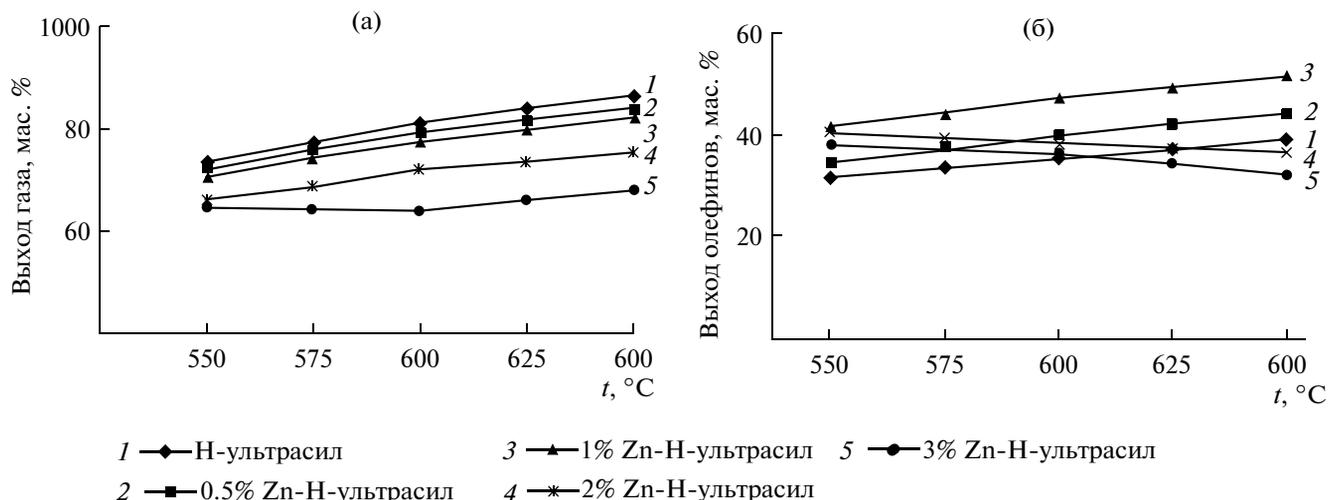


Рис. 1. Зависимость выхода газа (а) и олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> (б) на Н-ультрасилах, модифицированных цинком, от температуры.

Термокаталитические превращения *n*-гептана и газового конденсата исследовали на установке проточного типа с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора. Опыты проводили при 550–650°C с 10 мл катализатора с объемной скоростью подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>. Исходное сырье – *n*-гептан марки “Х.Ч.” и газоконденсат углеводородного состава (мас. %): парафины – 76.6; нафтены – 19.5; ароматические УВ – 3.9. Продукты реакции анализировали методами ГХ и ГЖХ. Условия анализа описаны в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В интервале температур 550–650°C на всех изученных катализаторах конверсия *n*-гептана изменялась в пределах 66–86 мас. % (рис. 1), что примерно в 2.5 раза больше значения конверсии, достигаемой при термическом превращении *n*-гептана на кварцевой крошке.

В расщеплении *n*-гептана наиболее активен Н-ультрасил: в интервале температур 550–650°C выход газа и олефиновых УВ C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> составляет 73.5–86.0 мас. % и 30.2–38.8 мас. % соответственно. Введение в состав Н-ультрасила до 1.0 мас. % цинка приводит к снижению суммарного выхода продуктов крекинга, но вместе с тем резко возрастает селективность образования олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> (с 38.8 до 51.5 мас. %) и заметно уменьшается содержание ароматических УВ в катализате (с 72.5% до 52.3 мас. %) (рис. 2).

Увеличение концентрации цинка в Н-ультрасиле до 3.0 мас. % также приводит к снижению суммарного выхода продуктов крекинга, однако при этом происходит постепенное снижение селективности образования олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> (с 52.3% до

32.1 мас. %) и увеличение содержания ароматических УВ в катализате (с 72.5 до 80.3 мас. %).

Следовательно, активность образцов содержащих 2.0–3.0 мас. % цинка в ароматизации *n*-гептана выше по сравнению с Н-ультрасилом. По-видимому, концентрация цинка играет существенную роль в ароматизации *n*-гептана – при концентрациях цинка 2.0–3.0 мас. % переход *n*-гептана в гептен осуществляется более эффективно, чем на немодифицированном Н-ультрасиле [1].

В таблице представлены данные, полученные на катализаторе 1.0% Zn–Н-ультрасил, подвергнутом термopаровой обработке (ТПО) в воздушной среде при превращении газоконденсата.

Из таблицы видно, что после ТПО (650°C, 90 мин) выход газа возрастает с одновременным увеличением в нем концентрации олефиновых УВ C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> до 56.6 мас. %. В катализате концентрация ароматических УВ снижается с 62.2 до 48.5 мас. %, в результате чего выход олефинов

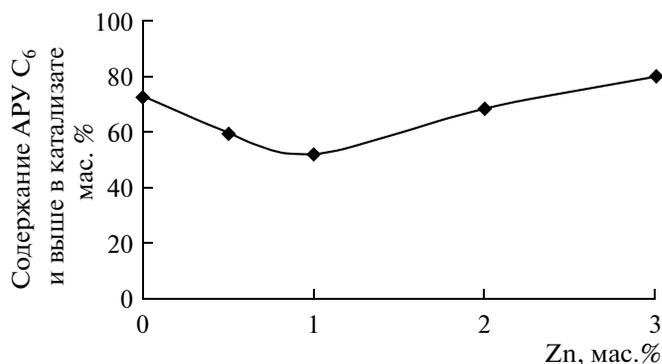
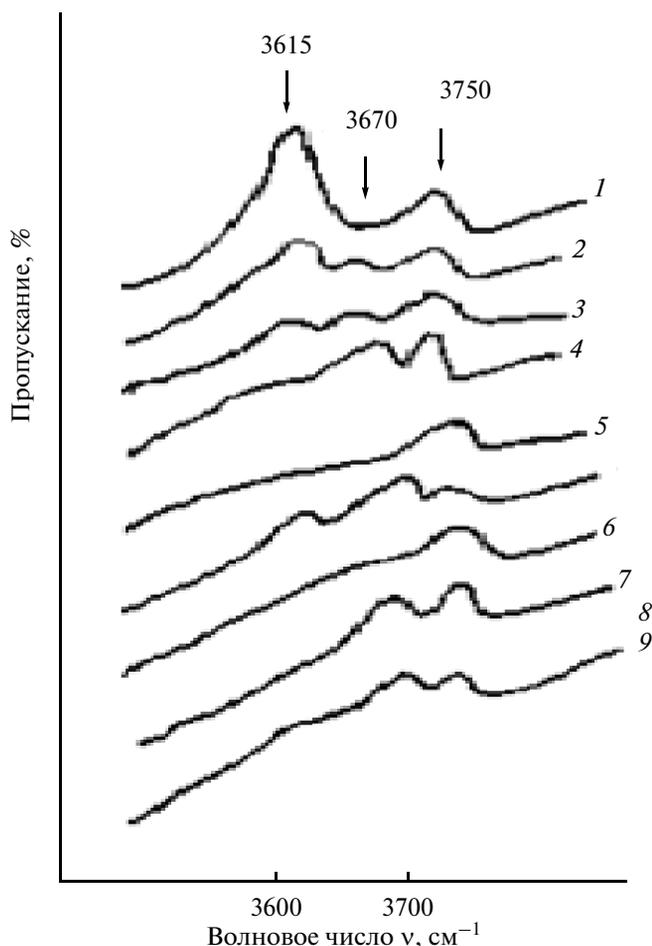


Рис. 2. Зависимость содержания ароматических углеводородов в катализате от концентрации цинка.

Превращение газоконденсата на катализаторе 1.0% Zn-H-ультрасил, подвергнутом термопаровой обработке (ТПО),  $T_{\text{опыта}} = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu = 2.0 \text{ ч}^{-1}$ ,  $t_{\text{опыта}} = 3 \text{ ч}$

№ п./п.	$T_{\text{ТПО}}, ^{\circ}\text{C}$	Продолжительность ТПО, мин	Выход продуктов в расчете на пропущенное сырье, мас. %						Содержание олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в газе, мас. %	Содержание АРУВ $\text{C}_6$ и выше в катализате, мас. %
			газа	жидких продуктов	кокса	олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$	парафинов $\text{C}_2\text{--C}_4$	АРУ $\text{C}_6$ и выше		
1	Не проводилась		78.6	18.5	2.9	39.0	39.6	11.5	49.6	62.2
2	650	90	80.8	17.4	1.8	45.7	35.1	8.4	56.6	48.5
3	650	180	75.0	22.8	1.2	50.4	24.6	5.7	67.2	25.8
4	700	180	73.3	25.9	0.8	51.8	21.5	4.7	70.6	18.3
5	700	240	68.7	30.8	0.5	49.9	18.8	3.6	72.7	11.8
6	700*	240	65.2	33.8	1.0	47.6	17.6	3.8	73.0	11.4

\* Продолжительность опыта 50 ч без регенерации катализатора.



**Рис. 3.** ИК-Спектры исходного H-ультрасила (образец 1) и 1.0% Zn-H-ультрасила: 2 – образец вакуумирован при  $500^{\circ}\text{C}$ ; 3 – обработан паром при  $550^{\circ}\text{C}$ , 4 ч; 4 – обработан паром при  $700^{\circ}\text{C}$ , 4 ч; 5 – вакуумирован при  $900^{\circ}\text{C}$ ; 6 – регидратирован и вакуумирован при  $550^{\circ}\text{C}$ ; 7 – адсорбция пиридина при  $100^{\circ}\text{C}$  на образце 6; 8, 9 – десорбция пиридина при  $300^{\circ}\text{C}$  и  $400^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_2\text{--C}_4$  увеличивается (в мас. % от сырья) до 45.7 мас. %, а ароматических УВ снижается до 8.4 мас. %. Увеличение продолжительности ТПО ( $650\text{--}700^{\circ}\text{C}$ , 180 мин.) приводит к дальнейшему повышению концентрации олефинов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  в газе (67.2–70.6%) и уменьшению содержания ароматических УВ в катализате (18.3–25.8%) и возрастанию выхода олефинов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  до 51.8 мас. %. Увеличение продолжительности ТПО до 240 мин приводит к существенному снижению выхода газа и олефиновых УВ  $\text{C}_2\text{--C}_4$ .

На опытной установке было проведено длительное испытание катализатора, подвергнутого ТПО ( $700^{\circ}\text{C}$ , 240 мин.) при оптимальных условиях процесса ( $T = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu = 2.0 \text{ ч}^{-1}$ ), с целью определения стабильности его работы. При испытании катализатора в течение более 50 ч не наблюдалось снижения его активности и селективности по олефинам  $\text{C}_2\text{--C}_4$ .

Модифицирующее влияние цинка и ТПО на активность катализаторов связано с изменением их кислотного спектра, вызываемого деалюминированием цеолита и соотношением брэнстедовских и льюисовских кислотных центров [7, 8]. Действительно, из спектров каркасных колебаний Zn-ультрасила, обработанного паром при  $650$  и  $700^{\circ}\text{C}$  в течение различных промежутков времени, в области полос поглощения (п.п.)  $1100 \text{ см}^{-1}$  наблюдается смещение в область  $1095\text{--}1101 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает деалюминирование каркаса цеолита. Из спектров гидроксильных групп исходного (образец 1) и модифицированного цинком ультрасила (образец 2) видно, что при модифицировании полоса  $3615 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в области валентных колебаний “мостиковых” групп ОН-групп, проявляющих сильнокислотные свойства, сохраняется (рис. 3). Однако при этом интенсивность ее заметно падает. В спектрах ОН-групп образцов, обработанных паром при  $550$

и 700°C, кроме полос п.п. 3615 и 3750 см<sup>-1</sup>, наблюдали дополнительную п.п. 3670 см<sup>-1</sup> небольшой интенсивности, отнесенную к гидроксилу, связанному с внеклеточным алюминием [12, 13]. Можно заключить, что она характеризует ОН-группы, связанные с промежуточными соединениями, образующимися в процессе деалюминирования каркаса цеолита под действием водяного пара. Следует также отметить, что при высокотемпературной обработке паром Zп-ультрасила, доля сохранившихся ОН-групп с п.п. 3615 см<sup>-1</sup>, незначительна. Это приводит к значительному уменьшению соотношения В- и L-центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 6. С. 42.
2. Величкина Л.М., Коробницына Л.Л., Восмериков А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 10. С. 32.
3. Кузьмина Р.И., Фролов М.П., Ливенцев В.Т., Ветрова Т.К., Ковнев А.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 29.
4. Мамедов С.Э., Аминбеков А.Ф., Мамедов А.Б. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 2. С. 107 // Petrol. Chemistry. 1998. V. 38. № 2.
5. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Рябов Ю.В. // Журн. прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 2. С. 231.
6. Vosmerikov A.V., Zaykovskii V.I., Korobitsyna L.L., Kodenev E.G., Kozlov V.V., Echevskii G.V. // Studies in surface science and catalysis. 2006. V. 162. P. 913.
7. Липидус А.А., Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 83 // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 2.
8. Восмериков А.В., Коробницына Л.Л., Арбузова Н.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2 С. 299.
9. Ющенко В.В., Ван Сяюй, Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1012.
10. Солтанов Р.И., Паушкитис Е.А., Юрченко Э.Н. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 3. С. 729.
11. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Чернов Е.Б., Болотов В.В. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 1. С. 55.
12. Kazansky V.B., Borovkov V. Yu., Serykh A.I., van Santen, Anderson B.G. // Catal. Lett. 2000. V. 66. P. 39.
13. Gong T., Zang X., Bai T., Zhang Q. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 13589.