

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 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°C в течение 4 ч. Модифицированные катализаторы получали пропиткой H-ультрасила определенным количеством водного раствора нитрата цинка при 80°C в течение 4 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокачивали 4 ч в муфельной печи при 550°C . Содержание цинка в катализаторе составляло 0.5–4.0 мас. %.

Для изучения кислотных центров цеолит прессовали в тонкие таблетки 8 – 9 мг/см^2 , которые перед адсорбцией вакуумировали при 500 – 700°C . Адсорбцию пиридина проводили при 100°C и давлении насыщенных паров в течение 0.5 ч. Далее систему вновь вакуумировали в течение 1 ч, проводили десорбцию пиридина при 300°C и 400°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 см^{-1}), наиболее чувствительных к степени кристалличности цеолита, полосы внешних Si-связей (455 – 480 , 550 – 560 , 630 и 800 см^{-1}) в процессе модифицирования цинком практически не изменяются.

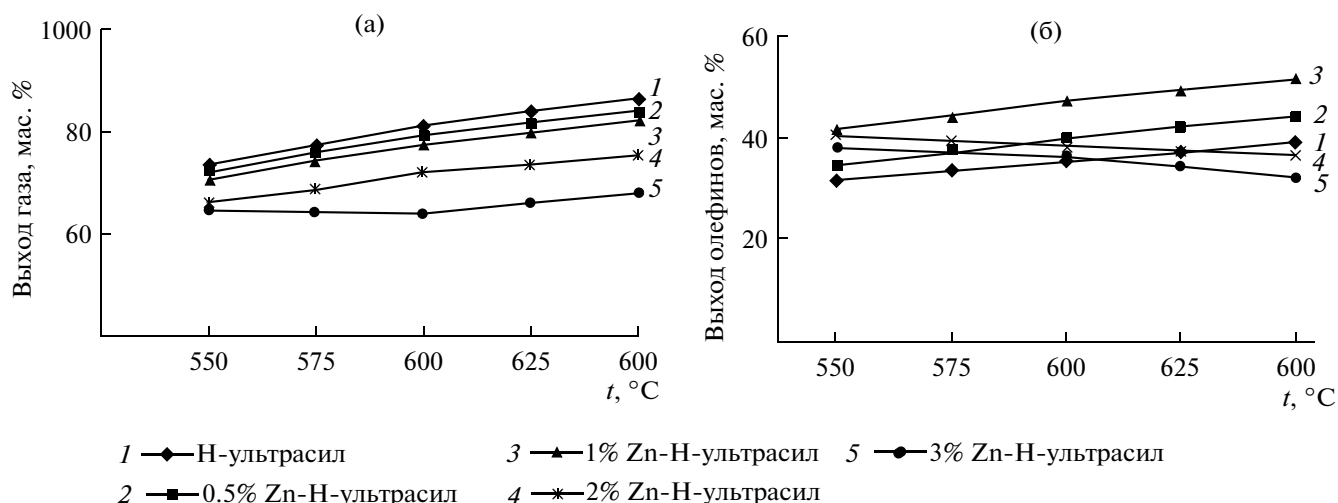


Рис. 1. Зависимость выхода газа (а) и олефинов C_2-C_4 (б) на Н-ультрасилах, модифицированных цинком, от температуры.

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⁻¹. 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_2-C_4 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_2-C_4 (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_2-C_4 (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 термической 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_2-C_4 до 56.6 мас. %. В катализате концентрация ароматических УВ снижается с 62.2 до 48.5 мас. %, в результате чего выход олефинов

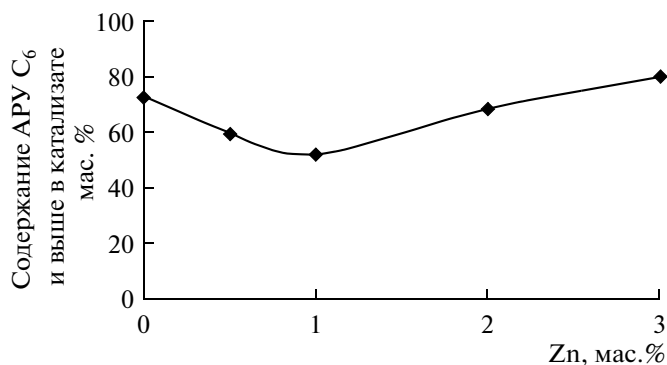


Рис. 2. Зависимость содержания ароматических углеводородов в катализате от концентрации цинка.

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 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 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.

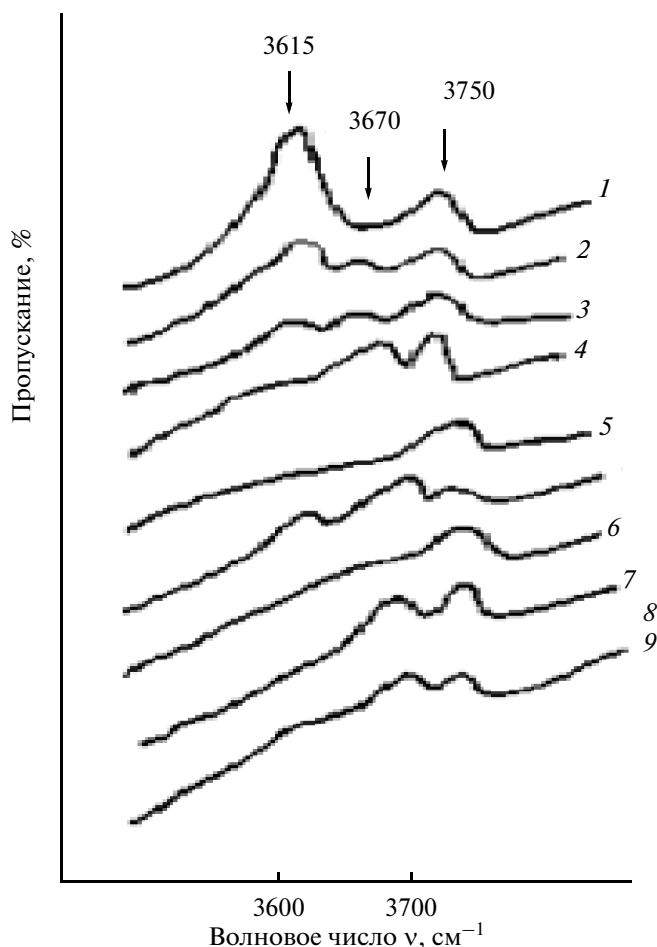


Рис. 3. ИК-Спектры исходного H-ультрасила (образец 1) и 1.0% Zn-H-ультрасила: 2 – образец вакуумирован при 500°C ; 3 – обработан паром при 550°C , 4 ч; 4 – обработан паром при 700°C , 4 ч; 5 – вакуумирован при 900°C ; 6 – регидратирован и вакуумирован при 550°C ; 7 – адсорбция пиридина при 100°C на образце 6; 8, 9 – десорбция пиридина при 300°C и 400°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°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°C в течение различных промежутков времени, в области полос поглощения (п.п.) 1100 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 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⁻¹, наблюдали дополнительную п.п. 3670 см⁻¹ небольшой интенсивности, отнесенную к гидроксилу, связанному с внекристаллическим 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⁻¹, 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., Восмерилов 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. Восмерилов 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.