

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

DOI: 10.15372/KhUR2020224

Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах

Л. Н. ВОСМЕРИКОВА, А. А. ВОСМЕРИКОВ, Я. Е. БАРБАШИН, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Изучены закономерности превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими добавками. Согласно полученным данным, исследуемые катализаторы проявляют высокую активность в процессе ароматизации низших алканов C_2-C_4 . Селективность образования ароматических углеводородов при 550 °С на образцах Ga-AC и Zn-ZSM-5 составляет 44.6 и 37.8 % соответственно при практически полном превращении исходного сырья. Наибольшей каталитической активностью и селективностью в процессе превращения природного газа в ароматические углеводороды обладает Zn-содержащий цеолит. Выход ароматических углеводородов на нем при 650 °С достигает 26.7 %, что на 9.0 и 19.0 % выше, чем на Ga-содержащем и немодифицированном цеолитах соответственно. Обнаруженные отличия в поведении катализаторов обусловлены различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу. При превращении смеси C_2-C_4 -алканов на цеолитсодержащих катализаторах выход ароматических углеводородов существенно выше, чем в случае использования природного газа, что связано с высокой термодинамической устойчивостью его основного компонента – метана. Методом дифференциального термического анализа изучена природа коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемых катализаторов в процессе ароматизации низкомолекулярных парафинов C_2-C_4 . Установлена более высокая стабильность работы Zn-ZSM-5 в этом процессе по сравнению с Ga-содержащим цеолитом.

Ключевые слова: природный газ, попутный нефтяной газ, пропан-бутановая фракция, ароматические углеводороды, цеолит, активность, селективность, кокс

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) становится все актуальнее. Объем доказанных запасов ПНГ в России составляет 6.5 трлн m^3 , при этом с 2009 г. наша страна остается лидером по их сжиганию. По данным официальной статистики, в 2017 г. на факелах было сожжено 11 % попутного газа, или около 10 млрд m^3 . Сжигание ПНГ приводит к потере ценного углеводородного сырья, что

негативно отражается на финансовом положении и развитии нефтяных и нефтехимических компаний. Кроме того, это наносит значительный ущерб окружающей среде: при сгорании ПНГ в атмосферу попадают вредные вещества (оксиды углерода, сажа, оксиды азота, диоксид серы и т. д.). Поэтому повышение доли рационально используемого ПНГ актуально как для нефтехимических компаний, так и для экономики страны в целом. Наряду с ПНГ одним из основных источников сырья для производства ор-

ганических соединений может стать природный газ (ПГ), доказанные запасы которого в мире оцениваются в 144 трлн м³ и в России – в 47.6 трлн м³. В связи с этим развитие химических процессов его переработки относится к числу приоритетных задач топливно-энергетического комплекса. Природный газ может служить базой для производства большинства органических соединений, получаемых при переработке нефти. Однако прямая конверсия ПГ в высшие углеводороды ограничена высокой устойчивостью и низкой реакционной способностью метановой фракции. Осуществить его химическое преобразование в жидкие органические соединения невозможно без применения высокоактивных полифункциональных катализаторов. Особый интерес представляет каталитический синтез широко востребованных ароматических соединений из низших алканов C₁–C₅, являющихся компонентами природного и попутного нефтяного газов, на цеолитсодержащих катализаторах [1–4].

Цель данной работы – изучение закономерностей превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований выступали: 1) немодифицированный высококремнеземный цеолит с молярным соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 40 (H-ZSM-5); 2) цеолит ZSM-5, модифицированный методом пропитки цинком из расчета его содержания 3.0 мас. % (Zn-ZSM-5); 3) галлийсодержащий цеолит структурного типа ZSM-5 (молярное соотношение SiO₂/(Al₂O₃ + Ga₂O₃) = 40, содержание в реакционной смеси Ga₂O₃ – 1.85 мас. %, Al₂O₃ – 3.01 мас. %), полученный гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть алюминия замещалась на галлий (Ga-AC).

Перевод цеолитов в активную H-форму осуществляли двукратным декатионированием 25 %-м водным раствором NH₄Cl в течение 2 ч при 90 °С с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 550 °С в течение 6 ч.

Цинк вводили методом пропитки цеолита в H-форме водным раствором нитрата цинка Zn(NO₃)₂ · 6H₂O.

Кислотные свойства полученных катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции аммиака. Аммиак адсорбировали при 100 °С на предварительно оттермированный образец. Десорбцию аммиака с поверхности цеолита проводили в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин. Концентрацию кислотных центров в образцах (в мкмоль/г катализатора) определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков.

Измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) и характера распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Расчет $S_{уд}$ исследуемого образца проводили с использованием многоточечного метода БЭТ. Объем и размер пор определяли с использованием модели ВЖ (Barett-Joyner-Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении P/P₀ = 0.99.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали с помощью электронных микроскопов JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 и 0.1 нм соответственно. Для анализа снимков ПЭМВР использовали быстрое преобразование Фурье (FFT).

Природу коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемых катализаторов в процессе превращения углеводородных газов, исследовали с помощью дериватографа Q-1500 системы Паулик-Паулик-Эрдей (MOM, Венгрия) с обработкой результатов измерений с использованием программного продукта Tanaliz, обеспечивающего контроль и измерение температуры (T) и скорости (V) нагрева образца, изменение массы образца (ТГ), тепловых эффектов (ДТА). Скорость нагревания в экспериментах составляла 10 °С/мин, масса исследуемого образца – 400 мг, измерения проводились в атмосфере воздуха. Образцом сравнения служил оксид алюминия (α-Al₂O₃).

В качестве исходного газообразного углеводородного сырья, приближенно моделирующего состав реального ПНГ, использовали пропан-бутановую фракцию (ПБФ) различного состава (ПБФ-1 и ПБФ-2), а также ПГ, отобранный из магистрального газопровода. Компонентный состав исходных углеводородных газов представлен в табл. 1.

Закономерности превращения ПБФ и ПГ в присутствии исследуемых катализаторов изучали на стендовой установке проточного типа со

ТАБЛИЦА 1

Компонентный состав исходного углеводородного сырья

Компонент	Формула	Содержание, мас. %		
		ПГ	ПВФ-1	ПВФ-2
Метан	CH ₄	83.2	0	0
Этан	C ₂ H ₆	7.9	0	17.5
Пропан	C ₃ H ₈	5.0	77.4	49.3
Бутаны	C ₄ H ₁₀	3.9	22.6	33.2

стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур 450–650 °С и объемной скорости подачи сырья 250 ч⁻¹. Продолжительность опыта при каждой температуре составляла 60 мин, до и после каждого опыта реактор с образцом продували азотом. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2” (ГК “Новые технологии”, Россия). В ходе экспериментов определяли степень превращения исходного углеводородного сырья, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения ПГ в присутствии полученных цеолитных

катализаторов. Видно, что немодифицированный цеолит проявляет низкую активность в процессе превращения ПГ в ароматические углеводороды: конверсия ПГ при 650 °С составляет 18 %, а выход ароматических углеводородов – 7.7 %. Модифицирование цеолита цинком приводит к изменению его активности в процессе превращения ПГ. Степень превращения ПГ на образце Zn-ZSM-5 и выход ароматических углеводородов увеличиваются с подъемом температуры и при 650 °С достигают 31 и 26.7 % соответственно (рис. 1). Селективность образования ароматических углеводородов в интервале 500–650 °С изменяется от 69.1 до 85.6 % (см. табл. 2). В составе жидких продуктов реакции преобладают бензол и нафталин, доля которых увеличивается с ростом температуры процесса. В составе газообразных продуктов с повышением температуры реакции увеличивается концентрация водорода, снижается содержание низших алканов и алкенов.

Образец Ga-AC проявляет более низкую каталитическую активность в процессе превращения ПГ в ароматические углеводороды по сравнению с Zn-ZSM-5, но более высокую по сравнению с немодифицированным цеолитом H-ZSM-5. Выход ароматических углеводородов на нем при 650 °С составляет 17.7 %, что на 9.0 % меньше, чем на Zn-ZSM-5. Это, по-видимому, связано с ростом скорости протекания реакции гидрирования образующихся промежуточных соединений

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на немодифицированном и модифицированных цеолитах

T, °C	X, %	Содержание, мас. %								Y _{АрУ} , %	S _{АрУ} , %
		H ₂	Алканы	Алкены	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈₋₉	C ₁₀ H ₈	C ₁₁₋₁₂		
Катализатор H-ZSM-5											
500	13	1.18	86.83	8.16	2.43	0.99	0.19	0.10	0.12	3.8	29.0
550	16	1.56	84.38	7.96	4.47	0.94	0.11	0.31	0.25	6.1	39.1
600	17	1.72	83.38	7.88	5.20	0.68	0.07	0.70	0.37	7.0	42.2
650	18	1.76	83.15	7.35	5.80	0.72	0.03	0.79	0.40	7.7	43.5
Катализатор Zn-ZSM-5											
500	21	2.71	78.89	3.81	4.53	1.93	0.30	6.44	1.39	14.6	69.1
550	25	3.89	73.70	1.39	5.86	0.73	0.10	10.79	3.54	21.0	83.6
600	28	3.98	72.02	0	7.95	0.27	0.14	13.40	2.24	24.0	84.5
650	31	4.81	68.49	0	8.80	0.28	0.16	15.74	1.72	26.7	85.6
Катализатор Ga-AC											
500	19	2.48	80.72	4.90	6.46	1.01	0.09	2.96	1.38	11.9	61.7
550	22	2.82	78.55	4.23	6.65	0.55	0.04	5.76	1.40	14.4	67.0
600	23	3.11	76.95	3.82	7.19	0.27	0.03	7.01	1.62	16.1	70.0
650	25	3.20	75.83	3.23	7.36	0.34	0.01	8.37	1.66	17.7	71.7

Примечание. T – температура процесса; X – конверсия газа; Y_{АрУ} – выход ароматических углеводородов; S_{АрУ} – селективность образования ароматических углеводородов.

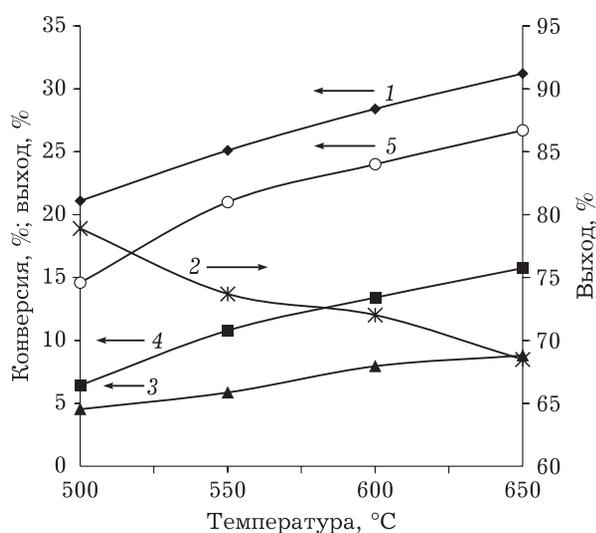


Рис. 1. Зависимость конверсии (1) природного газа на Zn-ZSM-5 и выходов алканов (2), бензола (3), нафталина (4) и ароматических углеводородов C₆₊ (5) от температуры процесса.

на активных металлсодержащих центрах, содержащих галлий.

Результаты исследований по превращению ПБФ разного состава на катализаторах Zn-ZSM-5 и Ga-AC приведены в табл. 3. Видно, что на образце Zn-ZSM-5 заметное превращение ПБФ-1 начинается при температуре реакции 450 °C. С повышением температуры конверсия исход-

ного сырья быстро растет и при 600 °C достигает 100 %. Образование ароматических углеводородов начинается при 450 °C, а максимальный их выход составляет 44.2 % при 600 °C. Следует отметить, что на состав образующихся ароматических углеводородов существенно влияет температура процесса. При ее повышении возрастает образование бензола, метил- и диметилнафталинов, снижается концентрация ксилолов и алкилбензолов C₈₊, а содержание толуола проходит через максимум при температуре 550 °C.

Исходное сырье ПБФ-2 со значительным содержанием этана подвергается превращению несколько хуже, чем ПБФ-1. В процессе конверсии ПБФ-2 образец Zn-ZSM-5 характеризуется более низкой общей каталитической активностью. Так, конверсия ПБФ-2 при 550 °C составляет всего 82 %, при этих же условиях ПБФ-1 превращается практически полностью. В то же время при оптимальных температурах проведения процесса (550–600 °C) выход ароматических углеводородов в случае превращения ПБФ-2 незначительно отличается от выхода ароматических углеводородов, образующихся при превращении ПБФ-1.

Аналогичные зависимости основных показателей процесса от температуры и состава исходного газообразного сырья наблюдаются для

ТАБЛИЦА 3

Показатели процесса превращения пропан-бутановых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах

Исходное сырье	T, °C	X, %	S ₁ , %	S ₂ , %	S ₃ , %	S ₄ , %	Y _{АрУ} , %
Катализатор Zn-ZSM-5							
ПБФ-1	450	39	5.5	83.9	3.2	7.4	2.9
	500	86	2.5	61.2	1.2	35.1	30.2
	550	99	2.9	58.5	0.8	37.8	37.7
	600	100	3.3	51.3	1.1	44.2	44.2
ПБФ-2	450	25	7.7	78.6	6.1	7.6	1.8
	500	64	3.1	54.7	2.2	40.0	25.6
	550	82	3.4	52.1	1.1	43.4	35.5
	600	82	4.5	41.2	1.6	52.7	43.5
Катализатор Ga-AC							
ПБФ-1	450	41	3.8	48.6	4.2	43.4	17.9
	500	74	3.9	47.5	4.1	44.5	32.9
	550	94	3.9	48.1	3.4	44.6	40.9
	600	98	4.1	47.9	3.2	44.8	44.1
ПБФ-2	450	31	5.8	61.3	4.7	28.2	8.7
	500	64	4.1	48.0	3.4	44.5	28.5
	550	79	4.2	47.7	2.4	45.7	36.2
	600	82	4.5	43.4	2.4	49.7	40.7

Примечание. S₁, S₂, S₃ и S₄ – селективность образования водорода, алканов, алкенов и ароматических углеводородов соответственно.

ТАБЛИЦА 4

Состав продуктов превращения пропан-бутановых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах ($T = 550$ °С)

Исходное сырье	Выход катализата, мас. %	Состав жидких продуктов, мас. %			Состав газообразных продуктов, мас. %				
		БТК-фракция	Алкил-бензолы	Нафталины	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Алкены C ₂ -C ₄	Алканы C ₃ -C ₄
Катализатор Zn-ZSM-5									
ПБФ-1	37.7	69.5	2.0	28.5	4.6	39.4	54.2	1.3	0.5
ПБФ-2	35.5	70.7	3.0	26.3	4.3	31.5	61.6	1.4	1.2
Катализатор Ga-AC									
ПБФ-1	40.9	70.1	4.6	25.3	6.5	47.0	30.1	5.7	10.7
ПБФ-2	36.2	69.8	4.5	25.7	6.1	36.8	49.1	3.0	5.0

ТАБЛИЦА 5

Зависимость каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов в процессе превращения пропан-бутановых фракций от времени работы

Исходное сырье	t, ч	T, °С	X, %	Y _{Арв} , %	S _{Арв} , %	S _{Кр} , %	S _{Дер} , %
Катализатор Zn-ZSM-5							
ПБФ-1	1	550	100	33.4	33.4	62.6	0.9
	2	550	100	33.9	33.9	62.1	1.0
	4	550	100	36.3	36.6	59.8	1.0
	8	550	95	33.4	35.3	59.7	2.2
	12	550	75	28.0	37.2	52.7	7.0
	16	550	59	22.9	38.8	43.7	13.9
	17	600	61	24.7	40.5	37.9	20.8
	18	600	57	17.9	31.6	33.4	31.4
	20	600	38	8.5	22.5	24.9	49.7
ПБФ-2	1	550	82	44.7	54.5	41.5	0.9
	2	550	82	39.5	48.2	47.4	1.0
	4	550	82	35.6	43.6	51.7	1.2
	8	550	81	34.2	42.2	52.9	1.4
	12	550	79	33.4	42.1	52.5	1.8
	16	550	77	30.9	40.4	53.5	2.5
	17	600	82	43.6	53.2	40.7	2.4
	18	600	82	34.3	41.8	51.4	2.9
	20	600	81	25.0	30.9	61.8	3.6
Катализатор Ga-AC							
ПБФ-1	1	550	96	50.2	52.5	41.8	2.3
	2	550	91	41.8	46.1	46.0	4.1
	4	550	85	38.1	44.8	45.3	6.1
	8	550	68	29.3	42.9	42.8	10.7
	12	550	51	17.7	34.8	42.8	18.5
	13	600	55	22.0	40.2	29.7	27.1
	14	600	35	9.0	25.7	29.0	42.5
	16	600	22	3.5	15.6	29.7	52.6
ПБФ-2	1	550	81	44.6	55.3	38.6	1.8
	2	550	79	36.8	46.8	45.9	2.8
	4	550	76	35.0	46.1	45.3	4.2
	8	550	63	28.9	45.5	41.2	9.0
	12	550	46	20.1	43.7	34.6	17.6
	13	600	46	22.3	48.0	18.6	30.1
	14	600	32	11.5	35.5	17.2	44.3
16	600	22	4.4	20.1	18.6	58.9	

Примечание. S_{Кр}, S_{Дер} – селективность крекинга и дегидрирования соответственно.

Ga-AC. На образце Ga-AC заметное превращение ПБФ-1 начинается так же при 450 °С, при этой температуре образуется достаточно большое количество ароматических углеводородов. С ростом температуры процесс выход ароматических

углеводородов увеличивается и при 600 °С достигает 44.1 %. В процессе превращения ПБФ-2 на Ga-AC образуется меньшее количество ароматических углеводородов, чем в случае использования ПБФ-1. Это объясняется

снижением скорости ароматизации углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекулах исходного газообразного сырья.

В табл. 4 приведены данные по выходу и составам ароматических углеводородов и газообразных продуктов превращения ПБФ на модифицированных цеолитных катализаторах. Максимальное количество ароматических углеводородов (40.9 %) при 550 °С образуется в процессе превращения ПБФ-1 на Ga-AC. При этом по количественному соотношению объединенных групп углеводородов катализаты, полученные при превращении на исследуемых катализаторах различных по составу ПБФ, различаются незначительно.

С увеличением содержания этана в исходном сырье в составе образующихся при его превращении газообразных продуктов уменьшается доля метана, а доля этана возрастает. При этом на образце Zn-ZSM-5 образуется больше алканов C_1-C_2 по сравнению с Ga-AC.

Для установления оптимальной продолжительности реакционного цикла катализатора, после которого не возникало бы затруднений с восстановлением его активности путем окислительной регенерации, важно определить природу и количество коксовых отложений, образующихся на поверхности катализатора в ходе реакции.

Результаты исследований по влиянию продолжительности работы катализаторов на их активность и селективность в процессе превращения ПБФ разного состава приведены в табл. 5. Видно, что на исследуемых цеолитных катализаторах ПБФ-1 и ПБФ-2 превращаются практически полностью при 550 °С, поэтому продолжительность их стабильной работы в одном реакционном цикле определяли при этой температуре.

Для корректного сопоставления результатов испытания катализаторов на разном по составу газообразном углеводородном сырье процесс проводили в течение 20 и 16 ч непрерывной работы для образцов Zn-ZSM-5 и Ga-AC соответственно, а анализ образующихся продуктов реакции осуществляли через равные промежутки времени.

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что активность катализатора Zn-ZSM-5 в процессе превращения ПБФ-1 при температуре 550 °С остается практически неизменной в течение 8 ч, после чего наблюдается снижение конверсии исходного сырья и выхода ароматических углеводородов. Одновременно увеличивается селективность образования низших олефинов, а селективность образования продуктов крекинга уменьшается. При повышении температуры реакции до 600 °С после 16 ч непрерывной работы катализатора не удается достичь исходных показателей активности. За 20 ч работы катализатора Zn-ZSM-5 выход образующихся на нем ароматических углеводородов снижается до 8.5 %, а степень превращения исходного сырья – до 38 %. При превращении ПБФ-2 на этом образце в течение всего реакционного цикла конверсия меняется незначительно, в то время как выход ароматических углеводородов постепенно снижается и после 16 ч работы при 550 °С составляет 30.9 %. Повышение температуры реакции до 600 °С приводит к восстановлению первоначальной активности и селективности катализатора в отношении образования ароматических углеводородов.

Для Ga-AC в процессе превращения ПБФ-1 наблюдается практически линейное снижение конверсии и выхода ароматических углеводоро-

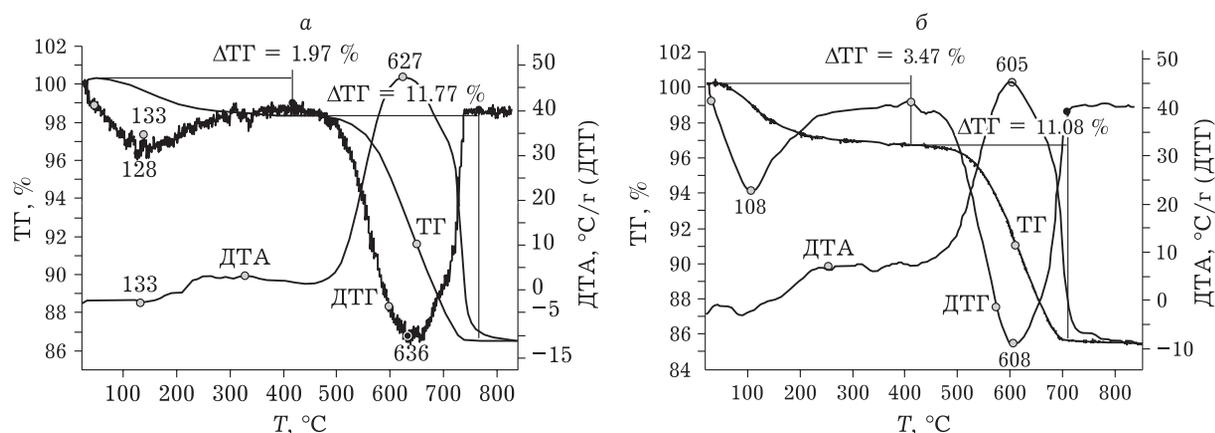


Рис. 2. Термограммы коксовых отложений катализатора Zn-ZSM-5 после 20 ч работы в процессе превращения ПБФ-1 (а) и ПБФ-2 (б).

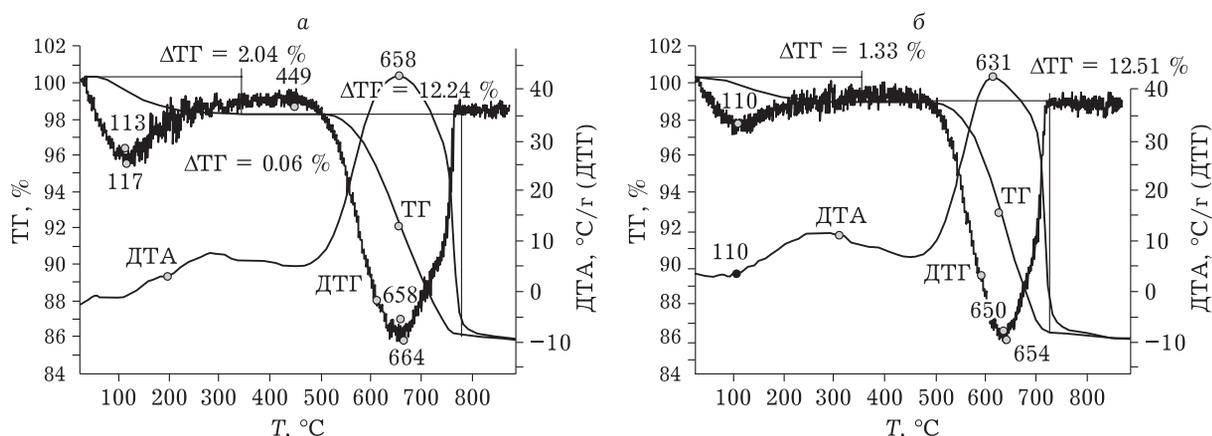


Рис. 3. Термограммы коксовых отложений Ga-AC после 16 ч работы в процессе превращения ПБФ-1 (а) и ПБФ-2 (б).

дов с увеличением времени работы катализатора (см. табл. 5). За 12 ч непрерывной работы при 550 °С степень превращения и селективность образования ароматических углеводородов на данном катализаторе снижаются на 45 и 17,7 % соответственно. Аналогичные зависимости основных показателей проведения процесса от времени работы Ga-AC наблюдаются при превращении ПБФ-2.

На рис. 2 и 3 приведены результаты термического анализа (ДТА и ТГ) исследуемых катализаторов. На термограммах показано изменение массы образца по отношению к массе навески закоксованного катализатора. Для количественного сопоставления результатов удобнее оперировать величиной, отнесенной к массе “чистого” (после выжигания кокса) катализатора. Пересчитанные соответствующим образом значения приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Данные термического анализа для катализаторов, проработавших в процессе превращения пропан-бутановых фракций

Катализатор (сырье, время работы)	Изменения массы, %	
	Вода	Кокс
Zn-ZSM-5 (ПБФ-1, 20 ч)	-1.97 (133 °С)	-11.77 (636, плечо 700 °С)
Zn-ZSM-5 (ПБФ-2, 20 ч)	-3.47 (107 °С)	-11.08 (608, плечо 665 °С)
Ga-AC (ПБФ-1, 16 ч)	-2.04 (112 °С)	-12.24 (658, плечо 740 °С)
Ga-AC (ПБФ-2, 16 ч)	-1.33 (110 °С)	-12.51 (650, плечо 706 °С)

Примечание. Приведены изменения масс по отношению к массе “чистых” (после выжигания кокса до 900 °С) катализаторов. В скобках указаны соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ.

Эндотермические эффекты в области 100–160 °С и соответствующие им максимумы на кривых ДТГ обусловлены удалением адсорбированной и слабосвязанной воды. Наблюдаемые выше 400 °С экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию коксовых отложений. По данным термического анализа, наибольшее количество кокса образуется на Ga-AC в процессе превращения ПБФ-2. Общая масса коксовых отложений для данного образца после 16 ч его работы составляет 12,51 %, температура начала и максимума выгорания кокса для этого катализатора находятся в области достаточно высоких значений, что свидетельствует об образовании на нем более плотных (конденсированных) углеродных отложений (см. табл. 6). Высокотемпературное плечо при 680–710 °С на кривой ДТГ близко к температуре выгорания сибунита (715 °С) и свидетельствует о формировании углеподобных отложений [5]. В процессе превращения ПБФ-1 на Ga-AC образуется несколько меньше кокса, чем при превращении ПБФ-2, однако максимум выгорания кокса смещен в область более высоких температур. Коксовые образования характеризуются меньшей однородностью, что подтверждается наличием плеча на кривой ДТА в высокотемпературной области после температурного максимума при 658 °С.

На образцах Zn-ZSM-5 после обработки ПБФ в течение 20 ч содержится меньше кокса, и образующиеся продукты уплотнения менее конденсированы, что подтверждается более низкой температурой окончания выгорания кокса (см. табл. 6). Наименьшее количество коксовых отложений образуется на катализаторе Zn-ZSM-5 при превращении ПБФ-2 и составляет 11,08 %.

ТАБЛИЦА 7

Характеристика исследуемых катализаторов

Катализатор	$S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	T_{max} , °С		Концентрация, мкмоль/г		
			T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
Zn-ZSM-5	393	2.6	165	420	447	128	575
Ga-AC	344	5.0	200	425	531	330	861

Примечание. T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых соответственно; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

Для данного образца наблюдаются более узкие пики на кривых ДТГ и ДТА с экзотермическим эффектом при 608 °С (см. рис. 2, б), что свидетельствует об однородности содержащихся углеродных отложений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что состав исходного сырья оказывает существенное влияние на выход ароматических углеводородов. При использовании ПБФ он значительно выше, чем при использовании ПГ. Это объясняется ростом скорости протекания реакции ароматизации при увеличении содержания в сырье углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле. С повышением температуры процессов превращения ПБФ и ПГ наблюдается увеличение выхода целевого продукта на исследуемых катализаторах. Обнаруженные отличия в поведении катализаторов могут быть связаны с различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу.

Катализатор Zn-ZSM-5 характеризуется развитой удельной поверхностью со средним диаметром пор 2.6 нм (табл. 7). Образец Ga-AC обладает более низкой удельной поверхностью, но при этом характеризуется большим средним диаметром пор – 5 нм. По данным термодесорбции аммиака, исследуемые катализаторы имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на термодесорбционных кривых. Высокотемпературный пик обычно относят к кислотным OH-группам, связанным с атомами Al каркаса цеолита. Они обуславливают брэнстедовскую кислотность цеолита и ответственны за его активность в реакциях превращения углеводородов. Как видно из данных табл. 7, катализаторы характеризуются наличием сильных кислотных центров близкой силы, но для Ga-AC их количество существенно выше. Кроме того, образец Zn-ZSM-5 содержит меньшее количество слабых кислотных центров,

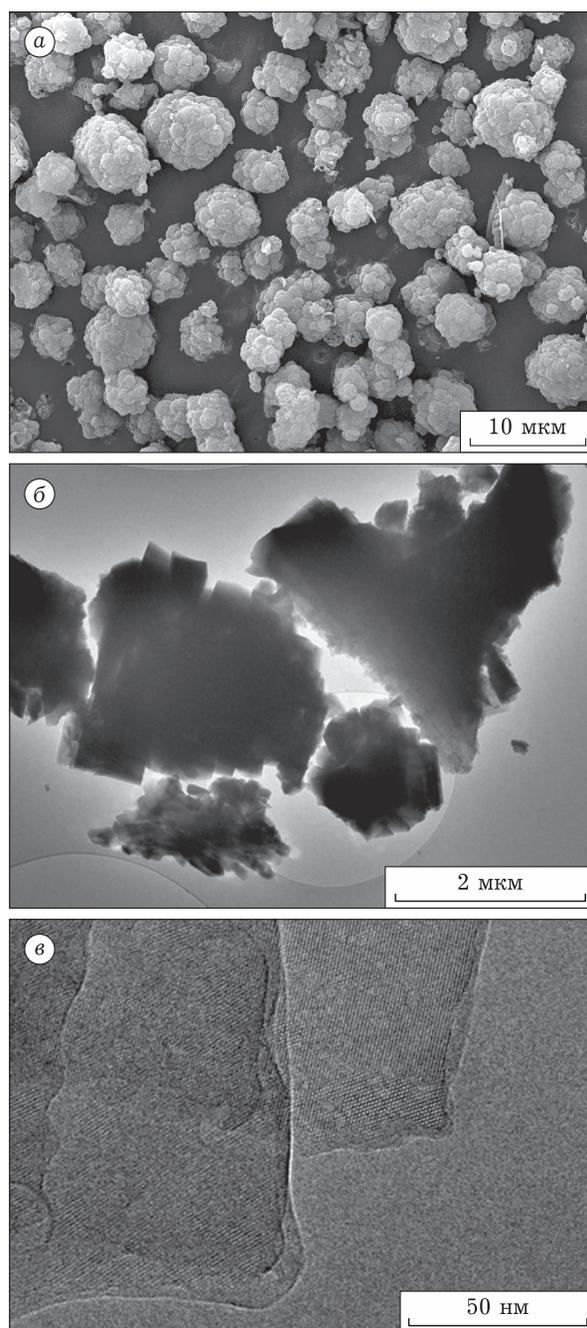


Рис. 4. Микроизображения образца Zn-ZSM-5: а, б – морфология частицы; в – изображение ПЭМБВР решетки цеолита.

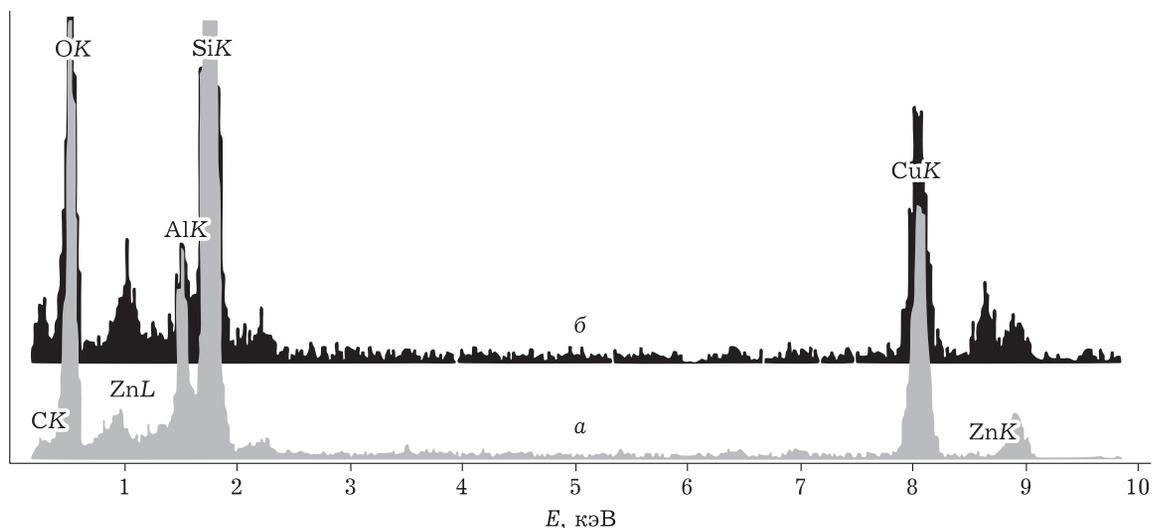


Рис. 5. Спектр EDX образца Zn-ZSM-5: *а* – полное отсутствие цинка в одном кристалле; *б* – присутствие цинка с атомным соотношением Zn/Si = 5 : 95 в другом кристалле цеолита.

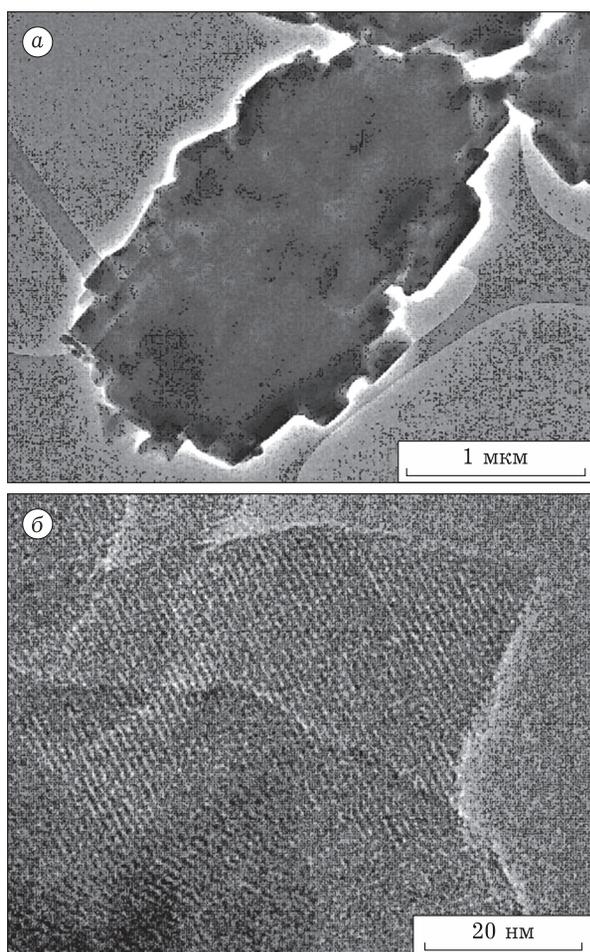


Рис. 6. Микроизображения образца Ga-AC: *а* – морфология частицы; *б* – изображение ПЭМВР решетки цеолита.

характеризующихся значительно меньшей силой по сравнению с силой центров Ga-AC.

Согласно данным электронно-микроскопических исследований, частицы Zn-содержащего цеолита имеют характерную для высококремнеземных цеолитов форму в виде поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов с размерами в несколько микрометров (рис. 4, *а*, *б*). Полосы решетки по своей ориентации и периодичности соответствуют внутренней канальной структуре цеолита, при этом отдельные частицы цинка не обнаружено (см. рис. 4, *в*).

По результатам EDX-анализа установлено неравномерное распределение цинка по кристаллам цеолита. Результаты элементного анализа показывают, что содержание цинка для разных кристаллов цеолита варьируется в диапазоне 0–5 ат. % (рис. 5). При этом, как правило, в дефектных кристаллах цеолита концентрация цинка намного выше.

По данным электронной микроскопии, частицы Ga-AC имеют морфологию блочных кристаллов со ступенчатой поверхностью размерами ~1 мкм (рис. 6, *а*). На снимке ПЭМВР приведен прозрачный для электронов участок кристаллической решетки с параметром $d_{200} \approx 1.0$ нм, характерным для цеолита со структурой ZSM-5 (см. рис. 6, *б*). Полученные результаты указывают на однородность цеолита по своей внутренней структуре и полное отсутствие инородных частиц на поверхности его кристаллов, что соответствует представлению о катионно-дисперсном состоянии галлия в образце Ga-AC.

Согласно работам [6, 7], механизм ароматизации низкомолекулярных парафинов на H-ZSM-5

и цеолитах, модифицированных Zn и Ga, имеет принципиальные различия. Активность немодифицированных металлами H-ZSM-5 в ароматизации определяется наличием сильных брэнстедовских кислотных центров, на которых протекают крекинг насыщенных молекул и дальнейшие превращения образующихся олефинов – олигомеризация, перераспределение водорода, крекинг олигомеров.

Цеолиты, содержащие цинк и галлий, обладают ярко выраженными дегидрирующими свойствами апротонных кислотных центров, формирующихся при модифицировании. Льюисовские кислотные центры обладают электронно-акцепторными свойствами и способны к отщеплению гидрид-ионов от насыщенных молекул. Эти центры ускоряют дегидрирование низших парафинов, олефинов, нафтенов и малоактивны в реакции олигомеризации ненасыщенных молекул, за которую ответственны протонные кислотные центры [7, 8]. Таким образом, на цеолитах типа пентасилов, содержащих сильные льюисовские кислотные центры, образование ароматических углеводородов из насыщенных молекул с числом углеродных атомов меньше шести протекает через стадии дегидрирования исходных парафинов, олигомеризации олефинов, образования аллильных катионов, циклизации-ароматизации олигомеров, которым сопутствуют реакции крекинга, изомеризации и перераспределения водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных позволяет заключить, что оба исследуемых катализатора проявляют высокую активность в процессе ароматизации низших алканов C₂–C₄. Селективность образования ароматических углеводородов при 550 °С на образцах Ga-AC и Zn-ZSM-5 составляет 44.6 и 37.8 % соответственно, при практически полном превращении исходного сырья. В составе жидких продуктов реакции преобладает бензол-толуол-ксилольная фракция – более 70 %, концентрация нафталиновых углеводородов не превышает 30 %.

Проведенные исследования показали, что при превращении смеси низших алканов C₂–C₄ на цеолитсодержащих катализаторах выход арома-

тических углеводородов существенно выше, чем в случае использования природного газа, что связано с высокой термодинамической устойчивостью его основного компонента – метана.

Для достижения высокой эффективности процесса превращения низших алканов катализаторы должны обладать не только повышенной дегидрирующей и ароматизирующей активностью, но и низкой склонностью к коксообразованию. По сравнению с Ga-содержащим цеолитом Zn-ZSM-5 характеризуется более высокой стабильностью работы в процессе ароматизации низкомолекулярных парафинов C₂–C₄.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Дергачев А. А., Лapidус А. Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. 52, № 4 С. 15–21.
- 2 Зайковский В. И., Восмерикова Л. Н., Восмериков А. В. Природа активных центров In-, Zr- и Zn-алюмосиликатов структурного типа цеолита ZSM-5 // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 4. С. 589–595.
- 3 Xiao He, Zhang Junfeng, Wang Xiaoxing, Zhang Qingde, Xie Hongjuan, Hana Yizhuo, Tan Yisheng. A highly efficient Ga/ZSM-5 catalyst prepared by formic acid impregnation and *in situ* treatment for propane aromatization // Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5. P. 4081–4090.
- 4 Su Xiaofang, Zan Wang, Bai Xuefeng, Wanga Gaoliang, Wu Wei. Synthesis of microscale and nanoscale ZSM-5 zeolites: Effect of particle size and acidity of Zn modified ZSM-5 zeolites on aromatization performance // Catal. Sci. Technol. 2017. Vol. 7. P. 1943–1952.
- 5 Данилова И. Г., Паукштис Е. А., Калинин А. В., Чувилин А. Л., Литвак Г. С., Алтынников А. А., Ануфриенко В. Ф. Каталитические и физико-химические свойства продуктов окислительного уплотнения в реакции окислительного дегидрирования пропана диоксидом серы на SiO₂ // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, № 5. С. 747–760.
- 6 Миначев Х. М., Казанский В. Б., Дергачев А. А., Кустов Л. М., Бондаренко Т. Н. Роль кислотных центров различной природы в ароматизации низших алканов на Zn- и Ga-содержащих пентасилах // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303, № 2. С. 412–416.
- 7 Caeiro G., Carvalho R. H., Wang X., Lemos M. A. N. D. A., Lemos F., Guisnet M., Ramôa Ribeiro F. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. Vol. 255, No. 1–2. P. 131–158.
- 8 Mole T., Anderson J. R., Green G. The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts // Appl. Catal. 1985. Vol. 17, No. 1. P. 141–154.