

КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ И АКТИВИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ

С.Н. Джалилова¹, М.В. Ерофеев², В.С. Рипенко²

Научный руководитель - профессор В.И. Ерофеев

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

В последние годы в связи с открытием крупных газовых и нефтяных месторождений возникла острая необходимость в разработке новых процессов по переработке легкого углеводородного сырья: газовых конденсатов и попутных нефтяных газов (ПНГ) в различные ценные продукты. Одним из перспективных процессов переработки пропан-бутановой фракции (ПБФ) ПНГ может быть конверсия ПБФ в низшие олефины, арены на цеолитсодержащих катализаторах [1-5]. Целью настоящей работы являлось исследование процесса конверсии ПБФ в арены на цеолитных катализаторах, модифицированных ZnO, и активированных плазмой.

Микропористые цеолиты типа MFI синтезировали из щелочных алюмокремнегелей при 170-175 °С в течение 4 сут. с применением органической структурообразующей добавки «Х-масла», побочного продукта производства капролактама. В активную форму цеолиты Н-ЦКЕ-ХМ переводили путем обработки цеолита 1 М водным раствором NH₄NO₃ с последующим высушиванием при 110 °С и прокалкой при 600 °С в течение 4 ч. Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-ХМ оксидом цинка в количестве 3 мас. % проводили методом пропитки по влагоемкости цеолита. Гранулы цеолита Н-ЦКЕ-ХМ (2 x 3 мм) пропитывали водным раствором Zn(NO₃)₂ по влагоемкости цеолита, затем сушили 4 ч при 110°С и прокаливали 6 ч при 600 °С. Также были проведены исследования по влиянию плазменной активации на кислотные и каталитические свойства цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1 и 3 % ZnO. Активация производилась низкотемпературной плазмой диффузного разряда, формируемой в воздухе атмосферного давления при подаче 4-х наносекундного импульса напряжения амплитудой 25 кВ от генератора NPG-3500N на острый катод с малым радиусом кривизны равным 0.2 мм [8]. Максимальная концентрация электронов в плазме диффузного разряда составляла 10¹⁴ см⁻¹ при вкладываемой средней мощности 2 Вт. Образец катализатора в кварцевой кювете помещался на заземленный анод газоразрядной камеры на расстояние 8 мм от острого катода, после чего подвергался плазменной обработке в течение 10 минут с частотой 100 Гц, что соответствует 60000 импульсам. Конверсию ПБФ состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 мас. % проводили на модифицированных цеолитных катализаторах по методике, описанной в [3]. Исследование процесса конверсии ПБФ на исходном цеолите Н-ЦКЕ-ХМ показало, что с ростом температуры с 550 до 600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч⁻¹ выход жидких углеводородов повышается с 48,2 до 52,4 % (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на состав продуктов (мас. %) конверсии ПБФ на катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 3% ZnO, подверженные плазменной обработке, при объёмной скорости 240 ч⁻¹

Катализатор	Н-ЦКЕ-ХМ			3% ZnO/97%Н-ЦКЕ-ХМ			3% ZnO /97%Н-ЦКЕ-ХМ плазменная обработка		
	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Конверсия, %	79,3	80,6	81,6	84,5	90,4	91,5	83,2	90,8	94,0
Выход газовой фазы, %	46,8	44,0	41,6	37,0	33,1	31,8	30,1	22,1	18,5
Выход жидкой фазы, %	48,2	50,0	52,4	56,0	58,9	62,2	63,9	65,9	66,2
Состав газовой фазы									
Метан	27,0	27,0	25,5	19,7	23,1	24,8	13,7	18,4	21,7
Этан	19,1	16,5	13,5	28,4	34,7	34,0	20,6	28,6	31,9
Этилен	4,2	6,1	9,0	2,1	2,5	4,0	1,8	2,1	3,0
Пропан	42,7	43,0	42,8	41,4	30,0	27,2	54,3	40,4	31,4
Пропилен	3,5	4,4	5,7	3,5	5,1	8,0	3,5	5,1	7,1
Изобутан	1,3	0,9	0,8	0,3	0,1	0,1	0,5	0,3	0,2
Бутан	1,6	1,2	1,3	1,0	0,5	0,6	2,4	1,3	0,9
Состав жидкой фазы									
Бензол	10,6	6,6	11,4	17,2	14,4	20,5	14,7	7,3	21,6
Толуол	38,8	28,4	38	43,3	41,9	41,7	44,2	41,6	42,4
Этилбензол	2,7	2,3	2,3	1,2	0,8	1,0	1,4	1,3	1,0
m-ксилол	20,4	18,4	18,0	14,7	12,8	11,9	18,6	18,0	13,2
p-ксилол									
o-ксилол	6,4	6,2	5,7	3,5	3,0	2,7	4,7	4,6	3,2
Псевдокумол	1,6	1,9	1,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2
Нафталин	6,5	14,6	9,0	8,4	13,0	10,1	6,5	10,8	8,3
β- метилнафталин	4,3	9,9	5,6	8,6	6,8	5,4	6,6	12,3	4,7
α- метилнафталин	1,5	3,4	1,8	0,7	0,6	0,4	0,7	0,7	0,4

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 1 – УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ**

Основными продуктами среди жидких углеводородов являются арены: бензол, толуол, ксилолы и нафталины. Основными компонентами среди газообразных продуктов являются метан, этан, этилен и пропилен (табл. 1). Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-ХМ 3 мас. % ZnO приводит к повышению выхода аренов из ПБФ с ростом температуры процесса с 550 до 600 °С. Максимальный выход аренов из ПБФ наблюдается на катализаторе 3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ при 600 °С и составляет 62,2 %. Плазменная активация катализатора 1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ приводит к повышению выхода аренов из ПБФ. Максимальный выход аренов из ПБФ наблюдается при 600 °С на катализаторе 3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ, подвергнутом плазменной активации, и составляет 66,2 %.

Исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов, модифицированных ZnO и активированных плазмой, показало, что на исходном цеолите Н-ЦКЕ-ХМ наблюдаются две формы десорбции аммиака: низкотемпературный пик выходит на термодесорбционной кривой в области 100-300 °С с температурой максимума пика при 185 °С и относится к десорбции аммиака со слабых льюисовских кислотных центров цеолита, которыми в Н-ЦКЕ-ХМ являются преимущественно координационно-ненасыщенные ионы алюминия, и высокотемпературный пик - в области 350-650 с температурой максимума пика при 305 °С, относящийся к десорбции аммиака с сильных брэнстедовских кислотных центров цеолита, которыми являются ионы водорода мостиковых гидроксильных групп. Концентрация слабокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ, определенная по количеству десорбированного аммиака, составляет 600, а для сильнокислотных центров 421 мкмоль/г (табл. 2).

Таблица 2

Кислотные свойства цеолитных катализаторов, модифицированных ZnO, и активированных плазмой

Катализатор	T _{макс} , °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C _{сум}
Н-ЦКЕ-ХМ	185	305	600	421	1021
1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ	185	435	626	151	777
1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ (активация плазмой)	210	455	707	201	908
3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ	190	360	572	167	739
3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ (активация плазмой)	215	465	764	220	984

Примечание: T₁, T₂ – температура максимумов пиков для форм 1 и 2 десорбции аммиака; C₁, C₂ и C_{сум}. – концентрации кислотных центров в формах 1, 2 и суммарная соответственно.

Модифицирование Н-ЦКЕ-ХМ 1-3 % ZnO приводит к изменению их кислотных свойств. Концентрации слабокислотных центров для 1 % ZnO/99 % Н-ЦКЕ-ХМ возрастает до 626 мкмоль/г по сравнению с 600 мкмоль/г для Н-ЦКЕ-ХМ, с дальнейшим повышением содержания от 1 до 3 % ZnO в Н-ЦКЕ-ХМ уменьшается до 572 мкмоль/г. Концентрация сильнокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ составляет 421 мкмоль/г и с повышением содержания от 1 до 3 % ZnO в Н-ЦКЕ-ХМ происходит снижение концентрации сильнокислотных центров с 421 до 167 мкмоль/г (табл. 2). Плазменная активация цеолитных катализаторов 1 и 3 % ZnO приводит к изменению их кислотных характеристик. Низкотемпературные пики десорбции аммиака из катализаторов 1 и 3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ и подвергнутых плазменной активации смещаются в область более высоких температур и составляют 210 и 215 °С для 1 % ZnO/Н-ЦКЕ-ХМ и 3 % ZnO/Н-ЦКЕ-ХМ соответственно по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-ХМ. Высокотемпературные пики десорбции аммиака из катализаторов 1 и 3 % ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ и подвергнутых плазменной активации также смещаются в область более высоких температур и составляют 455 и 465 °С для 1 % ZnO/Н-ЦКЕ-ХМ и 3 % ZnO/Н-ЦКЕ-ХМ соответственно по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-ХМ. Важно отметить, что с ростом содержания от 1 до 3 % ZnO в Н-ЦКЕ-ХМ и подвергнутых плазменной активации концентрации слабокислотных и сильнокислотных центров увеличиваются от 707 и от 201 до 764 и от 220 мкмоль/г соответственно (табл. 2). Суммарные концентрации кислотных центров Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1 и 3% ZnO и подвергнутых плазменной активации, с ростом концентрации от 1 до 3 % ZnO повышаются с 908 до 984 мкмоль/г. Такой характер повышения концентрации обоих типов кислотных центров в цеолитах и модифицированных 1 и 3 % ZnO и активированных плазменной обработкой, а также и увеличение выхода жидких углеводородов из ПБФ можно объяснить тем, что в процессе плазменной активации происходит ионизация молекул кислорода и воды, которые присутствуют в воздухе камеры, и получающиеся ионы O²⁻, OH⁻ и H⁺ взаимодействуют с кислотными центрами катализатора и образуют дополнительно слабокислотные и сильнокислотные центры на поверхности модифицированных цеолитных катализаторов, что и приводит к повышению их активности и увеличению выхода аренов в процессе конверсии пропан-буновой фракции.

Литература

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А.// Успехи химии. 1990. Т.59. С.1522-1544.
2. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. В сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII межд. симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. Т.2. С. 44-47.
3. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of lower olefins from C₃-C₄ alkanes on ZSM-5 zeolites modified with alkali metals. Russian Journal of Physical Chemistry. 2000. V. 74. N suppl. 3. P. 537-540.
4. Джалилова С.Н., Ушева Н.В., Ерофеев В.И. Исследование и корректировка технологических режимов процессов подготовки нефтяного сырья. Успехи современного естествознания. 2017. № 4. С. 19-23.
5. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России № 2313487. 2007. Оpubл.: 27.12.2007. Бюл. № 36.