

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Discharge // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. – V. 6 – I. 41. – P. 1462–1468.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ

А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына

Научный руководитель профессор А.В. Восмерилов
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Неокислительная конверсия метана в ценные химические продукты представляет значительный интерес как перспективный процесс для переработки природного и попутных нефтяных газов, основным компонентом которых является метан. Наиболее активными катализаторами для этого процесса являются высококремнеземные цеолиты семейства пентасил, модифицированные ионами переходных металлов.

Для увеличения времени стабильной работы этих катализаторов используют дополнительное введение в их состав различных металлов [1, 2]. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния добавок наноразмерных порошками (НПП) Ni, Ag, Fe и Cu к катализатору Mo/ZSM-5 на его активность и стабильность в процессе превращения метана в ароматические углеводороды.

Катализатор Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения H-формы цеолита структурного типа ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) и наноразмерного порошка молибдена в вибромельнице в течение 2 ч. Полученную смесь прокаливали на воздухе при 540 °С в течение 4 ч. После этого к смеси добавляли наноразмерный порошок соответствующего металла и перемешивали в вибромельнице в течение 2 ч. Содержание Mo в катализаторе составляло 4.0 мас. %, а содержание Ni, Ag, Fe или Cu – 0.1 мас. %.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, температуры реакции 750 °С и объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹. Катализатор объемом 1.0 см³ с размером частиц 0.5-1.0 мм помещали на кварцевую решетку реактора, нагревали в токе гелия до температуры реакции и выдерживали при данной температуре в течение 10 мин, затем прекращали подачу гелия в реактор и начинали подавать метан (степень чистоты 99.9 об. %). Продукты реакции (водород, этан, этилен, бензол, толуол, нафталин) анализировали методом газовой хроматографии. Для оценки каталитической активности образцов определяли конверсию метана, выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения высокого разрешения периодических структур анализировали с применением метода Фурье.

Из приведенных на рис. 1 данных, видно, что добавка второго металла увеличивает активность и стабильность Mo/ZSM-5 катализатора. Наибольшей активностью характеризуется образец 0.1% Fe-4.0% Mo/ZSM-5, максимальная конверсия метана на нем достигается в первые 20 мин реакции и составляет 16.7%. Наименьшей активностью в первые 20 мин реакции обладает катализатор 0.1% Ni-4.0% Mo/ZSM-5, конверсия метана на нем составляет 13.6% и не значительно превышает степень превращения метана на исходном образце 4.0% Mo/ZSM-5

(13.5%). В ходе реакции конверсия метана на всех исследуемых катализаторах постепенно снижается.

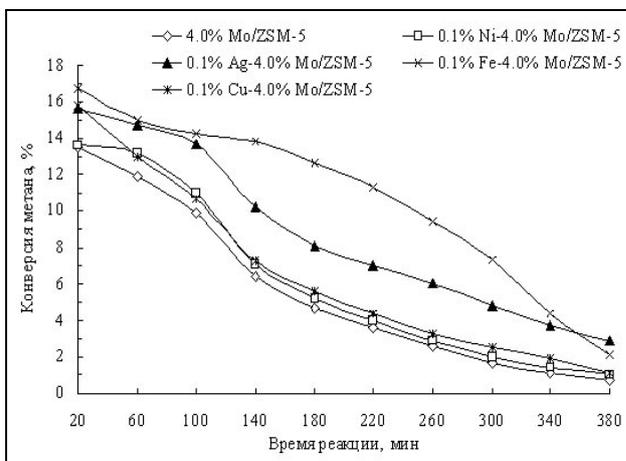


Рис. 1 Зависимость конверсии метана от времени работы Mo/ZSM-5 катализатора, содержащего НПП Ag, Cu, Ni и Fe

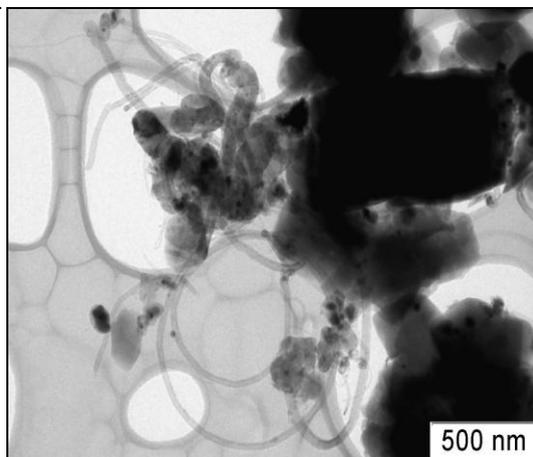


Рис. 2 Снимки углеродных нитей в катализаторе 0,1% Ni-4,0% Mo/ZSM-5 после 380 мин реакции

С использованием метода ПЭМВР установлено, что на отработанном в течение 380 мин в реакции дегидроароматизации метана катализаторе 0.1% Ni-4.0% Mo/ZSM-5 образуются углеродные нанотрубки, которые дезактивируют активные центры катализатора, что приводит к быстрой потере его активности (рис. 2).

Анализ состава газообразных продуктов конверсии метана показал, что в их составе содержатся этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1.5 %. На всех исследуемых катализаторах выход газообразных продуктов в начале процесса увеличивается, а к концу – уменьшается.

В составе жидких продуктов конверсии метана содержатся, преимущественно, бензол и нафталин. Наибольший выход бензола (6.9%) достигается в первые 20 мин реакции на катализаторе 0.1% Fe-4.0% Mo/ZSM-5. На всех изученных катализаторах выход бензола уменьшается со временем реакции.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что добавление второго металла в Mo/ZSM-5 катализатор приводит к увеличению активности и стабильности катализатора.

Это связано с тем, что в катализаторе происходит образование биметаллических активных центров (Me-Mo), которые препятствуют выходу алюминия из кристаллической решетки цеолита и уменьшают скорость образования кокса в процессе реакции.

Наибольшее влияние оказывает добавка нанопорошка железа, что, вероятно, обусловлено образованием дополнительного количества, наряду с Mo-содержащими центрами, металлических центров для активации метана и дальнейшего превращения промежуточных продуктов в ароматические соединения.

Литература

1. Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металлцеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. – 2013. – Т.82. – № 6. – С. 576-585.

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

2. Abdelsayed V., Shekhawat D., Smith M.W. Effect of Fe and Zn promoters on Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization // Fuel. – 2015. – V. 139. – P. 401-410.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ C₃-C₄ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИДОМ ЦИНКА В.В. Хасанов¹, Джалилова С.Н.¹, Л.А. Богданкова², В.И. Ерофеев¹

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев¹

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

²Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

В современной нефтегазохимической промышленности одной из главных актуальных проблем является утилизация и химическая переработка попутных нефтяных газов. Одним из наиболее перспективных методов переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) является процесс конверсии на цеолитных катализаторах [1-9]. Целью данной работы является изучение влияния добавок солей ZnS различной концентрации на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В настоящей работе высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 получали из щелочных алюмокремнегелей при 175 °С в течение 2-4 сут с использованием спиртовой фракции (побочного продукта синтеза капролактама) в качестве структурообразующей добавки. В качестве модификатора использовался сульфид цинка. Эксперименты проводили в проточном реакторе $V_{\text{вн}} = 30 \text{ см}^3$ с неподвижной фазой катализатора, объем катализатора 6 см³. Температурный диапазон реакции 525 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья $W = 240 \text{ ч}^{-1}$, давление внутри реактора $P = 1 \text{ АТМ}$. Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,3 %, этан – 3,0 %, пропан – 80,9 %, бутан – 12,4 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 1, 3 и 5 %. Каждая серия опытов разбивалась на 4 диапазона температур с 525 до 600 °С с шагом в 25 °С. Реакция для каждой температуры длилась 2 часа. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения в водяном холодильнике и сепараторе. Качественный и количественный анализы продуктов реакции и исходного сырья проводился с использованием метода газовой хроматографии с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проходило на медной насадочной колонке ($l = 3 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$), наполненной 8% NaOH/Al₂O₃, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м * 0,25 мм * 0,5 мкм), определение веществ проводилось на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий, результаты исследований представлены в таблице.

Степень конверсии алканов C₃-C₄ ПНГ повышается с увеличением температуры для всех образцов в диапазоне температур 525-600 °С. Это в основном происходит в результате увеличения выхода непредельных углеводородов C₂-C₄ в газовой фазе и аренов с одним ароматическим кольцом (бензол, толуол, ксилолы) в жидкой фазе. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов в газообразных продуктах реакции с ростом температуры, что объясняется реакциями дегидрирования и крекинга алканов при повышении температуры. В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 600 °С наблюдается увеличение содержания бензола для всех образцов, причем для модифицированных образцов