

УДК 544.47.544.344.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МЕТАЛЛ-СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ НА АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

Ю.Н.Литвишков, Н.М.Гасангулиева, Ю.Р.Нагдалиева, Н.В.Шакунова,
А.И.Аскерова, А.М.Кашкай, З.Ф.Алескерова, З.Р.Джафаров

*Институт катализа и неорганической химии им.акад.М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана*

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: yuriylit@rambler.ru

В работе исследована активность цеолитсодержащих катализаторов, синтезированных на основе модифицированного ионом водорода природного морденита, диспергированного в металлсиликатной матрице, в процессе пиролиза низкооктанового бензина. Установлена зависимость суммарного выхода пирогаза и избирательности по низкомолекулярным олефинам C_2-C_4 от компонентного состава и условий структурирования металлсиликатной матрицы перед совмещением с цеолитсодержащим компонентом. Показано, что в присутствии предложенного цеолитсодержащего катализатора с оптимальным соотношением компонентов может быть достигнут приемлемый для практики выход суммы олефинов C_2-C_4 при температуре на $200-250^{\circ}C$ меньшей, чем при осуществлении термического пиролиза.

Ключевые слова: *цеолитсодержащий катализатор, металлсиликатная матрица, активность, пиролиз, низкооктановый бензин, олефиновые углеводороды.*

Низкомолекулярные олефины C_2-C_4 являются одним из важнейших видов исходного сырья, востребованного современной многотоннажной химической промышленностью. Основные источники их получения, базирующиеся в настоящее время на процессах гомогенного пиролиза прямогонных нефтяных фракций, в частности фракции низкооктанового бензина, практически достигли пределов своего развития, и все дальнейшие изыскания по усовершенствованию данных процессов не вносят значительных изменений в технико-экономические показатели [1,2].

Следует отметить, что существенным недостатком процесса гомогенного пиролиза - наиболее жесткой модификации деструктивных процессов, является необходимость, с целью увеличения выхода олефинов, ведение реакции при температуре $700 - 900^{\circ}C$, что определяет его высокую энергоемкость, а также низкую селективность образования олефинсодержащих газов (C_2-C_4) при значительном выходе кокса.

Осуществление пиролиза нефтяных углеводородов с участием гетерогенных

катализаторов при более низкой температуре ($600-650^{\circ}C$) в значительной степени позволило устранить перечисленные недостатки, и изыскание эффективных катализаторов процесса с целью перехода к его каталитической модификации является актуальной проблемой [3,4].

Исследования по подбору новых каталитических систем, проведенные нами ранее, показали, что образцы, синтезированные на основе модифицированных форм цеолита и металлсиликатной матрицы, проявляют в процессе пиролиза низкооктановой бензиновой фракции достаточно высокую активность и избирательность по непредельным углеводородам C_2-C_4 [5].

Так, было установлено, что металлсиликатная матрица придает катализатору высокую механическую прочность и термостойкость, а также обеспечивает стабилизацию кристаллической фазы цеолитного компонента, оказывая влияние на чрезмерное проявление его активности, приводящее к дальнейшим нежелательным превращениям образующихся олефинов.

Наряду с этим, обладая эффективной пористой структурой, матрица обеспечивает доступ сырья к активным центрам, внутреннюю диффузию продуктов реакции к поверхности контакта и доступ кислорода для выжига кокса при ее регенерации.

Учитывая вышеуказанные свойства металлсиликатной матрицы, в предлагаемой работе было исследовано влияние соотношения ее компонентов ($\text{MeO}:\text{SiO}_2$) и условий синтеза на активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) в процессе пиролиза прямогонного бензина.

Ниже приведены данные по составу катализаторов серии ЦСК, синтезированных на основе водородной формы природного морденита Нахчыванского месторождения, состава в масс. %: SiO_2 - 72.08%; Al_2O_3 - 12.18; Fe_2O_3 - 0.95; CaO - 0.86; SrO - 0.12; K_2O - 2.09; Na_2O - 1.04; H_2O - 10.68, условно обозначенного (НМ), и металлсиликатной матрицы (MeSi), полученной методом совместного осаждения силиката натрия и соли соответствующего металла, где Me: Mg и Zr. При этом выполнялось весовое соотношение НМ: MeSi = 20:80.

Модифицированную протонную форму НМ получали методом ионного обмена исходного цеолита морденита в водном 0.1 н растворе NH_4Cl .

Подробно методы получения модифицированной формы цеолитного компонента и приготовления Mg- и Zr-содержащей силикатной матрицы описаны в [6-7].

В соответствии с разработанными нами принципами конструирования потенциальных катализаторов путем включения цеолитсодержащей составляющей в металлсиликатную матрицу, синтезированные образцы обозначались как:

1. ЦСК-1 - катализатор, состоящий из модифицированной протонной формы морденита (НМ), внедренной в небогащенную ZrSi - матрицу (Кат-1), синтезированную методом совместного осаждения, при соотношении основных компонентов $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2 = 25:75$.

2. ЦСК-2 получен на основе цеолитного компонента НМ и ZrSi - матрицы с дальнейшим ее обогащением ZrO_2 (Кат-2).

3. ЦСК-3 - катализатор, состоящий из модифицированной протонной формы морденита (НМ), внедренной в небогащенную MgSi матрицу (Кат-3), характеризующуюся следующим соотношением компонентов $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 25 : 75$.

4. ЦСК-4 получен на основе (НМ) и MgSi - матрицы (Кат-4) с последующим обогащением ее MgO .

В качестве конвертируемого сырья использовали низкооктановый бензин с О.Ч. 42-45, н.к. - к.к.: 45-130⁰С, d_4^{20} - 0.7100-0.7450, n_d^{20} - 1.4100-1.4160, имеющий следующий групповой углеводородный состав, % масс.: ароматические - 5.6-6.0; парафиновые + нафтеновые - (60.0-63.5) + (38.7-45.0); непредельные - (0.35-0.40).

Процесс проводили на лабораторной установке проточного типа, при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, в температурном интервале 600-650⁰С и атмосферном давлении. Активность катализаторов оценивали по выходу низкомолекулярных олефинов.

Состав полученного пирогаза определяли на хроматографе марки ЛХМ-8МД. Для разделения газообразных продуктов реакции использовали три колонки: колонка 1 (1м × 3мм, цеолит 13X) для анализа H_2 , O_2 , N_2 и CH_4 ; колонка 2 (6м × 3мм, неподвижная фаза - эфир триэтиленгликоля и н-масляной кислоты, нанесенный в количестве 20 масс. % на кирпич ИНЗ-600) для анализа углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_5$ и колонка 3 (8м × 3мм, неподвижная фаза - вазелиновое масло в количестве 40 масс.%, нанесенное на диатомитовый кирпич) - для разделения этана и этилена.

С целью исследования влияния природы металлсиликатной матрицы на каталитические характеристики композиций (ЦСК 1-4), проводилась оценка активности не содержащих цеолитный компонент образцов металлсиликатной матрицы небогащенных и обогащенных ZrO_2 и MgO , обозначенных, соответственно, (Кат - 1-4).

Зависимость выхода пирогаза, а также низкомолекулярных олефинов – C_2H_4 , C_3H_6 , и содержания суммы олефинов $C_2 - C_4$ в составе пирогаза в процессе пиролиза бензина при температурах 600, 625, 650 $^{\circ}C$ представлена на рис. 1-4.

Как видно из представленных данных, все использованные образцы металлсиликатных матриц проявляют заметную активность в процессе пиролиза бензиновой фракции.

В то же время, в зависимости от природы металлсиликатной матрицы, наблюдается различие в выходах целевых низкомолекулярных олефинов. Так, сопоставление результатов по превращению бензиновой фракции в присутствии исходной (Кат-1) и обогащенной диоксидом циркония $ZrSi$ – матрицы (Кат-2), свидетельствует о

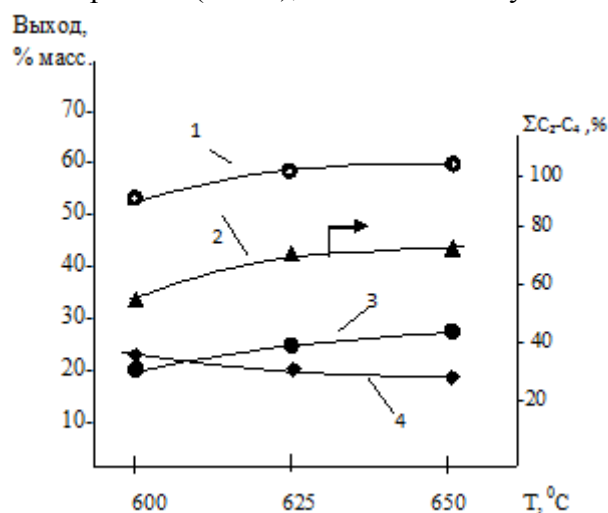


Рис.1. Зависимость выхода пирогаза (1), содержания суммы олефинов C_2-C_4 в контактном газе (2), этилена (3) и пропилена (4) от температуры пиролиза низкооктановой бензиновой фракции в присутствии $ZrSi$ матрицы, не содержащей цеолитного компонента.

большой активности последней. При этом выход пирогаза возрастает с 60.0% до 65.0%, а содержание суммы олефинов $C_2 - C_4$ в контактном газе с 60.5% до 63.0%.

В противоположность цирконийсиликатной матрице, обогащение магнийсилкатной матрицы оксидом магния не приводит к качественной аналогии результатов (рис.3,4).

Так, при переходе от образцов магнийсилкатной матрицы не обогащенной оксидом магния к обогащенной, превращение бензиновой фракции во всем изученном температурном интервале характеризуется снижением выхода пирогаза в среднем на 16%, содержанием суммы олефинов $C_2 - C_4$ в контактном газе на 21% и выходом этилена на 30%. При этом выход пропилена практически не изменяется.

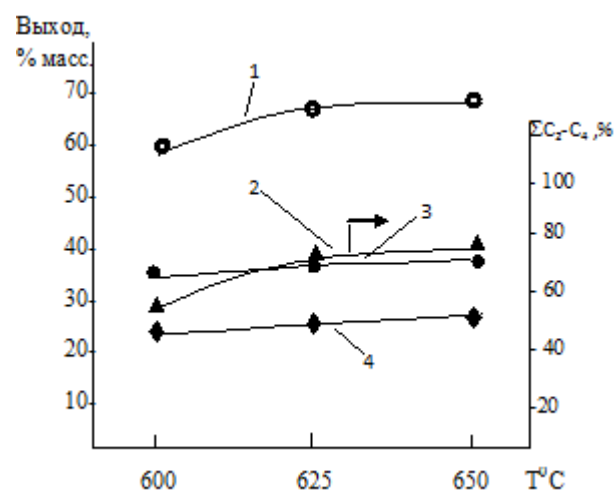


Рис.2. Зависимость выхода пирогаза (1), содержания суммы олефинов C_2-C_4 в контактном газе (2), этилена (3) и пропилена (4) от температуры пиролиза низкооктановой бензиновой фракции в присутствии обогащенной диоксидом циркония $ZrSi$ матрицы, не содержащей цеолитного компонента.

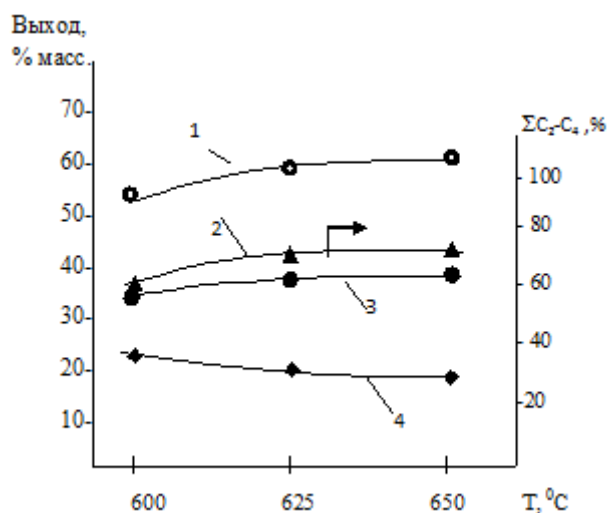


Рис.3 Зависимость выхода пирогаза (1), содержания суммы олефинов C₂-C₄ в контактном газе (2), этилена (3) и пропилена (4) от температуры пиролиза низкооктановой бензиновой фракции в присутствии MgSi матрицы, не содержащей цеолитного компонента.

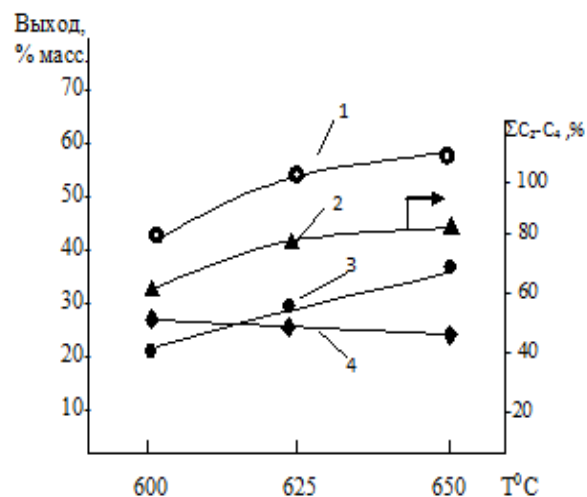


Рис.4. Зависимость выхода пирогаза (1), содержания суммы олефинов C₂-C₄ в контактном газе (2), этилена (3) и пропилена (4) от температуры пиролиза низкооктановой бензиновой фракции в присутствии обогащенной оксидом магния MgSi матрицы не содержащей цеолитного компонента.

Результаты исследования активности водородной формы цеолитсодержащего компонента (НМ), а также катализаторов, полученных совмещением цеолитного компонента с металлсиликатной матрицей (серия ЦСК) в процессе пиролиза бензина в температурном интервале 600 – 650⁰С представлены в таблице.

Видно, что при температуре 650⁰С по сравнению с 600⁰С наблюдается повышение выхода пирогаза как в присутствии образца НМ, так и образцов серии ЦСК, но при этом повышается также количество отлагающегося кокса. Одновременно имеет место снижение содержания олефинов ΣC₂ - C₄ в составе пирогаза, однако в расчете на пропущенное сырье выход низкомолекулярных олефинов возрастает.

Установлено, что компаундирование цеолитного компонента НМ с металлсиликатной матрицей, существенно влияет на активность полученных катализаторов серии ЦСК.

Так, при сопоставлении активности образцов цеолитного компонента НМ с активностью образцов серии ЦСК, синтезированных совмещением водородной формы цеолитного компонента, соответственно, с обогащенной ZrO₂ (MgO) и необогащенной металлсиликатной матрицей было выявлено увеличение выхода пирогаза в среднем на 15% и увеличение содержания суммы олефинов C₂ -C₄ в составе пирогаза на ~10%.

Из приведенных данных также видно, что образцы катализаторов серии ЦСК, синтезированные на основе MgSi матрицы, превосходят по сопоставляемым показателям активности образцы, полученные на основе ZrSi матрицы. При этом установлено, что обогащение цирконийсиликатной матрицы оксидом циркония приводит к ожидаемому росту активности потенциальных образцов катализаторов серии ЦСК, в то время, как обогащение магнийсиликатной матрицы оксидом магния влечет за собой снижение активности.

Табл. Результаты оценки активности синтезированных образцов катализатора в процессе пиролиза бензина

Образец	Т°С	Пиро-газ, масс %	Кокс, масс %	Н ₂ , масс %	СН ₄ , масс %	С ₂ H ₆ , масс %	С ₂ H ₄ , масс %	С ₃ H ₈ , масс %	С ₃ H ₆ , масс %	ΣС ₄ H ₁₀ , масс %	ΣС ₄ H ₈ , масс %	С ₄ H ₆ , масс %	ΣС ₃ H ₁₂ , масс %	ΣС ₂ -С ₄ в пиро-газе, масс %	ΣС ₂ -С ₄ на сырье, % масс.
НМ	600	51.4	5.6	1.5	5.5	19.4	22.4	4.9	30.5	0.4	12.8	0.3	1.8	66.5	34.2
	650	58.0	6.0	1.4	7.0	21.8	24.6	4.2	28.7	0.2	10.0	-	2.1	63.3	36.7
ЦСК-1	600	52.0	60.4	3.7	1.4	10.8	10.0	28.0	3.5	28.5	2.8	11.8	0.2	3.0	68.5
	650	63.7	69.5	4.9	1.7	11.5	9.0	30.2	3.9	26.7	4.2	6.3	0.3	6.2	63.5
ЦСК-2	600	61.6	5.3	1.4	2.2	8.7	27.0	7.4	29.3	5.8	12.2	2.7	3.3	71.2	43.9
	650	69.7	5.9	1.7	6.6	10.0	32.4	4.4	23.1	2.6	9.3	2.0	7.9	66.8	46.6
ЦСК-3	600	60.6	4.4	1.3	7.6	5.3	33.3	2.7	29.6	4.8	11.0	1.2	3.2	75.1	45.5
	650	75.7	4.9	1.4	3.5	2.1	33.0	5.6	34.7	8.0	10.0	1.1	10.3	71.1	53.8
ЦСК-4	600	59.3	6.8	1.7	4.8	10.8	30.0	3.0	32.2	2.7	9.8	0.3	4.7	72.3	42.8
	650	63.6	8.3	1.7	5.9	15.8	33.0	1.9	30.2	1.8	6.9	0.5	2.3	70.6	44.8

Таким образом, на основании полученных результатов исследования активности синтезированных нами катализаторов, состоящих из модифицированной водородной формы цеолитного компонента, диспергированного в металлсиликатной матрице, можно придти к следующему заключению:

- установлена возможность осуществления процесса каталитического пиролиза низкооктанового бензина с приемлемым

для практики выходом олефиновых углеводородов $C_2-C_4 \sim 75\%$ масс. при температуре на $200-250^{\circ}C$ ниже, чем при термическом пиролизе.

- путем варьирования компонентного состава, условий структурирования металлосиликатной матрицы и диспергирования в ней модифицированного цеолитного компонента достигнута возможность регулирования показателей процесса по суммарному выходу олефиновых углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельникова С.А., Хаимова Т.Г., Мхитарова Д.А. Современные тенденции развития процесса пиролиза за рубежом. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1984, №5, с. 32.
(*Melnikova S.A., Haimova T.G., Mhitarova D.A. Sovremennye tendencii razvitiya procesa piroliza za rubezhom. // Neftepererabotka i neftehimija. 1984, №5, s. 32.*)
2. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья. / Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е.Бабаш и др. М.: Химия, А.Е. Драбкина. Л.:Химия, 1989. 424 с.
(*Muhina T.N. Piroliz uglevodorodnogo syrja. / T.N.Muhina, N.L.Barabanov, S.E.Babash i dr. M.: Himija, A.E.Drabkina. L.:Himija, 1989, 424 s.*)
3. Зулфугаров З.Г., Шарифова Э.Б. и др. Влияние состава морденитсодержащих катализаторов на пиролиз углеводородного сырья. // Нефтехимия. 1983, т.23, №5, с.641.
(*Zulfugarov Z.G., Sharifova Je.B. i dr. Vlijanie sostava mordenitsoderzhashhih katalizatorov na piroliz uglevodorodnogo syrja. // Neftehimija. 1983. t.23. №5. S.641.*)
4. Барабанов Н.Л. Основные направления развития исследований процесса каталитического пиролиза углеводородов на этилен и пропилен. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1995, №4, с. 26.
(*Barabanov N.L. Osnovnye napravlenija razvitiya issledovanij procesa kataliticheskogo piroliza uglevodorodov na jetilen i propilen. // Neftepererabotka i neftehimija. 1995, №4, s. 26.*)
5. Мамедов А.Б., Гасангулиева Н.М., Зейналова Ф.А. и др. Пиролиз низкооктанового бензина в присутствии цеолитсодержащих катализаторов. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006, №4, с.45-47.
(*Mamedov A.B., Gasangulieva N.M., Zejnalova F.A. i dr. Piroliz nizkooktanovogo benzina v prisutstvii ceolitsoderzhashhih katalizatorov. // Neftepererabotka i neftehimija. 2006, №4, s.45-47.*)
6. Мамедов А.Б., Гасангулиева Н.М., Зейналова Ф.А. Влияние химического состава и среды синерезиса на структуру и активность катализаторов пиролиза бензина. // Химические проблемы. 2007, №2, с.284-287.
(*Mamedov A.B., Gasangulieva N.M., Zejnalova F.A. Vlijanie himicheskogo sostava i sredy sinerezisa na strukturu i aktivnost katalizatorov piroliza benzina. // Himicheskie problemy. 2007. №2. S.284-287.*)
7. Аскеров А.Г., Гасангулиева Н.М., Мамедов А.Б. и др. Адсорбционно-структурные характеристики и каталитическая активность магний-силикатных катализаторов. // Азерб.хим.журн. 1987, №4, с.64.
(*Askerov A.G., Gasangulieva N.M., Mamedov A.B. i dr. Adsorbcionno-strukturnye harakteristiki i kataliticheskaja aktivnost magnij-silikatnyh katalizatorov. // Azerb.him.zhurn. 1987, №4, s.64.*)

BENZİNİN PİROLİZİ PROSESİNDƏ METALSİLİKAT DAŞIYICININ KİMYƏVİ TƏRKİBİNİN VƏ SİNTEZ ŞƏRAİTİNİN SEOLİTTƏRKİBLİ KATALİZATORLARIN AKTİVLİYİNƏ TƏSİRİ

Yu.N.Litvişkov, N.M.Həsənquliyeva, Yu.R.Nağdəliyeva, N.V.Şakunova, A.İ.Əsgərova, A.M.Qaşqay, Z.F.Ələsgərova, Z.R.Cəfərov

*AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu
Az 1143 Bakı, H. Cavid pr. 113, e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Təqdim olunan işdə benzinin pirolizi prosesində təbii mordenitin hidrogen forması və metalsilikat daşıyıcı əsasında sintez olunmuş seolittərkibli katalizatorların aktivliyi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, piroqazın və aşağımolekullu olefinlərin C₂ – C₄ çıxımı və seçiciliyi seolit daxil edilməzdən əvvəl matrisin komponent tərkibi və struktur quruluşunun dəyişdirilməsi prosesindən asılıdır. Göstərilmişdir ki, təqdim olunan seolittərkibli katalizatorların komponent tərkibinin optimal nisbətində C₂ – C₄ olefinlərin praktik cəhətdən əlverişli çıxımına nail olmaq, prosesi termiki pirolizə nisbətən 200 – 250⁰C aşağı temperaturda aparmaq mümkündür.

Açar sözlər: seolittərkibli katalizator, metalsilikat matris, piroliz, aşağıoktanlı benzin, olefinlər.

EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION AND SYNTHESIS CONDITIONS OF METAL SILICATE MATRIX ON ACTIVITY OF ZEOLITE-CONTAINING CATALYST IN PYROLYSIS OF GASOLINE PROCESS

Y.N.Litvishkov, N.M.Hasanguliyeva, Y.R.Nagdaliyeva, N.V.Shakunova, A.I.Askerova, A.M.Kashkay, Z.F.Aleskerova, Z.R.Dzafarov

*Acad.M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the ANAS
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Activity of zeolites-containing catalysts synthesized on the basis of ion hydrogen-modified natural mordenite dispersed in metal-silicate matrix in the process of low-octane gasoline pyrolysis has been analyzed in the paper. Dependence of ultimate yield of pyro-gas and selectivity by low-molecular olefins C₂-C₄ out of blend composition and structuring metal silicate matrix conditions before combining with zeolites-containing component. It found that in the presence of zeolites-containing catalyst with optimum ratio of components the ultimate yield of olefins C₂-C₄ acceptable for practice can be achieved at 200-250⁰C, i.e. less than during thermal pyrolysis.

Keywords: zeolite catalyst, metal silicate matrix, activity, pyrolysis, low-octane gasoline, olefin hydrocarbons.

Поступила в редакцию 16.10.2014.