

АРОМАТИЗАЦИЯ Н-ГЕПТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ

А.Ф. Аминбеков, А.М. Алиев, С.Э. Мирзалиева, С.Э. Мамедов

Бакинский государственный университет

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Изучена каталитическая активность модифицированных цеолитов типа пентасила в ароматизации н-гептана. Показано, что наибольший промотирующий эффект достигается на Н-пентасиле, модифицированном фосфором и галлием. На модифицированных пентасилах величина константы скорости ароматизации в 3-5 раза выше, чем на Н-форме. Выявлено, что в результате модифицирования растет не только скорость стадии дегидрирования н-гептана, но и увеличивается скорость дальнейшего превращения олефиновых углеводородов.

Способность пентасилов (ПС) ароматизировать н-парафиновые углеводороды определяется рядом факторов, в частности отношением Si/Al в цеолите, степенью декатионирования, наличием модифицирующей добавки, ее состоянием в условиях реакции и условиями предварительной активации.

Влияние перечисленных параметров на превращения н-парафиновых углеводородов в присутствии цеолитов типа пентасила интенсивно изучается [1-3].

Цель данной работы – исследование влияния фосфора, галлия и их совместного влияния на каталитические свойства Н-пентасила в процессе ароматизации н-гептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного цеолита применяли высококремнеземный цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$. Декатионирование пентасила проводили трехкратной обработкой раствором хлорида аммония с последующей сушкой при 120°C и разложением аммонийной формы при 550°C в течение 5 ч. Катализатор Н-пентасил был приготовлен грануляцией декатионированного цеолита со связующим – оксидом алюминия. Во всех приготовленных образцах содержание Al_2O_3 составляло 25% мас.

Процесс приготовления пропиточных образцов (Ga-ПС, P-ПС, Ga-P-ПС) состоял из стадий: декатионирования, пропитки декатио-

нированного цеолита, грануляции его со связующим, сушки и прокалки. Количество введенных модификаторов составляло на цеолит в % мас.: галлия-3,0 и фосфора – 0,3.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (4 мл) в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении. В качестве сырья использовали н-гептан марки «ХЧ». Продукты реакции анализировали хроматографическим методом [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, представленных в табл.1, видно, что с повышением температуры опыта селективность образования ароматических углеводородов ($S_{\text{ар}}$) на всех образцах возрастает. При модифицировании Н-пентасила фосфором наблюдается незначительное увеличение $S_{\text{ар}}$. Модифицирование Н-пентасила галлием приводит к значительному росту $S_{\text{ар}}$ из н-гептана. Например, при 320°C на немодифицированном образце $S_{\text{ар}}$ составляет 36,8%, а на Ga-содержащем образце 61%. Одновременное модифицирование Н-пентасила галлием и фосфором за счет роста выхода жидких продуктов приводит к заметному росту $S_{\text{ар}}$. На этом катализаторе содержание ароматических углеводородов в катализате при повышении температуры процесса с 320°C до 380°C увеличивается на 25%.

Таблица 1. Конверсия (x) и селективность ($S_{\text{ар}}$) при ароматизации н-гептана на модифицированных пентасилах. $V=1 \text{ час}^{-1}$, $P=0,1 \text{ МПа}$

Т-ра, °C	НПС		P-НПС		Ga-НПС		Ga-P/НПС	
	x	$S_{\text{ар}}$	x	$S_{\text{ар}}$	X	$S_{\text{ар}}$	x	$S_{\text{ар}}$
320	44.3	36.8	41.2	38.4	49.3	58.2	47.2	61.0
350	55.6	41.7	51.1	43.2	58.7	64.2	56.1	67.8
380	68.3	47.2	61.4	49.5	69.2	72.2	64.5	76.2

В ароматизации н-гептана наибольший промотирующий эффект достигается на Н-пентасиле, модифицированном фосфором и галлием. В интервале температур 320-380°C $S_{ар}$ на этом образце составляет 61,0-76,2%.

Кинетические закономерности ароматизации н-гептана изучены в присутствии НПС и Ga-P/НПС. Полученные экспериментальные данные показали, что изменение выхода олефинов $C_2 - C_4$ в зависимости от конверсии н-гептана на Ga-P-пентасиле имеет экстремаль-

ный характер. Это свидетельствует о том, что ненасыщенные углеводороды являются промежуточными соединениями, которые далее превращаются в ароматические углеводороды. Аналогичные результаты получены на Ga-H и P-H-пентасилах.

Для количественного сравнения активности пентасилов по наклону прямых на графиках, построенных в координатах $\lg(1-x) - \tau$, рассчитаны константы скорости реакции первого порядка (k).

Таблица 2. Скорость и селективность превращения при конверсии н-гептана, равной 20% на модифицированных пентасилах.

Показатель	Н-ПС	Ga-ПС	Ga-P-ПС
$k \cdot 10^3, c^{-1}$	0.8	2.4	3.0
$S_{ар}$	3.2	15.8	19.7
$S_{крек.}$	80.1	23.2	25.6

На модифицированных пентасилах величина K в 3 – 5 раза выше, чем на Н – форме. Наиболее активен Ga-P- пентасил. При конверсии н-гептана, равной 20% основной реакцией на Ga-P-пентасиле является дегидрирование исходного н-гептана, сопровождающееся крекингом и образованием ароматических углеводородов. Селективность $S_{ар}$ увеличивается в ряду: Ga-P-ПС>Ga-ПС>Н-ПС. На немодифицированном Н-ПС преобладает реакция крекинга ($S_{крек.} \approx 80\%$). Эти результаты говорят о значительном вкладе модификатора в ускорении реакции ароматизации н-гептана.

Таким образом, в результате модифицирования растет не только скорость стадии дегидрирования н-гептана, но также увеличи-

вается и скорость дальнейшего превращения олефиновых углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия 2001. № 1. С. 23.
2. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Завалинский Д.В., Завалинская И.С. // Химия и технология топлив и масел. 2003. №5. С. 32.
3. Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М. // Нефтехимия 2001. Т.41. № 6. С.417.
4. Мамедов С.Э., Байрамов М.Р., Аминбеков А.Ф. // Нефтехимия. 2004. Т.44. №5. С.373.

MODİFİKASİYA OLUNMUŞ PENTASİLLƏRİN İŞTİRAKINDA n-HEPTANIN AROMATİKLƏŞMƏSİ

Ə.F. Əminbəyov, A.M. Əliyev, S.E. Mirzəliyeva, S.E.Məmmədov

n-Heptanın aromatikləşməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş pentasil tipli seolitlərin katalitik aktivlikləri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, ən yüksək promotorlaşdırıcı effekt fosfor və qalliumla modifikasiya olunmuş nümunələrdə müşahidə olunur. Pentasillərdə aromatikləşmənin sürət sabiti H-formaya nisbətən 3 dəfə yüksək olur. Aşkar olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində n-heptanın dehidrogenləşmə mərhələsinin sürətinin artması ilə yanaşı olefin karbohidrogenlərin aromatikləşmə sürəti də artır.

AROMATIZATION OF H-HEPTANE AT MODIFIED PENTASILS

A.F. Aminbeyova, A.M. Aliyev, S.E. Mirzaliyeva, S.E.Mammadov

Catalytic activity of modified pentasil type zeolites at aromatization of H-heptane has been studied. It has been determined that more promoting effect at H-pentasil is achieved at modified phosphor and gallium. At modified pentasils the rate of aromatization speed constant is 3-5 time higher than at H-form. It has been defined that as a result of modifying increase both the speed of the stage of H-heptane dehydrogenation and the speed of further transformation of olefin hydrocarbon rose as well.