

УДК 665.658.6:661.183.6:541.128:547.21:547.53

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ ТИПА ЦВМ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОПОРОШКАМИ ЦИРКОНИЯ И МОЛИБДЕНА

Е.А.Ганбарова, Т.А.Алиев, С.Э.Мамедов, Н.И.Махмудова

Бакинский Государственный Университет

AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23; e-mail: natavan-makhmudova@rambler.ru

Изучено совместное промотирующее влияние нанопорошков циркония и молибдена на каталитические свойства ВК-цеолита типа ЦВМ в процессе конверсии природного газа в ароматические углеводороды. Исходный образец, модифицированный только Мо, проявляет относительно высокую каталитическую активность. На катализаторе 6.0% Мо/ЦВМ конверсия природного газа и выход АРУ достигает при 750⁰С соответственно 37.91 и 30.5%. Селективность образования АРУ на этом образце в интервале температур 600-750⁰С изменяется от 65.8% до 80.0%. Добавка Zr к Мо-содержащему цеолиту приводит к повышению активности и селективности катализатора в образовании ароматических углеводородов. Установлено, что в интервале температур 700-750⁰С максимальное количество ароматических углеводородов из природного газа (32.73-41.0мас.% и 27.34-33.5 мас.% при селективности 81.7-83.5%) образуется на катализаторе 1.5% Zr-6.0% Мо/ЦВМ.

Ключевые слова: высококремнеземный цеолит, конверсия, природный газ, ароматические углеводороды, нанопорошки циркония и молибдена, селективность

ВВЕДЕНИЕ

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения продуктов химической и нефтехимической промышленности, может стать вовлечение в переработку компонентов природного газа. Процесс ароматизации компонентов природного газа протекает в присутствии различных каталитических систем, среди которых наиболее эффективными считаются высококремнеземные цеолиты типа пентасила [1-2]. Применение данных катализаторов, отличающихся высокой

активностью и селективностью, делает процесс ароматизации легких углеводородов перспективным для использования в промышленности [3-4].

Целью данной работы являлось исследование влияния добавок наноразмерных порошков (НПП) Zr и Мо на кислотные и каталитические свойства цеолита типа пентасила в процессе ароматизации компонентов природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерные порошки Zr и Мо получали распылением металлической проволоки электроимпульсами большой мощности [5]. Катализаторы готовили путем сухого механического смешения в вибрационной мельнице на воздухе нанопорошками металлов и цеолита с

последующим прокаливанием приготовленных смесей при температуре 550⁰С в течение 3ч. Концентрация нанопорошка Мо в катализаторах составляла 6.0 мас.%, а концентрация Zr варьировалась от 0.5 до 2.0 мас.%.

Кислотные свойства катализатора

изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака [5].

Образование коксовых отложений и их природу изучали с помощью метода термического анализа на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) в интервале температур 20-800⁰С. Образец (300-400мг) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 10 град/мин.

В качестве исходного сырья использовали природный газ состава

(мас. %: метан-84,1; этан-4,5; пропан-6,7; бутаны-4,2; пентаны-0,5).

Конверсию природного газа проводили на установке проточного типа в кварцевом реакторе с загрузкой 5см³ катализатора при атмосферном давлении. Конверсию природного газа изучали при температуре 600-750⁰С и объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования кислотных свойств полученных катализаторов представлены в табл.1. Все исследуемые образцы имеют два типа кислотных центров. Добавление к катализатору 6.0 мас.% Мо/ЦВМ нанопорошка Zr в количестве 1.0 мас.% приводит к увеличению силы и концентрации кислотных центров обоих типов. Для образца 1.0% Zr- 6.0% Мо/ЦВМ концентрация слабых кислотных центров составляет 377 мкмоль/г, а сильных 240 мкмоль/г, что соответственно на 48 и 42 мкмоль/г выше, чем для катализатора без Zr. С ростом содержания циркония в катализаторе наблюдается уменьшение

концентрации кислотных центров обоих типов и постепенное сглаживание высокотемпературного максимума. Так, на катализаторе Мо/ЦВМ, содержащем 2.0 мас.% Zr, концентрация сильных кислотных центров снижается до 120 мкмоль/г. Таким образом, исследование кислотных свойств катализаторов показало, что модифицирование 6.0% Мо/ЦВМ цирконием приводит к перераспределению кислотных центров по силе и концентрации. В результате происходит изменение соотношения слабых и сильных кислотных центров цеолита, что сказывается на каталитических свойствах в превращении природного газа.

Табл. 1. Кислотные характеристики Zr-Mo –содержащих пентасилов

Катализатор	T _{макс} , °C		Концентрация кислотных центров (мкмоль/г)		
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C ₃
6.0% Мо/ЦВМ	188	390	330	198	528
1.0% Zr-6.0% Мо/ЦВМ	195	398	377	240	617
1.5% Zr-6.0% Мо/ЦВМ	205	410	355	210	565
2.0% Zr-6.0% Мо/ЦВМ	212	400	300	120	420

C₁-слабые кислотные центры, C₂-сильные кислотные центры, C₃-общая кислотность.

В табл.2 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на Zr-Mo-содержащих цеолитах. С ростом температуры процесса на всех образцах наблюдается увеличение степени превращения исходного сырья и выхода

ароматических углеводородов. В составе жидких продуктов реакции основными являются бензол и нафталин, доля которых увеличивается с ростом температуры процесса. В газообразных продуктах с повышением температуры реакции растет концентрация водорода и уменьшается количество низших алканов и алкенов C₂-C₄.

Табл. 2. Влияния температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на модифицированных пентасилах

Т, С	Конверсия природного газа,%	Продукты реакции							Выход АРУ,%	S _{АРУ} ,%
		H ₂	Алканы C ₁ -C ₄	Алкены C ₂ -C ₄	C ₆ -C ₆	C ₇ -C ₈	C ₁₀ -C ₈	АРУ C ₁₁ -C ₁₂		
6.0 % Мо/ЦВМ										
600	6.9	0.65	93.14	1.67	1.58	-	2.94	0.02	4.54	65.8
650	19.64	3.12	80.36	1.34	4.88	0.05	9.96	0.29	15.18	77.3
700	25.37	3.88	74.63	0.98	6.67	0.10	12.74	0.26	19.77	77.9
750	37.91	6.58	62.09	0.82	11.23	0.12	18.84	0.32	30.5	80.0
1.0 % Zr -6.0 % Мо/ЦВМ										
600	8.0	0.74	92.0	1.56	1.84	0.01	3.67	0.08	5.70	71.2
650	22.0	3.55	78.0	1.23	5.35	0.07	11.42	0.38	17.21	78.2
700	27,8	4.65	72.2	0.95	7.42	0.15	14.25	0.43	22.25	80.1
750	39.44	6.82	60.64	0.78	12.74	0.12	18.44	0.54	31.84	80.7
1.5 % Zr-6.0 % Мо/ЦВМ										
600	8.64	0.83	91.36	1.22	1.95	0.01	4.54	0.09	6.59	76.2
650	25.78	3.65	74.22	0.96	8.86	0.07	11.85	0.39	21.17	82.1
700	32.73	4.68	71.61	0.71	12.14	0.17	14.62	0.41	27.34	83.5
750	41.0	6.87	59.0	0.62	14.87	0.18	17.78	0.68	33.51	81.7
2.0 % Zr-6.0 % Мо/ЦВМ										
600	7.68	0.79	92.32	1.35	2.18	0.02	3.28	0.06	5.54	72.1
650	21.75	3.23	78.25	1.13	6.86	0.09	10.23	0.21	17.39	79.9
700	30.23	4.52	69.77	0.94	11.87	0.12	12.46	0.32	24.77	81.9
750	38.11	6.74	61.89	0.78	13.52	0.14	16.64	0.28	30.58	80.2

Исходный образец, модифицированный только Мо, проявляет относительно высокую каталитическую активность. С ростом температуры процесса на катализаторе 6.0% Мо/ЦВМ конверсия природного газа и выход АРУ повышается и достигает при 750⁰С соответственно 37.91 и 30.5%. Селективность образования АРУ на этом образце в интервале температур 600-750⁰С изменяется от 65.8% до 80.0%. Добавление к катализатору 6.0% Мо/ЦВМ 1.0 мас.% циркония приводит к повышению конверсии природного газа и выхода АРУ, а селективность образования АРУ в интервале температур 600-650⁰С составляет 71.2-80.7%. При увеличении содержания нанопорошка Zr в катализаторе до 1.5

мас.% наблюдается дальнейшее повышение общей и ароматизирующей активности. В интервале температур 700-750⁰С конверсия природного газа и выход АРУ составляют соответственно 32.73-41.0мас.% и 27.34-33.5 мас.% при селективности 81.7-83.5%. Повышение содержания циркония в образце до 2.0 мас.% заметно снижает как степень превращения природного газа, так и выход АРУ.

Таким образом, наиболее высокой активностью и селективностью в отношении образования АРУ из природного газа обладает цеолитный катализатор, содержащий нанопорошки Zr и Мо в количестве соответственно 1.5 и 6.0 мас.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М. Создание и исследование цеолитных каталитических систем для превращения низкомолекулярных углеводородов в ценные химические продукты. //Иzv.AN РФ. Сер.Хим.1998, №6, с.1071-1079.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращение низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. 1990, т.23, с.42-76.
3. Восмерилов А.В. Исследование свойств Р- и Ga-содержащих цеолитов в конверсии низших алканов. // ЖПХ.1997, т.70, вып.11, с.1918-1920.
4. Восмерилов Л.Н., Восмерилов А.В., Литвак Е.И., Ушева Н.И. Превращение природного газа на La-Mo-содержащих высококремнеземных цеолитах. // Нефтехимия, 2010, т.50, №3, с.212-216.
5. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным ТПД аммиака //ЖФХ, 1997, т.71, №4, с.628-632.

REFERENCES

1. Minachev H.M. Creation and research into zeolites catalytic systems for transformation of low-molecular hydrocarbons into valuable chemical products. *Izv.AN PF. Ser. Him. - Russian Chemical Bulletin*, 1998, no.6, pp.1071-1079. (In Russian).
2. Minachev H.M., Dergachev A.A. Transformation of low-molecular hydrocarbons on zeolites. *Itogi nauki i tekhniki.Kinetika i kataliz - Results of science and technology. Kinetics. Catalysis*. 1990, vol.23, pp.42-76. (In Russian).
3. Vosmerikov A.V. Research into properties of P- и Ga-containing zeolites in the conversion of lower alkans. *Zhurnal prikladnoy himii - Russian Journal of Applied Chemistry*, 1997, vol.70, no.11, pp.1918-1920. (In Russian).
4. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Litvak E.I., Usheva N.I. Transformation of natural gas. *Neftehimiya - Petroleum Chemistry*. 2010, vol.50, no.3, pp.212-216. (In Russian).
5. Jushhenko V.V. Estimate of catalyst acidity spectrums by thermo-programmed desorption of ammonia data. *JFH - Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1997, vol.71, no.4, pp.628-632. (In Russian).

**TRANSFORMATION OF NATURAL GAS ON THE BASIS OF
HIGH-SILICA ZSM TYPE ZEOLITE MODIFIED BY
Zr AND Mo NANO-POWDERS**

E.A.Ganbarova, T.A.Aliyev, N.I.Makhmudova, S.B.Ismailova,S.E.Mammadov

Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic; e-mail: natavan-makhmudova@rambler.ru

The combined promoting effect of Zr and Mo nano-powders on catalytic properties of ZSM zeolite in the process of natural gas conversion into the aromatic hydrocarbons have been studied. It revealed that an initial Mo modified sample shows relatively high catalytic activity. At the catalyst 6.0% Mo/ZSM the conversion of natural gas and yield of aromatic hydrocarbons reaches 37.91 u 30.5%.respectively at 750⁰C. Selectivity of aromatic hydrocarbons formation on this sample in the temperature interval 600-750⁰C changes from 65.8% до 80.0%. Note that admixture of Zr to Mo-containing zeolite leads to the rise in activity and selectivity of catalyst in forming aromatic hydrocarbons. It has been established that in the temperature interval 700-

750⁰C maximum amount of aromatic hydrocarbons from natural gas (32.73-41.0мас.% and 27.34-33.5 мас.% at the selectivity 81.7-83.5%.) is formed on 1,5% Zr-6.0% Mo/ZSM catalyst.

Keyword: high-silica zeolites, conversion, natural gas, aromatic hydrocarbons, nano powders of zirconium and molybdenum, selectivity.

**SİRKONİUM VƏ MOLİBDEN NANOOVUNTULARI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ
YÜKSƏK SİLİSİUMLU “ÜBM” SEOLİTİ İŞTİRAKINDA
TƏBİİ QAZIN ÇEVRİLMƏSİ**

E.A.Qənbərova, T.A.Əliyev, N.İ.Mahmudova, S.B.Ismayilova, S.E.Məmmədov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: natavan-makhmudova@rambler.ru

Təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesində yüksək silisiumlu ÜBM seolitinin katalitik xassələrinə Zr- və Mo-nanoovuntularının birgə promotorlaşdırıcı təsiri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, Mo-ÜBM seolitinə Zr-un əlavə olunması aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinin aktivliyini və seçiciliyini artırır. Müəyyən olunmuşdur ki, 1.5% Zr-6.0% Mo/ÜBM tərkibli katalizatoru iştirakında təbii qazdan aromatik karbohidrogenlər maksimal çıxımla alınır.

Açar sözlər: *yüksək silisiumlu ÜBM seoliti, konversiya, təbii qaz, selektivlik, aromatik karbohidrogenlər, Zr- və Mo-nanoovuntuları*

Поступила в редакцию 11.10.2015.