

УДК 665.658:661.1836:541.128;547.21:549.67

**НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА
В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМНЫХ ЦЕОЛИТАХ
ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНИЛАМИ
ВОЛЬФРАМА, ХРОМА И ВАНАДИЯ**

**NON-OXIDATIVE CONVERSION OF NATURAL GAS TO AROMATIC
HYDROCARBONS ON HIGH-SILICON ZEOLITES OF ZSM-5 TYPE
MODIFIED BY TUNGSTEN, CHROME AND VANADIUM**

Е.А. Ганбарова

**Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджанская Республика**

Elnura A. Qanbarova

Baku State University, Baku, Republic of Azerbaijan

e-mail: n_akhmed@mail.ru

Аннотация. В интервале температур 650–750 °С на установке проточного типа при атмосферном давлении изучена неокислительная конверсия компонентов природного газа в ароматические углеводороды на высококремнезёмных цеолитах типа ZSM-5, модифицированных карбонилами вольфрама (2,0–6,0 % масс.), хрома (0,5–2,0 % масс.) и ванадия (0,5–2,5 % масс.). Модифицирование цеолита HZSM-5 карбонилем вольфрама оказывает промотирующее влияние на его ароматизирующую активность. Наиболее высокую активность проявляют монометаллические катализаторы, содержащие 4,0–5,0 % масс. W. Основными жидкими продуктами являются бензол и нафталин, концентрация которых

значительно зависит от температуры процесса и содержания вольфрама в HZSM-5. При 700 °С выход бензола составляет всего 7,4–8,2 % масс. Установлено, что модифицирование катализатора 4 % W / HZSM-5 карбонилами хрома и ванадия на 50 °С снижает температуру процесса и повышает его активность в образовании ароматических углеводородов. Наиболее высокое промотирующее влияние оказывает хром. При оптимальной концентрации хрома (1,0 % масс.) в биметаллическом катализаторе Cr-W / HZSM-5 при температуре процесса 700 °С выход бензола возрастает до 13,6 % масс. По выходу бензола (11,7 % масс.) биметаллический катализатор V-W / HZSM-5 несколько уступает катализатору Cr-W / HZSM-5. Более высокий выход бензола (13,1 % масс.) V-W / HZSM-5 в катализаторе достигается при содержании ванадия, равном 1,5 % масс.

Показано, что изменение каталитических свойств HZSM-5 при их модифицировании карбонилами W, V и Cr связано со снижением силы и концентрации сильных брэнстедовских центров и образованием более сильных льюисовских кислотных центров, а также образованием хром- и ванадий-вольфрамовых наночастиц в каналах и на поверхности цеолита, что и является причиной возрастания ароматизирующей активности биметаллических катализаторов.

Abstract. In the temperature range of 650–750 °C, at atmospheric pressure conditions, in the flow type equipment a non-oxidative conversion of natural gas components into aromatic hydrocarbons on high-silica ZSM-5 zeolites modified with tungsten carbonyls (2.0–6.0 % wt.), Chromium (0.5–2.0 % wt.) and vanadium (0.5–2.5 % wt.) was studied. Modification of zeolite HZSM-5 with tungsten carbonyl has a promoting effect on its aromatizing activity. Monometallic catalysts, containing 4.0–5.0 % wt. W, exhibit the highest activity. The main liquid products are benzene and naphthalene, whose concentration significantly depends on the process temperature and tungsten content in HZSM-5. At 700 °C, the yield of benzene is just 7.4–8.2 % wt. It was

defined that the modification of the catalyst with 4 % W / HZSM-5 by chromium and vanadium carbonyls at 50 °C reduces the process temperature and increases its activity in the formation of aromatic hydrocarbons. Chromium has the highest promotion effect. With an optimal concentration of chromium (1.0 % wt.) In the Cr-W / HZSM-5 bimetallic catalyst, at a process temperature of 700 °C, the yield of benzene increases to 13.6 % wt. For the yield of benzene (11.7 % wt.) the bimetallic catalyst V-W / HZSM-5 is somewhat inferior to the catalyst Cr-W / HZSM-5. A higher yield of benzene (13.1 % wt.) in V-W / HZSM-5 catalyst is achieved with a vanadium content of 1.5 wt.%.

It was shown that the change in the catalytic properties of HZSM-5 upon their modification with W, V, and Cr carbonyls is associated with a decrease in the strength and concentration of strong Bronsted centers and the formation of stronger Lewis acid centers, as well as the formation of chromium- and vanadium-tungsten nanoparticles in the channels and on the surface of the zeolite, which is the reason for the increase in the aroma activity of bimetallic catalysts.

Ключевые слова: высококремнезёмный цеолит ZSM-5; конверсия; выход; природный газ; бензол; нафталин; карбонилы; вольфрам; хром; ванадий

Key words: ZSM-5 high-silica zeolite; conversion; yield; natural gas; benzene; naphthalene; carbonyls; tungsten; chrome; vanadium

Рациональное использование природного газа является одной из приоритетных задач нефтехимии. В последние годы рассматриваются как прямые, так и косвенные конверсии природного газа в продукты нефтехимического синтеза [1, 2]. Одним из перспективных направлений переработки компонентов природного газа является их прямое превращение в ароматические углеводороды на металлосодержащих катализаторах. Получаемые жидкие продукты можно использовать как

высокооктановые добавки к бензинам или как ценное сырье для нефтехимической промышленности. Процесс ароматизации компонентов природного газа протекает в присутствии различных каталитических систем, среди которых наиболее эффективными оказались высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 [3–6]. Природа носителя, содержание активного металлического компонента, способ и условия приготовления катализатора являются основными факторами, определяющими его активность и селективность в процессе неокислительной конверсии компонентов природного газа. Одним из недостатков процесса неокислительной конверсии компонентов природного газа, протекающего при высоких температурах (700–800 °С), является быстрая дезактивация катализаторов в результате интенсивного коксообразования. Для увеличения селективности и стабильности катализаторов их модифицируют различными металлами: Mo, W, La, Zr, Fe, Pt и Ga [7, 8]. Обычно такие катализаторы готовят методом ионного обмена или пропитки цеолитного носителя водными растворами соответствующих металлов. Однако небольшая ионообменная ёмкость цеолитов ZSM-5 ограничивает количество вводимых металлов, а при пропитке трудно достичь равномерного распределения модификаторов по всему объёму цеолита. Поэтому метод твёрдофазного модифицирования цеолитного носителя с карбонилами металлов может оказаться более перспективным, так как в этом случае возможно стабилизировать металлы в каналах и полостях цеолитов и синтезировать металлоцеолитные системы в одну стадию без применения растворителей.

В данной статье приводятся результаты изучения влияния добавок карбониллов вольфрама, хрома и ванадия на кислотные и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе ароматизации компонентов природного газа.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$, который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму по методике, описанной в [6]. H -форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. H -форму цеолита модифицировали карбонилами вольфрама, хрома и ванадия методом твёрдофазного синтеза с последующим высушиванием в сушильном шкафу в течение 4 ч при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливанием при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Содержание модификаторов в катализаторе составляло (% масс.): W – 2,0–4,0; V и Cr – 0,5–2,5. Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака [6]. В качестве исходного сырья использовали природный газ, % масс.: 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 5 см^3 катализатора при атмосферном давлении. Конверсию природного газа изучали при температуре $600\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ и объемной скорости подачи сырья 1000 ч^{-1} . Продукты реакции анализировали хроматографическим методом [9].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены данные, полученные при превращении компонентов природного газа в присутствии немодифицированного цеолита, и данные о влиянии концентрации вольфрама на выход бензола и нафталина.

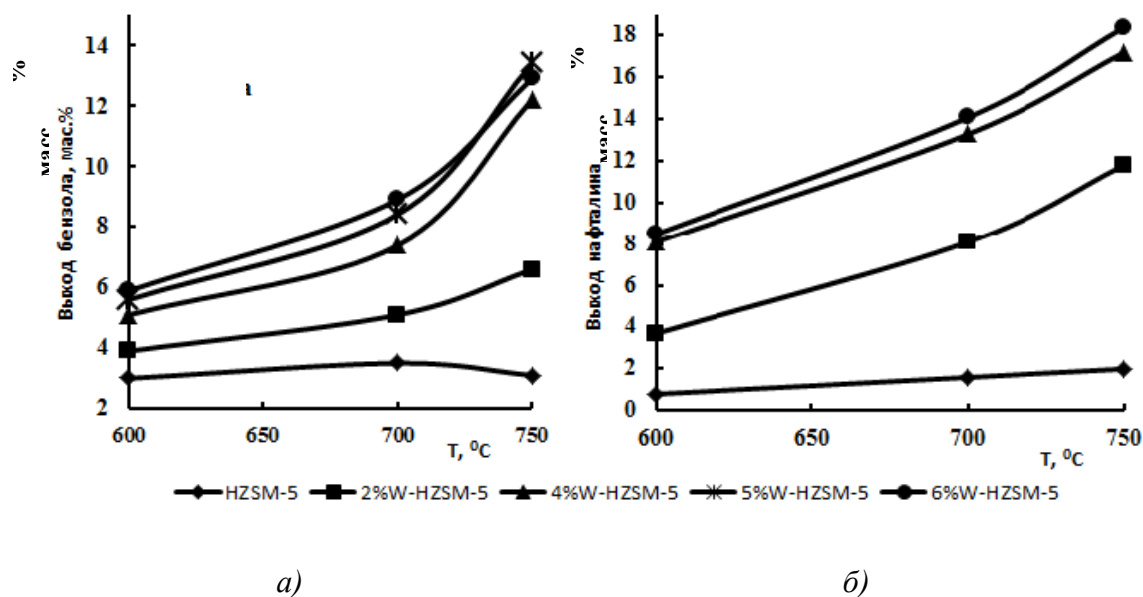


Рисунок 1. Зависимость выхода бензола (а) и нафталина (б) от температуры

Немодифицированный HZSM-5 проявляет невысокую каталитическую активность. В интервале температур 650–750 °С конверсия природного газа составляет 13,5–14,3 %, а выход ароматических углеводородов – 3,8–5,1 % масс. Модифицирование цеолита HZSM-5 карбонилем вольфрама оказывает промотирующее влияние на его активность и селективность. Основными жидкими продуктами являются бензол и нафталин, концентрация которых значительно зависит от температуры процесса и содержания вольфрама в HZSM-5. Введение в состав HZSM-5 2,0 % масс. вольфрама заметно повышает его активность. При 750 °С выход бензола возрастает с 3,1 до 6,6 % масс. Увеличение содержания вольфрама до 5,0 % масс. резко повышает активность катализатора. Образцы, содержащие 4,0 и 5,0 % масс. вольфрама, проявляют близкую активность. На этих образцах уже при 700 °С выход бензола составляет 7,4–8,2 % масс., а при 750 °С – выход бензола возрастает до 13,4 мас.%. Дальнейшее увеличение содержание вольфрама (6,0 % масс.) в составе HZSM-5 не приводит к росту выхода бензола (рисунок 2, а). На этом образце в интервале температур выход бензола составляет 5,9–13,1 % масс.

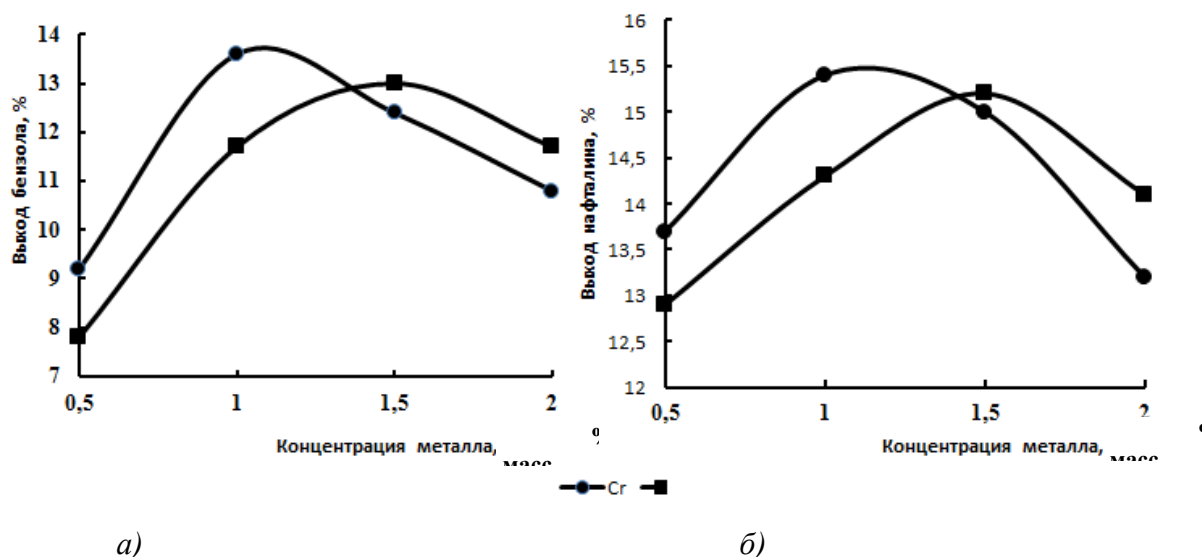


Рисунок 2. Влияние концентрации модификаторов в составе биметаллического катализатора Me-4 % W / HZSM-5 на выход бензола (а) и нафталина (б) при 700 °С

В отличие от бензола во всем исследуемом интервале концентраций вольфрама наблюдается рост выхода нафталина (рисунок 2, б).

По выходу бензола (12,2–13,4 % масс.) оптимальное содержание вольфрама в состав HZSM-5 составляет 4,0–5,0 % масс.

Из анализа рисунка 2 видно, что модифицирование катализатора 4 % W / HZSM-5 карбанилами хрома и ванадия значительно повышает его активность в образовании ароматических углеводородов. Наибольшее высокое промотирующее влияние оказывает хром.

В отличие от монометаллического катализатора 4 % W / HZSM-5, биметаллические Cr-W / HZSM-5 и V-W / HZSM-5 проявляют высокую активность при сравнительно низких температурах (650 – 700 °С). Добавление к 4 % W / HZSM-5 небольшого количества хрома (0,5 % масс.) приводит к заметному росту выхода ароматических углеводородов. На этом образце при 700 °С выход бензола возрастает с 8,1 до 9,2 % масс. Увеличение концентрации хрома в 4 % W / HZSM-5 до 1,0 % масс. приводит к резкому возрастанию выхода бензола до 13,6 % масс. Дальнейшее увеличение содержания хрома в катализаторе (1,5–2,0 %

масс.) заметно снижает выход бензола (10,8–12,7 % масс.), но увеличивает выход нафталина (с 12,9 до 15,1 % масс.). По выходу бензола биметаллический катализатор V-W / HZSM-5 несколько уступает биметаллическому катализатору Cr-W / HZSM-5. При содержании модификаторов, равном 1,0 % масс., выходы бензола на Cr-W / HZSM-5 и V-W / HZSM-5 составляют 13,6 и 11,7 % масс. соответственно. Наиболее высокий выход бензола (13,0 % масс.) на катализаторе V-W / HZSM-5 достигается при содержании ванадия 1,5 % масс. Дальнейшее увеличение содержания ванадия (2,0 % масс.) заметно снижает его активность.

Различия в активности исходного и модифицированных катализаторов в конверсии природного газа в ароматические углеводороды, по-видимому, связаны с природой активных центров. Результаты исследований кислотных свойств модифицированных катализаторов приведены в таблице 1. Видно, что наибольшей силой и концентрацией кислотных центров обладает HZSM-5. На HZSM-5 концентрация сильных кислотных центров составляет $548 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$, следовательно, в процессе превращения компонентов природного газа биметаллические Cr-W / HZSM-5 и V-W / HZSM-5 катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность. Кроме того, по сравнению с монометаллическим катализатором высокий выход ароматических углеводородов на биметаллических катализаторах достигается при более низких температурах (650–700 °С) проведения процесса.

Таблица 1. Кислотные характеристики катализаторов

Катализатор	Т _{масс.} формы, °С			Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹			
	Т _I	Т _{II}	Т _{III}	С _I	С _{II}	С _{III}	С _{сум.}
HZSM-5	198	418	–	625	548	–	1173
2 % W / HZSM-5	196	367	–	394	379	–	773
4 % W / HZSM-5	192	321	–	336	208	–	544
0,5 % Cr-4 % W / HZSM-5	190	317	–	329	202	–	531
1,0 % Cr-4 % W / HZSM-5	188	312	435	324	198	40	562
2,0 % Cr-4 % W / HZSM-5	188	303	440	318	192	55	567
1,0 % V-4 % W / HZSM-5	190	318	430	327	204	45	576
2,0 % V-4 % W / HZSM-5	190	309	450	322	196	60	578

Примечания:
 Т_I; Т_{II}; Т_{III} – температуры максимумов пиков для форм I, II, III;
 С_I; С_{II}; С_{III} – концентрации кислотных центров в формах и суммарная соответственно I, II, III.

В процессе модифицирования цеолита HZSM-5 вольфрамом происходит снижение силы и концентрации кислотных центров обоих типов, что свидетельствует о взаимодействии средних и сильных бренstedовских кислотных центров цеолита с вольфрамом. Введение хрома и ванадия в состав катализатора 4 % W / HZSM-5 приводит к изменению его кислотных характеристик, что особенно проявляется при содержании Cr и V, равном 1,0–2,0 % масс. В ТД-спектрах образцов (1,0–2,0 % масс. Cr или V / 4 % W / HZSM-5) наблюдается появление третьего пика с высокой энергией удерживания аммиака. Концентрация кислотных центров высокотемпературной формы больше на образцах, содержащих 2,0 % масс. модификатора. Это указывает на возможное взаимодействие вольфрама с хромом и ванадием с образованием хром- и ванадий-вольфрамовых наночастиц различного состава, что и является причиной возрастания активности W / HZSM-5 в результате его модифицирования карбонилами хрома и ванадия.

Выводы

Таким образом, модифицирование цеолита 4 % W / HZSM-5 карбонилами хрома и ванадия с последующим их прокаливанием при 550 °С приводит к снижению сильных брэнстедовских кислотных центров и образованию новых более сильных льюисовских кислотных центров и хром-, ванадий-вольфрамовых наночастиц внутри и на внешней поверхности цеолита, что и приводит к возрастанию его ароматизирующей активности в процессе превращения компонентов природного газа.

Список используемых источников

1. Восмеригов А.В., Кудряшов С.В. Перспективные технологии химической переработки попутного нефтяного газа в ценные жидкие продукты // Газохимия. 2010. № 2 (12). С. 62-67.

2. Васильева Н.А., Буянов Р.А. Генерация радикалов при пиролизе нундекана на $VaCl_2$ и дефектных оксидах магния // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 6. С. 661-668.

3. Восмеригов В.Н., Восмеригова А.В. Прямое превращение природного газа в жидкость на модифицированных цеолитах // Газохимия. № 3 (13). 2010. С. 54-56.

4. Савицкий С.Ю. Разработка галлий скандий промотированного цеолитового катализатора конверсии углеводородов попутного нефтяного газа // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. № 2. С. 330-335. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Savitskii/Savitskii_1.pdf (дата обращения: 17.08.2019).

5. Aboul-Gheit A.K., Awadallah A.E., El-Kossy S.M., Mahmou A.-L. H. Effect of Pd or Ir on the Catalytic Performance of Mo/H-ZSM-5 during the Non-Oxidative Conversion of Natural Gas to Petrochemicals // Journal of Natural Gas Chemistry. 2008. No. 17 (4). P. 337-343.

6. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И. Превращение природного газа на высококремнезёмном цеолите типа ЦВМ, модифицированном нанопорошками циркония и молибдена // Проблемы химии. 2015. № 4. С. 388-392.

7. Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А., Филофеев С.В., Лелеков В.Е. Каталитический пиролиз лёгких алканов в присутствии металлов шестой группы // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2016. Т. 8. № 3. С. 19-27. DOI: 10.14529/chem160303.

8. Цыганова Е.И., Шекунова В.М., Александров Ю.А., Филофеев С.В., Лелеков В.Е. Влияние металлов восьмой группы на каталитический пиролиз низших алканов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 1. С. 19-25. DOI: 10.1134/S1070363215010041.

9. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mamedov S.E. The Transformation of Natural Gas and Methanol on Bimetallic Zeolite Catalysts // Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology. 2019. Vol. 8. No. 2. P. 160-166. DOI: 10.24214/jecet.A.8.2.16066.

References

1. Vosmerikov A.V., Kudryashov S.V. Perspektivnye tekhnologii khimicheskoi pererabotki poputnogo neftyanogo gaza v tsennye zhidkie produkty [Promising Technologies of Chemical Processing of Associated Petroleum Gas into Valuable Liquid Products]. *Gazokhimiya – Gas Chemistry*, 2010, No. 2 (12), pp. 62-67. [in Russian].

2. Vasil'eva N.A., Buyanov R.A. Generatsiya radikalov pri pirolize nundekana na BaCl₂ i defektnykh oksidakh magniya [Radical Generation during Pyrolysis of n-Undecane on BaCl₂ and Imperfect Magnesium Oxides]. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2004, Vol. 12, No. 6, pp. 661-668. [in Russian].

3. Vosmerikov B.H., Vosmerikova A.B. Pryamoe prevrashchenie prirodnogo gaza v zhidkost' na modifitsirovannykh tseolitakh [Direct Conversion of Natural Gas to Liquid on Modified Zeolites]. *Gazokhimiya – Gas Chemistry*, No. 3 (13), 2010, pp. 54-56. [in Russian].

4. Savitskii S.Yu. Razrabotka gallii skandii promotirovannogo tseolitovogo katalizatora konversii uglevodorodov poputnogo neftyanogo gaza [Development of Gallium, Scandium Promoted Zeolite Catalyst for Associated Petroleum Gas Processing]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Neftegazovoe delo» – Electronic Scientific Journal «Oil and Gas Business»*, 2012, No. 2, pp. 330-335. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Savitskii/Savitskii_1.pdf (accessed 17.08.2019). [in Russian].

5. Aboul-Gheit A.K., Awadallah A.E., El-Kossy S.M., Mahmoud A.-L. H. Effect of Pd or Ir on the Catalytic Performance of Mo/H-ZSM-5 during the Non-Oxidative Conversion of Natural Gas to Petrochemicals. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, No. 17 (4), pp. 337-343.

6. Ganbarova E.A., Aliev T.A., Mamedov S.E., Makhmudova N.I. Prevrashchenie prirodnogo gaza na vysokokremnezemnom tseolite tipa TsVM, modifitsirovannom nanoporoshkami tsirkoniya i molibdena [Transformation of Natural Gas on the Basis of High-Silica Zsm Type Zeolite Modified by Zr and Mo Nano-Powders]. *Zhurnal problemy khimii – Chemical Problems*, 2015, No. 4, pp. 388-392.

7. Tsyganova E.I., Shekunova V.M, Aleksandrov Yu.A., Filofeev S.V., Lelekov V.E. Kataliticheskii piroliz legkikh alkanov v prisutstvii metallov shestoi gruppy [Effect of the VI Group Metals on the Catalytic Pyrolysis of Lower Alkanes.]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya – Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2016, Vol. 8, No. 3, pp. 19-27. DOI: 10.14529/chem160303.

8. Tsyganova E.I., Shekunova V.M., Aleksandrov Yu.A., Filofeev S.V., Lelekov V.E. Vliyanie metallov vos'moi gruppy na kataliticheskii piroliz nizshikh alkanov [Effect of the VIII Group Metals on the Catalytic Pyrolysis of Lower Alkanes]. *Zhurnal obshchei khimii – Russian Journal of General Chemistry*, 2015, Vol. 85, No. 1, pp. 19-25. DOI: 10.1134/S1070363215010041.

9. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mamedov S.E. The Transformation of Natural Gas and Methanol on Bimetallic Zeolite Catalysts. *Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology*, 2019, Vol. 8, No. 2, pp. 160-166. DOI: 10.24214/jecet.A.8.2.16066.

Сведения об авторе

About the author

Ганбарова Ельнура Абульфаз гызы, диссертант кафедры «Физическая и коллоидная химия», Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджанская Республика

Elnura A. Qanbarova, Ph. Student of Physical and Colloidal Chemistry Department, Baku State University, Baku, Republic of Azerbaijan

e-mail: n_akhmed@mail.ru