ТЕРМОКАТАЛІТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ НА ЦЕОЛІТІ ZSM-5, МОДИФІКОВАНОМУ ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

Мамедов Е. С.[1], Ахмедова Н. Ф.[2], Мамедов А. З.[3], Ахмедов Е. І.[2]
[1]Бакинська філія МДУ ім. М. В. Ломоносова, Баку, Азербайджан
[2]Бакинський державний університет, Баку, Азербайджан
[3]Азербайджанський державний університет нафти та промисловості, Баку, Азербайджан
n_akhmed@mail.ru

На даний час нафтохімічна промисловість вимагає зростаючих кількостей нижчих алкенів C_2–C_4 – основних продуктів піролізу. Однак, залежно від виду сировини, термічний піроліз проводять за високих температур 830-1000 °C. У трубчастих печах ефективність виробництва алкенів обмежена умовами передачі тепла у зону реакції. Тому питання енергопостачання в термічному піролізі є актуальним і практично важливим завданням.

З цієї точки зору цілком виправдані пошуки селективних каталізаторів для процесу каталітичного піролізу, що дозволяють суттєво знизити температуру процесу зі збереженням високого виходу алкенів C_2–C_4.

Мета цієї роботи – вивчення впливу природи модифікатора (Cu, La, Fe, Zn) на кислотні та каталітичні властивості цеоліту HZSM-5 у піролізі низькоякісної бензинової фракції, т.к. 179 °C.

Каталізатори були отримані просоченням цеоліту HZSM-5 водними розчинами нітратів Cu, La, Fe та Zn. Вміст металів у каталізаторі становив 1,0 мас.%.

Показано, що введення до складу HZSM-5 модифікаторів приводить до збільшення виходу алкенів C_2–C_4. Серед модифікаторів найменший вихід олефінів C_2–C_4 досягається Fe-HZSM-5 і за температури 650 °C складає 39,8 мас.%. На Cu-HZSM-5 вихід алкенів C_2-C_4 істотно вищий, ніж на Fe-HZSM-5 і становить 44,2 мас.%. Найбільшу активність виходу алкенів виявляють зразки, які модифіковані лантаном і цинком. Вихід алкенів C_2-C_4 становить 46,4–47,5 мас.%.

Однак, серед модифікаторів найбільшу ароматизаційну активність проявляє каталізатор Fe-HZSM-5. За 650 °C вміст ароматичних вуглеводнів у рідкому продукті сягає до 66,8 мас.%.

Найменшу ароматизаційну активність проявляє каталізатор La-HZSM-5. Вміст ароматичних вуглеводнів у рідкому продукті становить 51,4 мас.%. Порівняно з немодифікованим зразком HZSM-5 на модифікованих зразках вміст ароматичних вуглеводнів знижується у 1,3–1,8 рази.

Промоторний вплив модифікаторів на селективність утворення алкенів C_2–C_4 у присутності модифікованих цеолітів пов’язаний зі зниженням концентрації сильних бренстедівських кислотних центрів та утворенням нових льюїсівських центрів середньої сили. У результаті модифікування HZSM-5 залежно від природи модифікуючого металу концентрація сильних бренстедівських кислотних центрів знижується з 538 мкмоль/г до 298–346 мкмоль/г. Найбільше зниження концентрації сильних кислотних центрів (до 208 мкмоль/г) досягається на зразку, який модифіковано лантаном.

Таким чином, селективність утворення алкенів C_2–C_4 при термостатичному перетворенні вуглеводневої сировини визначається природою модифікуючого металу та розподілом кислотних центрів за силою.