

**ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ *n*-БУТАНА  
В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ГАЗОФАЗНЫХ  
И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ЦЕОЛИТЕ ZSM-5  
В H-ФОРМЕ И МОДИФИЦИРОВАННОМ Ga И Pt**

©2020 г. <sup>1</sup>А.Е. Коклин, <sup>1,2</sup>А.Н. Каленчук, <sup>1</sup>Н.В. Машенко,  
<sup>1,2</sup>**В.В. Лунин**, <sup>1,2</sup>В.И. Богдан\*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*vibogdan@gmail.com

Поступила в редакцию 11.03.2020 г. Прошла рецензирование 27.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Проведено сравнительное исследование превращения *n*-бутана в ароматические углеводороды при 530 °С в газовой фазе (1 атм) и сверхкритических условиях (190 атм) на цеолите ZSM-5 в H-форме и модифицированном галлием и платиной. Показана высокая активность, стабильность и производительность катализаторов в сверхкритических условиях. Модификации цеолита ZSM-5 галлием и платиной не повлияли на конверсию *n*-бутана и распределение продуктов ароматизации в сверхкритических условиях в отличие от экспериментов в газовой фазе.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** ароматизация, дегидроциклодимеризация, *n*-бутан, ZSM-5, Ga/H-ZSM-5, сверхкритические условия.

**ВВЕДЕНИЕ**

На фоне снижения и истощения доступных запасов углеводородного сырья одной из важнейших задач является повышение эффективности переработки легких алканов, входящих в состав природного и попутных газов, а также газов нефтеперерабатывающих предприятий. На практике за счет их нерационального сжигания за год в атмосферу выбрасывается около 400 тыс. т диоксида углерода, оксидов азота, углеводородов и сажи, в то время как содержащиеся в «жирном газе» нефтяных месторождений пропан и бутан составляют гигантский дополнительный ресурс для производства моторных топлив и сырья для нефтехимии [1]. Одним из подходов к их переработке — химическое ожижение «жирного газа» посредством ароматизации C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> алканов с получением ароматических углеводородов, входящих в базовые продукты нефтехимии [2—4]. С ростом длины углеродной цепи возрастает скорость реакции ароматизации этих углеводородов: при 530 °С на цеолите H-ZSM-5 бутан превращается в ароматические углеводороды в 4 раза быстрее пропана и в 100 раз быстрее этана [5]. К ароматизации углеводородов с числом атомов менее 6 приводит последовательность реакций дегидрирования, олигомеризации и циклизации, совокупность которых обозначают термином дегидроциклодимеризация [6]. Для этого процесса наиболее эффективны бифункциональные катализаторы на основе цеолита ZSM-5, в которых присутствуют

дегидрирующие центры, возникающие при введении в катализатор металлического компонента, и кислотные центры, характерные для цеолита [7—10]. В качестве промоторов рассматривают главным образом цинк и галлий, реже платину.

Разработанные процессы ароматизации легких углеводородов, такие как M2 forming (Mobil), Cyclar (UOP-BP), Aroforming (IFP-Saluted), не получили распространения [11—12]. Процесс осложнялся зауглероживанием цеолитного катализатора из-за его эксплуатации при высокой температуре. Как следствие, для продолжительной стабильной работы необходимо использование непрерывной регенерации катализатора, включающей удаление продуктов уплотнения (кокса) и побочных продуктов с поверхности катализатора. Зауглероживание катализаторов ароматизации легких алканов, приводящее к их быстрой дезактивации, — существенный недостаток данного процесса.

Ранее в работах нашей группы было показано [13—16], что проведение некоторых каталитических превращений углеводородов (изомеризация, алкилирование, парциальное окисление алкилбензолов) в сверхкритических условиях благоприятным образом влияет на активность и стабильность работы гетерогенных катализаторов.

Предмет настоящей работы — сравнение ароматизации *n*-бутана в газовой фазе и сверхкритических условиях на цеолите ZSM-5 в H-форме и модифицированном галлием и платиной.

*n*-Бутан может быть каталитически превращен в ксилол при температуре выше 400 °С [3]. Но на практике требуется температура 500 °С и более, т.к. многостадийный процесс ароматизации включает образование олефинов, чему благоприятствуют более высокие температуры. В данной работе для проведения ароматизации *n*-бутана (критические параметры 152 °С и 37,5 атм [17]) были выбраны температура 530 °С и атмосферное давление при превращении газообразного бутана, и 190 атм — при превращении бутана в сверхкритическом состоянии. Плотность *n*-бутана при 530 °С и 190 атм, рассчитанная по уравнению состояния Пенга—Робинсона [18], составляет 0,168 г/см<sup>3</sup>, что соответствует приведенной плотности (отношение плотности вещества к его плотности в критической точке)  $\rho_r = 0,74$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий образец цеолита ZSM-5 (фирма Süd-Chemie, Si/Al = 25). H-форма была получена термическим разложением NH<sub>4</sub>-формы при 500 °С. В качестве модифицирующих добавок использовали галлий и платину. Нанесение модификаторов на образцы H-формы цеолита ZSM-5 проводили из водных растворов нитрата галлия Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Acros) или хлорида тетрааммиаката платины Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (Aldrich). После выдержки образцов в растворах, содержащих расчетное количество указанных солей, при 80 °С в течение 4 ч растворитель удаляли на роторном испарителе, образцы сушили при 120 °С, прокачивали в токе воздуха при 450 °С и восстанавливали водородом при 450 °С в реакторе непосредственно перед проведением каталитического эксперимента. Содержание галлия составляло 2 мас. %, платины — 0,5 мас. %.

Эксперименты проводили в трубчатом реакторе из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора при температуре 530 °С и давлениях 1 и 190 атм. Нагрев до температуры реакции осуществляли в токе гелия. При 1 атм *n*-бутан подавали в реактор с использованием регулятора расхода газа. Эксперимент при 190 атм проводили следующим образом: реактор в токе гелия разогревали до

530 °С, после чего вентиль на выходе из реактора закрывали и лабораторную установку заполняли *n*-бутаном до давления 190 атм с использованием жидкостного шприцевого насоса. В ходе реакции *n*-бутан подавали в систему в жидком состоянии поршневым жидкостным насосом высокого давления; заданное давление (190 атм) поддерживали при помощи вентиля тонкой регулировки на выходе из реактора с точностью не менее  $\pm 5$  атм.

Подача *n*-бутана в экспериментах при 1 атм составляла 0,97 г/(ч $\times$ см<sup>3</sup> кат.), что соответствует объемной скорости подачи 400 ч<sup>-1</sup> по газу (при н.у.), при 190 атм — 18,3 г/(ч $\times$ см<sup>3</sup> кат.) или 7600 ч<sup>-1</sup> по газу (при н.у.). Продолжительность экспериментов — 5,5—8,5 ч.

Анализ продуктов реакции проводили с использованием хроматографа Varian 3700 с капиллярной колонкой OV-101 (100 м). Отбор пробы выполняли с помощью шестиходового крана непосредственно в ходе эксперимента; сам кран и капиллярные линии обогревали (160—180 °С) для исключения конденсации продуктов реакции. Продукты идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Focus GS — DSQ II. Полученные пики идентифицированных продуктов соотносили с пиками зафиксированными ранее методом газовой хроматографии при анализе потока реакционной смеси.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

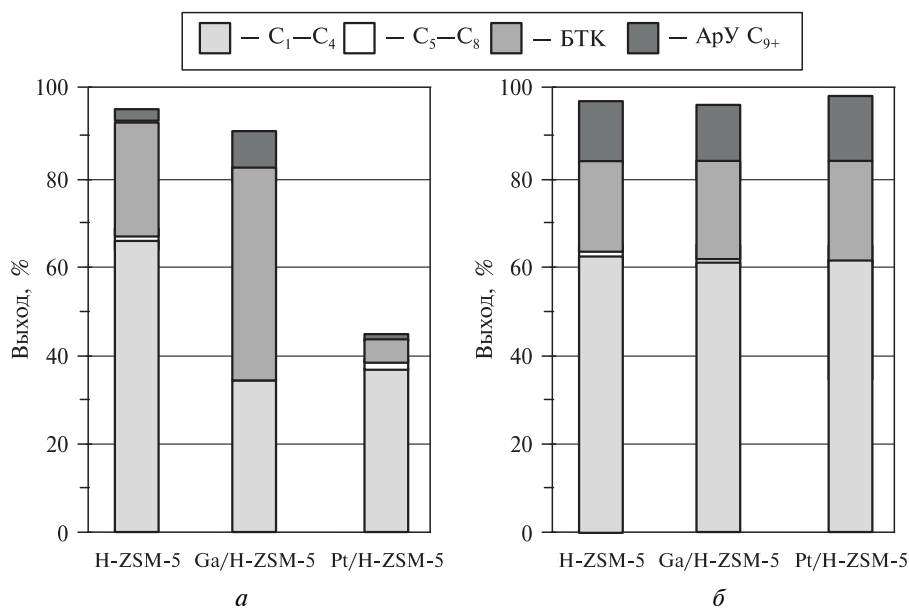
В таблице представлены результаты по ароматизации *n*-бутана. Продуктами превращения бутана в изученных условиях являются как ароматические углеводороды (АрУ) — фракций БТК (бензол, толуол, ксилолы и этилбензол) и C<sub>9+</sub> (с числом атомов углерода 9 и более, в том числе и производные нафталина), так и алифатические — газообразные C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> (метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, бутены) и жидкие C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> (алканы и олефины).

При 530 °С и 1 атм на H-форме цеолита ZSM-5 наблюдалась практически полная конверсия бутана при селективности по БТК 27 %. Основные образующиеся продукты — газообразные углеводороды C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> (см. таблицу и рис. 1 а). Выход продуктов существенно изменялся при введении в цеолит галлия и платины.

Таблица

**Результаты ароматизации *n*-бутана на цеолитных катализаторах при температуре 530 °С в газовой фазе (давление 1 атм) и сверхкритических (давление 190 атм) условиях. Время реакции 2 ч**

Катализатор	<i>P</i> , атм	Подача <i>n</i> -бутана, ч <sup>-1</sup> (н.у.)	Конверсия, %	Селективность, %			
				C <sub>1</sub> —C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> —C <sub>8</sub>	БТК	АрУ C <sub>9+</sub>
H-ZSM-5	1	400	96	69	1	27	3
Ga/H-ZSM-5	1	400	91	38	0	53	9
Pt/H-ZSM-5	1	400	45	82	4	12	2
H-ZSM-5	190	7600	98	64	1	21	14
Ga/H-ZSM-5	190	7600	97	63	1	23	13
Pt/H-ZSM-5	190	7600	99	62	0	23	15



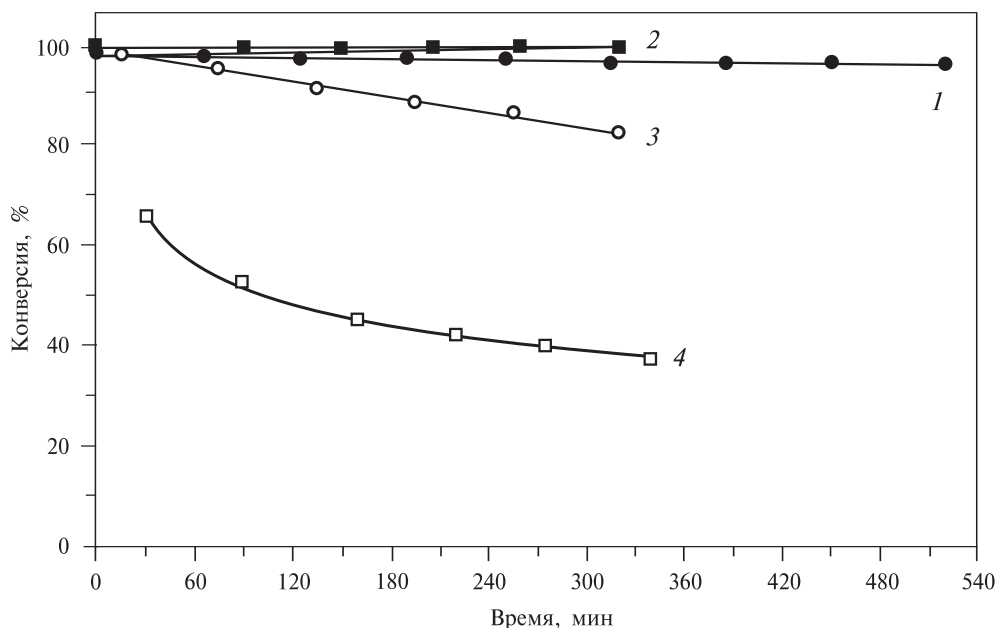
**Рис. 1.** Выход (конверсия *n*-бутана × селективность) продуктов ароматизации *n*-бутана на цеолите ZSM-5 в H-форме и модифицированных Ga и Pt:

*a* — в газовой фазе (давление 1 атм); *б* — в сверхкритических условиях (давление 190 атм). Температура 530 °С; время реакции 2 ч; объемная скорость (н.у.) *n*-бутана при 1 атм 400 ч<sup>-1</sup>, при 190 атм — 7600 ч<sup>-1</sup>

На катализаторе Ga/H-ZSM-5 наблюдали максимальную селективность по ароматическим углеводородам (53 %) при незначительном снижении конверсии. В то же время, добавление к цеолиту платины привело к отрицательному эффекту: конверсия снизилась до 45 % при одновременном снижении селективности по фракции БТК до 12 %. На цеолите, модифицированном платиной, доминировали реакции крекинга с селективностью по C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-углеводородам более 80 %. Суммарная селективность по ApУ не превышала 15 %. Этот результат отличался от ожидаемого, т.к. согласно [8], наличие платины также, как и галлия, в цеолитном катализаторе способствовало образованию ароматических углеводородов. Установление причин такого поведения Pt-содержащего образца выходит за рамки задач данной работы и требует привлечения физико-химических методов анализа состояния металла и цеолита, что возможно, будет сделано в дальнейших исследованиях.

Превращение *n*-бутана в сверхкритическом состоянии при 190 атм на H-ZSM-5 происходило с конверсией 98 % (см. таблицу). В продуктах обнаружено несколько меньшее количество БТК-фракции, но ApУ C<sub>9+</sub> образуется больше. В целом, суммарная селективность по ароматическим продуктам немного выше — 35 % против 30 % в газовой фазе. Введение в цеолит ZSM-5 и галлия, и платины не оказывает существенного влияния на его каталитическую активность (таблица и рис. 1 б). Выход продуктов ароматизации *n*-бутана после модифицирования цеолита H-ZSM-5 практически не изменился. В этих условиях на всех катализаторах наблюдалась конверсия *n*-бутана, близкая к 100 % при селективности по фракциям БТК и ApУ C<sub>9+</sub> 21—23 % и 13—15 % соответственно.

Из литературы известно, что в условиях газофазной реакции (давление 1 атм) катализаторы ароматизации *n*-бутана подвержены дезактивации [7—8]. Это наблю-

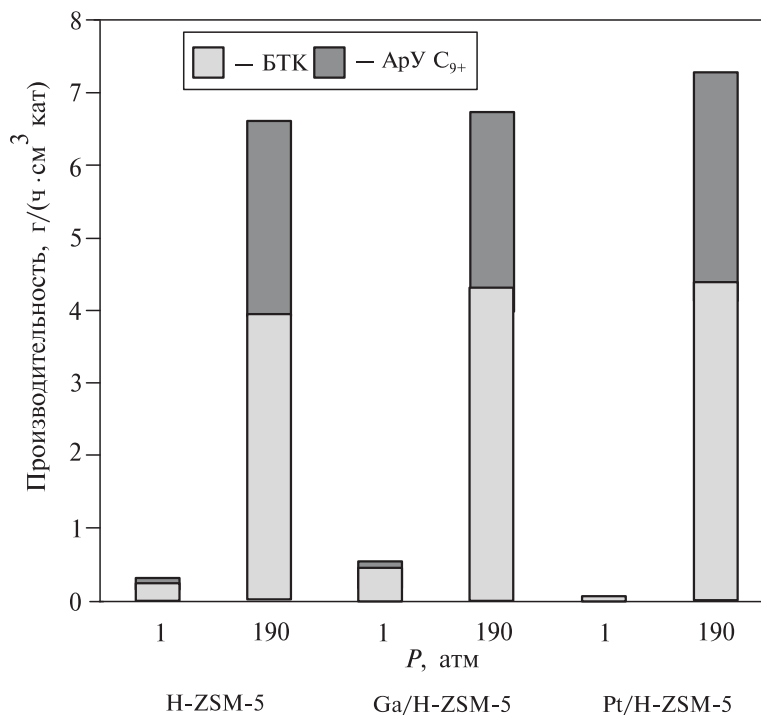


**Рис. 2.** Превращение *n*-бутана на катализаторах Ga/H-ZSM-5 (1, 3) и Pt/H-ZSM-5 (2, 4) при 530 °С в газовой фазе (1 атм, 400 ч<sup>-1</sup>; светлые символы) и сверхкритических условиях (190 атм, 7600 ч<sup>-1</sup>; темные символы)

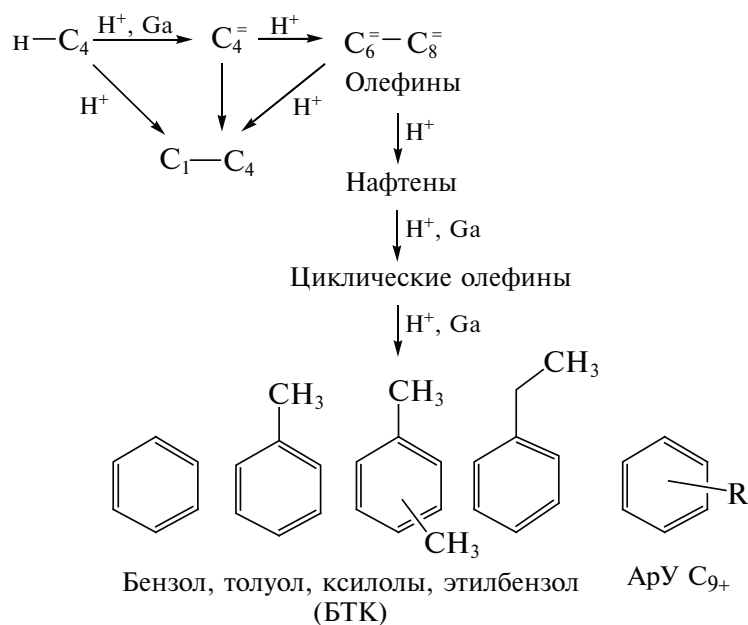
далось и в проведенных нами экспериментах. Как показано на рис. 2, конверсия газообразного бутана в присутствии катализаторов Ga/H-ZSM-5 и Pt/H-ZSM-5 при атмосферном давлении и температуре 530 °С постепенно снижается. Так, в течение 5,5 ч степень превращения *n*-бутана на Ga/H-ZSM-5 линейно уменьшилась с 98 до 82 %. Селективность образования продуктов при этом не изменилась. В то же время при давлении 190 атм конверсия *n*-бутана на этих катализаторах была близка к 100 % и в течение эксперимента длительностью 6–8 ч не происходило ее заметного изменения. Таким образом, в условиях сверхкритического эксперимента наблюдается высокая стабильность работы цеолитных катализаторов в конверсии *n*-бутана.

Следует обратить внимание, что превращение при 190 атм проводили при подаче *n*-бутана 7600 ч<sup>-1</sup> в пересчете на нормальные условия (1 атм, 20 °С). Это в 19 раз превосходит подачу газа при 1 атм (400 ч<sup>-1</sup>), т.е. нагрузка на катализатор по реагенту (сырью) в сверхкритических условиях была в 19 раз больше. В связи с тем, что конверсия *n*-бутана и суммарная селективность образования АрУ на H-форме цеолита ZSM-5 при разных давлениях существенно не различаются, производительность этого катализатора при повышении давления с 1 до 190 атм увеличивается пропорционально увеличению нагрузки (рис. 3). В случае катализатора Ga/H-ZSM-5 это различие значительно меньше (в 12 раз), что связано с существенно более высокой селективностью галлий-содержащего катализатора по ароматическим продуктам при 1 атм.

Известно, что ароматизация *n*-бутана на цеолитных катализаторах при высокой температуре представляет собой многостадийный процесс [8, 19]. Первая реакция (рис. 4), лимитирующая скорость всего процесса ароматизации, представляет собой получение C<sub>4</sub>-олефина из исходного бутана. Также в условиях реакции (при температуре 530 °) углеводороды подвергаются крекингу с образованием алканов и



**Рис. 3.** Производительность цеолитных катализаторов по фракции БТК и ароматическим углеводородам C<sub>9+</sub> при превращении *n*-бутана при 530 °С в газовой фазе (1 атм, 400 ч<sup>-1</sup>) и в сверхкритических условиях (190 атм, 7600 ч<sup>-1</sup>)



**Рис. 4.** Схема ароматизации *n*-бутана на цеолитных катализаторах при высокой температуре

олефинов с меньшим числом атомов углерода ( $C_1-C_4$ ). Олефины взаимодействуют между собой с образованием промежуточных соединений  $C_6^- - C_8^-$ , которые далее циклизуются в нафтены. Последним этапом является дегидрирование циклических углеводородов до ароматических соединений.

Ароматизация n-бутана протекает как на кислотных, так и на бифункциональных катализаторах. Присутствующие в катализаторе частицы металлов, обладающие дегидрирующими свойствами, могут принимать участие в некоторых стадиях превращения n-бутана в ароматические продукты [19].

Обращает на себя внимание близкая активность исходной H-формы и промотированных платиной и галлием цеолитов ZSM-5 в сверхкритических условиях, тогда как в газовой фазе эти катализаторы по своей активности существенно различаются (таблица, рис. 1 и 3). Исходя из близости селективностей по продуктам различных групп можно предположить, что при высоком давлении (в сверхкритических условиях) металлический компонент не участвует в превращении алкана. Согласно принципу Ле-Шателье, высокое давление не должно благоприятствовать образованию ароматических углеводородов, поскольку прямое дегидрирование с выделением водорода протекает с увеличением объема. В тоже время, дегидрирование с участием кислотных центров цеолита происходит через перенос водорода к олефинам [7, 19], и, соответственно, повышение давления должно оказывать положительное влияние на этот процесс.

Таким образом, проведение ароматизации в сверхкритических условиях способствует решению проблемы дезактивации: при конверсии сверхкритического бутана наблюдается стабильная работа катализаторов на основе цеолита ZSM-5. При этом существенно возрастает производительность по ароматическим углеводородам. В тоже время, если при проведении процесса при атмосферном давлении промотирование галлием цеолита ZSM-5 способствует увеличению селективности превращения n-бутана в ароматические углеводороды, то при 190 атм эффекта от введения промотора не наблюдалось.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородачева А.В., Левинбук М.И. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 50. № 6. С. 37.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 9. С. 1522.
3. Seddon D. // Catal. Today. 1990. Vol. 6. No 3. P. 351.
4. Ono Y. // Catal. Rev. 1992. Vol. 34. No 3. P. 179.
5. Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J. // Appl. Catal. A Gen. 1992. Vol. 87. No 2. P. 255.
6. Csicsery S.M. // J. Catal. 1970. Vol. 17. No 2. P. 207.
7. Giannetto G., Monque R., Galiasso R. // Catal. Rev. 1994. Vol. 36. No 2. P. 271.
8. Meriaudeau P., Naccache C. // Catal. Rev. 1997. Vol. 39. No 1—2. P. 5.
9. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Lemos M., Lemos F., Guisnet M., Ramoa Ribeiro F. // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. Vol. 255. No 1—2. P. 131.
10. Bhan A., Nicholas Delgass W. // Catal. Rev. 2008. Vol. 50. No 1. P. 19.
11. Chen N.Y., Yan T.Y. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986. Vol. 25. No 1. P. 151.
12. Foley T. CYCLAR Process Produces High-Quality Aromatic Products, <https://www.uop.com/cyclar-process-produces-high-quality-aromatic-products>.
13. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 4. С. 60.
14. Богдан В.И., Коклин А.Е., Покусеева Я.А., Казанский В.Б. // Сверхкритический Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 63.
15. Коклин А.Е., Чан В.М.Х., Богдан В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2013. Т. 8. № 4. С. 4.

16. Кустов А.Л., Каленчук А.Н., Лунин В.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 39.
  17. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
  18. Peng D.-Y., Robinson D.B. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15. No 1. P. 59.
  19. Guisnet M., Gnep N.S. // Appl. Catal. A Gen. 1996. Vol. 146. No 1. P. 33.
- 
- 

## DEHYDROCYCLODIMERIZATION OF *N*-BUTANE INTO AROMATIC HYDROCARBONS IN GAS PHASE AND SUPERCRITICAL CONDITIONS OVER ZSM-5 ZEOLITE IN H-FORM AND MODIFIED WITH Ga AND Pt

<sup>1</sup>A.E. Koklin, <sup>1,2</sup>A.N. Kalenchuk, <sup>1</sup>N.V. Mashchenko, <sup>1,2</sup>V.V. Lunin,  
<sup>1,2</sup>V.I. Bogdan

<sup>1</sup>*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

A comparative study of *n*-butane conversion into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolite in H-form and modified with gallium and platinum at 530 °C in gas phase (1 atm) and under supercritical conditions (190 atm) was carried out. The catalysts demonstrate high activity, stability, and productivity under supercritical conditions. In contrast to the gas phase process, modification of ZSM-5 zeolite with gallium and platinum had no effect on the distribution of *n*-butane aromatization products in supercritical conditions.

**Keywords:** aromatization, dehydrocyclodimerization, *n*-butane, ZSM-5, Ga/H-ZSM-5, supercritical conditions.

---

---