

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК: 544.478; 542.973

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ АРОМАТИЗАЦИИ БУТАНА
В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. А. Л. Кустов^{a, b, *}, Ч. А. Гарифуллина^c, А. А. Зялятдинов^c, А. А. Шестеркина^b,
М. А. Тедеева^b, С. Ф. Дунаев^b, Л. М. Кустов^{a, b}

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

^cАльметьевский государственный нефтяной институт (АГНИ), 423450 Альметьевск, Россия

e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

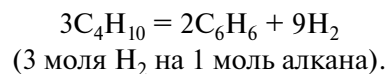
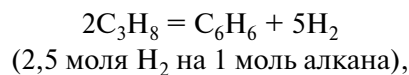
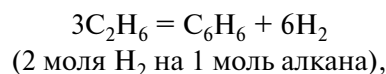
Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) являются ценными полупродуктами в химической и нефтехимической промышленности, поэтому превращение бутана в ароматические соединения является важным каталитическим процессом как с научной, так и с промышленной точки зрения. Помимо получения ароматических соединений также интерес представляет получение водорода в процессе ароматизации низших алканов. В настоящем обзоре описаны промышленные процессы и представлены основные достижения в области научных исследований процесса ароматизации бутана на гетерогенных катализаторах за последние 15 лет. Также обсуждаются текущие проблемы и возможные направления исследований в области разработки катализаторов ароматизации углеводородов C4.

Ключевые слова: ароматизация, бутан, гетерогенные катализаторы, ароматические углеводороды

DOI: 10.31857/S0044453724100014, **EDN:** NMNVBV

Ароматизация легких алканов с получением фракции бензола–толуола–ксилола (БТК) является перспективным направлением развития современной науки и техники в связи с возможностью получения углеводородов (УВ) с добавленной стоимостью [1, 2]. В последнее время интерес к изучению реакций, лежащих в основе процесса ароматизации низших алканов, возобновился в связи с новыми возможностями модернизации существующих процессов ароматизации легких УВ, а также с увеличением доступности сланцевого газа и сжиженного природного газа, а также необходимостью утилизации попутного нефтяного газа и нефтезаводских газов [3–6]. Кроме того, на установках каталитического крекинга в качестве побочного продукта получают большие объемы углеводородного газа, в котором содержится практически равное количество бутена и бутана [7, 8]. Не менее важен и другой продукт ароматизации низших алканов — водород, и ароматизация УВ рассматривается как относительно недорогой и экологически приемлемый способ получения водорода для применения в различных областях (получение энергии на топливных элементах, восстановитель в металлургических процессах,

процессы гидрирования в нефтехимии и органическом синтезе). Отметим, что в реакциях ароматизации низших алканов C2–C4 доля водорода, получаемого на моль превращенного алкана, растет от этана к бутану в соответствии с уравнениями (для упрощения в качестве продукта приведен бензол):



С учетом растущей доли водорода в продуктах ароматизации от этана к бутану и более низкой температуры реакции ароматизации бутана в сравнении с превращениями пропана и особенно бутана мы в обзоре рассмотрели, в основном, данные, полученные для ароматизации бутана, поскольку авторы рассматривают этот процесс именно

с точки зрения дешевого способа получения водорода из доступного сырья.

Ароматизация низших парафинов (в основном пропана и бутана) на цеолитсодержащих галлиевых катализаторах была разработана совместно компаниями Universal Oil Products (UOP) и British Petroleum (BP) в начале девяностых годов и известна как процесс Cyclar [9–13]. Данный процесс обеспечивает превращение попутного нефтяного газа в смесь жидких ароматических УВ в одну стадию при температуре 420–500°C и давлении 0.9–1 МПа. В процессе используется цеолитный катализатор со структурой пентасила типа MFI (ZSM-5), модифицированный галлием. В результате дегидрирования легких парафинов образуются олефины, олигомеризация которых приводит к образованию интермедиатов более высокой молекулярной массы, которые затем циклизуются в нафтенны. На последней стадии происходит дегидрирование нафтеннов с получением смеси ароматических УВ. Получаемый в процессе жидкий продукт (концентрат бензола, толуола, ксилолов – БТК), практически не содержит парафинов и может использоваться в большинстве нефтехимических процессов после простой ректификации. Выбор сырья не оказывает решающего значения на содержание БТК в продукте. С помощью процесса Cyclar можно получать смесь ароматических УВ варьированного состава путем изменения условий процесса. Жидкий продукт, полученный как из пропанового, так и из бутанового сырья, содержит примерно 91% бензола, толуола и ксилолов, 9% тяжелых ароматических соединений [14].

Известен также процесс Алифар, который является аналогом Cyclar для получения ароматических УВ из индивидуальных пропана и бутана или из их смесей. Основой технологического процесса является термokatалитическое превращение алканов при давлении 0.1–0.3 МПа и температуре 520–560°C. В качестве катализатора используется сверхвысококремнеземный цеолит, модифицированный металлом (цинк, галлий) и сформованный с оксидом алюминия. Целевыми продуктами процесса являются бензол, толуол и ксилолы. Процесс заключается в дегидроциклодимеризации исходных пропана и бутана, который протекает через промежуточные стадии дегидрирования алканов в алкены, их олигомеризацию и последующую циклизацию с отщеплением водорода.

Процесс “Z – форминг” фирмы “Mitsubishi Oil” и корпорации “Chioda” (Япония) ароматизации пентан – гексановой фракции протекает с использованием катализатора на основе металлосиликата [15].

Ароматизация низших алканов при высокой температуре является многостадийным процессом:

1) лимитирующая стадия процесса – образование алкенов из алканов;

2) быстрая стадия олигомеризации алкенов с последующей циклизацией до нафтеннов;

3) дегидрирование нафтеннов до ароматических УВ.

Высокая температура реакции (выше 500°C) необходима для осуществления первой стадии процесса. Известно, что реакция ароматизации дополнительно осложняется образованием кокса, что приводит к блокировке активных центров катализатора и последующей его дезактивации [16]. Авторами в работе [17] было показано, что проведение ароматизации в сверхкритических условиях (при 530°C и 190 атм) способствует предотвращению дезактивации катализатора. В условиях ароматизации сверхкритического бутана наблюдалась стабильная работа катализаторов на основе цеолита ZSM-5.

Известно, что наиболее эффективными для процесса ароматизации легких УВ являются бифункциональные катализаторы на основе цеолита ZSM-5, промотированного, в основном, галлием или цинком, с добавлением второго переходного металла [18, 19].

В работе [20] представлены результаты сравнительных исследований цинк-, цирконий- и цинк-цирконийцеолитных катализаторов ароматизации *n*-бутана. Авторы предполагают, что введение циркония в HZSM-5 цеолиты способствует повышению эффективности процесса ароматизации низших алканов. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1 введение 5 мас. % циркония в HZSM-5 приводит к значительным изменениям в распределении продуктов реакции. В присутствии катализатора 5% Zn/ZrO₂ + HZSM-5 конверсия *n*-бутана достигает 78% при выходе ксилолов около 21%.

В табл. 2 приведены показатели эффективности разработанного авторами цирконийцеолитного образца в сравнении с промышленными катализаторами [20].

Авторами установлено, что несмотря на незначительно меньший суммарный выход ароматических УВ (45.2%), наблюдается перераспределение продуктов в выходах жидкой фракции при заметном увеличении суммарного выхода ксилолов при температуре процесса 500°C, что на 100°C ниже, чем для известных катализаторов. Снижение температуры ароматизации, вероятно, связано с усилением дегидрирующей функции катализатора при введении циркониевого компонента.

С целью повышения выхода ароматических УВ в работе [21] был осуществлен сопряженный процесс ароматизации *n*-бутана на катализаторе Ga/H-ZSM-5 с одновременным удалением образующегося водорода из зоны реакции с использованием

Таблица 1. Сравнительные данные по превращению *n*-бутана в ароматические УВ [20]

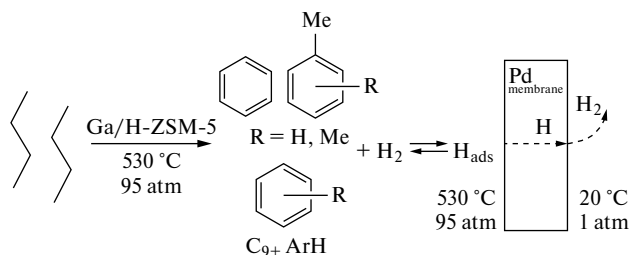
Катализатор	Состав продуктов реакции, мас. %					Конверсия, %	Выход ароматических УВ, мас. %
	бензол	толуол	Σ ксилолов	этилбензол	ΣC_9		
Zr/HZSM-5 (500°C)	18.0	48.3	34.0	0.1	0.1	92.0	45.2
Zn/HZSM-5 (600°C)	31.2	46.4	18.3	2.8	1.3	97.2	35.8
Zn/ZrO ₂ + HZSM-5 (500°C)	21.5	54.1	21.0	30.0	0.6	78.0	30.8

Таблица 2. Сравнительные показатели эффективности катализаторов ароматизации *n*-бутана [20]

Показатель	Zr-Катализатор	Cyclar (по данным UOP)	Z-Forming (по данным "Mitsubishi Oil")
Температура, °C	500	600	600
Выход ароматических УВ, %	45.2	63.5	59.5
Состав ароматических УВ, %			
- бензол	18.0	25.0	28.0
- толуол	48.3	43.0	39.0
- C ₉	34.0	23.0	31.0
- C ₉₊	0.1	9	12

палладиевой мембраны (рис. 1). Проведение процесса по такой технологии позволит удалить из реакции избыточный водород и сместить равновесие в сторону образования продуктов ароматизации, тем самым повышая селективность процесса. Было показано, что при проведении процесса при 530°C и 95 атм при использовании мембраны, конверсия *n*-бутана увеличивалась с 63% до 87% с селективностью по БТК 23%. В то же время, выход алифатических продуктов, а именно крекинг-газа и углеводородов C₅₊, значительно снижался.

Каталитические свойства катализаторов со структурой пентасила, модифицированных цинком и галлием, в ароматизации алифатических углеводородов C₃–C₄ во многом сходны, но имеют следующие особенности. На галлийсодержащих образцах легче протекает дегидроциклизация олефинов, и в меньшей степени, чем на цинксодержащих образцах, идет крекинг парафинов C₃–C₄, поэтому селективность образования ароматических УВ в последнем случае на 5–10% ниже [22]. Промотирование галлием приводит не только к увеличению селективности образования ароматических УВ, но и повышению общей активности катализатора. В то же время, для катализаторов, промотированных цинком, приводятся данные как об увеличении общей активности [23], так и ее уменьшении [24]. Отличительной чертой катализаторов со

**Рис. 1.** Ароматизация бутана с использованием палладиевой мембраны [21].

структурой пентасила, промотированных галлием, является также зависимость их активности и селективности от состава цеолитного каркаса.

Катализаторы на основе благородных металлов также активно исследуются в ароматизации бутана. В работе [25] было показано, что превращение алканов C₃–C₄ при переработке совместно с бензиновыми фракциями в ароматические углеводороды реализуется на алюмоплатиновых катализаторах, содержащих предельно дисперсную Pt в заряженной форме. В результате исследований был установлен новый класс реакций, протекающих на алюмоплатиновых катализаторах, вероятно с участием бинарных центров, в мягких условиях

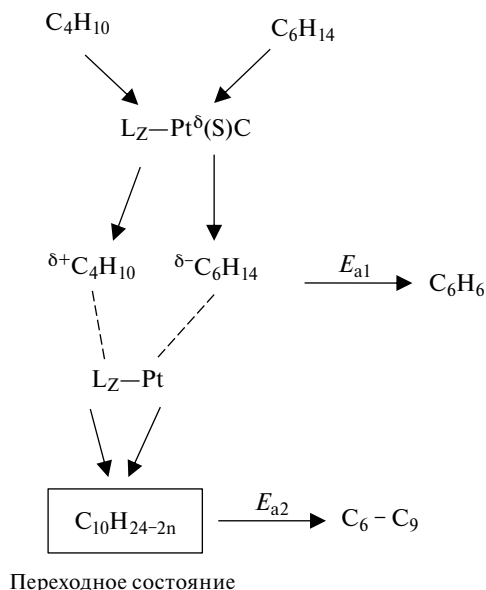


Рис. 2. Схема процесса совместной конверсии бутана и гексана [25].

совместной ароматизации легких углеводородных газов и C_6 -алканов с образованием C_{6+} -продуктов, включая ароматические УВ (рис. 2).

Анализ зависимости констант скорости реакций ароматизации (K_a) в превращении n -гексана и его смеси с бутаном от содержания Pt при 500°C показал, что реакция ароматизации протекает быстрее при совместном превращении с бутаном, чем в ароматизации n -гексана, в среднем в 1.4 раза. С увеличением содержания Pt в составе катализаторов происходит увеличение активности образцов в реакции ароматизации более чем в 2 раза в обоих случаях. Характер зависимости констант скорости реакции ароматизации и тенденции изменения в превращении гексана и его смеси с бутаном с увеличением содержания платины Pt_σ , возможно, связан с изменением природы активных центров на поверхности катализатора.

Каталитические свойства интерметаллических соединений Pt-Ga на основе цеолитов HZSM-5 были изучены в работе [22] в процессе превращения бутана в ароматические УВ при атмосферном давлении при 550°C . Авторы изучили реакцию превращения бутана в ароматические УВ на HZSM-5 с добавлением Ga, на основе реакций различных олефинов и циклических углеводородов, которые предполагаются в качестве промежуточных продуктов реакции. Исходя из соотношения между конверсией и селективностью в этих реакциях, авторами предложено несколько подробных маршрутов реакции (рис. 3).

Ключевыми этапами для селективного образования ароматических УВ было предложено считать

дегидрирование бутана в бутен и алкилциклогексена в алкилциклогексадиен. Таким образом, был сделан вывод, что при использовании цеолита HZSM-5 для обеспечения присутствия кислотных центров, улучшение дегидрогенизационной активности Ga повысит селективность по ароматическим УВ.

Предложен еще один способ повышения эффективности процесса ароматизации с получением высокого выхода ароматических УВ, который основывается на совместной подаче n -бутана и метанола в реактор [9]. Ароматизация метанола на гетерогенных катализаторах H-ZSM-5, Ga-ZSM-5 и Zn-ZSM-5 в последнее время вызывает огромный интерес, однако в этом процессе имеется ряд трудностей, связанных с эффективным контролем экзотермичности данной реакции, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Реакция ароматизации алканов является эндотермической, в связи с чем, интеграция обоих процессов позволит эффективно получать ароматические УВ с большей эффективностью. В интегрированном процессе возможно подавление образования сухого газа, получаемого при ароматизации n -бутана, в то время как по сравнению с процессом ароматизации метанола подавляется чрезвычайно быстрая дезактивация катализатора. Наиболее интересно, что в интегрированном процессе можно ожидать энергетической компенсации, а именно, избыточная тепловая энергия, выделяющаяся при ароматизации метанола, может быть использована для процесса ароматизации n -бутана. И, вероятно, что при оптимальных условиях может быть достигнута энергетическая нейтральность [26].

Мейер и др. [27] опубликовали результаты по получению олефинов путем комбинированного крекинга n -бутана и метанола на цеолитном катализаторе HZSM-5. Авторы предположили, что олефины, образующиеся при крекинге n -бутана, играют важную роль как в активации превращения метанола, так и в снижении образования кокса. В работе [28] было показано, что совместная подача n -бутана с метанолом подавляет дезактивацию цеолитного катализатора HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), вызванную коксованием, и в то же время уменьшает образование метана в качестве побочного продукта.

Влияние совместной подачи n -бутана и метанола на эффективность реакции в присутствии катализатора 2%Zn/(ZSM-5/ZSM-11) изучали в работе [9]. Реакцию проводили при следующих условиях: 480°C , 0.4 МПа, WHSV = 0.6 ч⁻¹. Авторы отмечают, что при подаче чистого метанола селективность по продуктам ароматизации составляла 58.5%, в то время как при ароматизации чистого n -бутана она составляет всего 20.9%, что указывает на то, что метанол ароматизируется гораздо легче по сравнению с n -бутаном. В интегрированном процессе

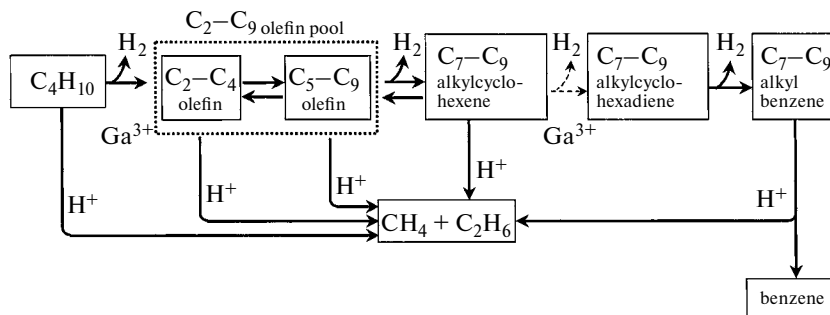


Рис. 3. Реакции превращения бутана в ароматические УВ на Ga/HZSM-5 [22].

наблюдалась полная конверсия метанола. Однако, было отмечено, что конверсия *n*-бутана снижается с увеличением содержания метанола в сырье, это означает, что добавление метанола ингибирует активацию *n*-бутана. С другой стороны, селективность образования сухого газа, который состоит главным образом из смеси CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6 , возрастала с увеличением соотношения *n*-бутан/метанол, в то время как селективность по ароматическим УВ резко снижалась. Авторами было найдено оптимальное соотношение *n*-бутан/метанол в смеси равное 60/40, при котором достигалась высокая селективность образования ароматических УВ — 35% при конверсии смеси 80.8%.

В работе [29] были продолжены исследования совместной конверсии бутана и гексана. Авторами изучены кислотные свойства и каталитическая активность модифицированных платиной и галлием высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 в процессе совместной конверсии бутана и гексана. Введение модифицирующих металлов (Ga, Pt) на стадии гидротермального синтеза изменяет кислотные и каталитические свойства исходного цеолита. Наибольшую эффективность в процессе ароматизации исследуемых алканов проявил катализатор Ga-HZSM-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Таким образом, исходя из анализа литературы можно сделать вывод, что на конверсию бутана и селективность образования ароматических соединений главным образом оказывают влияние несколько факторов, а именно, электронное состояние и дисперсность активных компонентов, кислотность и морфология носителя, промотеры и взаимодействие между носителем и активными центрами. Было показано, что активные металлические центры катализируют реакцию дегидрирования, способны ускорять десорбцию водорода с поверхности катализатора и ускоряют циклизацию промежуточных продуктов. Кислотные свойства носителей, в частности цеолитов, оказывают

большое влияние на каталитические характеристики, в частности, на конверсию легких УВ. Кроме того, структура пор носителя влияет на доступность активных центров и селективность по продуктам реакции, а использование носителей с иерархической пористой структурой позволяет создать больше возможностей для уменьшения диффузионных ограничений по промежуточным продуктам реакции и улучшения стабильности катализатора. Промотирующие добавки могут способствовать изменению кислотности носителей, повышению дисперсности активных компонентов и т.д.

В свою очередь, применение в качестве активных компонентов благородных металлов для процесса ароматизации бутана приводит к гидрогенолизу связей с образованием сухого газа, что является нежелательной побочной реакцией.

Таким образом, на основании проведенного поиска современной научной литературы наиболее перспективными каталитическими системами являются цинксодержащие катализаторы на цеолитных носителях типа ZSM-5, поскольку подобные системы характеризуются высокой устойчивостью к коксообразованию и стабильностью, однако повысить производительность процесса ароматизации позволяют проведение сопряженных процессов ароматизации бутана и метанола. Однако, разработка высокоэффективных катализаторов для процесса ароматизации бутана остается важной научной задачей с перспективой применения в промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2023-585).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Wei L., Sun Y. et al. // Fuel Process. Technol. 2023. V. 245. P. 107739.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Нефтехимия 1994. Т. 34. С. 373–392.

3. Zeng D., Zhu G., Xia Ch. et al. // Fuel Process. Technol. 2022. V. 226. P. 107087.
4. Fang Y., Su X., Bai X. et al. // J. Energy Chem. 2017. V. 26. P. 768–775.
5. Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B. et al. // Appl. Petrochem. Res. 2020. V. 10. P. 55.
6. Geng R., Liu Y., Gao J. et al. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12, P. 4201–4210.
7. Mériaudeau P., Naccache C. // Catal. Rev.: Sci. Eng. 1997. V. 39. P. 5.
8. Yang, K., Yin, Y., Lai, S. et al. // Catal. Lett. 2018. V 148. P. 3570–3582.
9. Song C., Liu S., Li X. et al. // Fuel Process. Technol. 2014. V. 126. P. 60–65.
10. Jung W., Kim H., Ryu H.W. et al. // Energy Convers. Manag. 2023. V. 276. P. 116480.
11. Rodrigues V.O., Eon J.G., Faro A.C. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4557–4567.
12. Song C., Liu K., Zhang D. et al. // Appl. Catal. A. 2014. V. 470. P. 15–23.
13. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X. et al. // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 255. P. 131–158.
14. Mowry J.R., Martindale D.C., Hall A.H.P. // Arab. J. Sci. Eng. 1985. V. 10. P. 367–375.
15. Patent US470494A.
16. Nguyen L.H., Vazhnova T., Kolaczowski S.T. et al. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 5881–5894.
17. Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Mashchenko N.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 1277.
18. Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B. et al. // Appl. Petrochem. Res. 2020. V. 10. P. 55.
19. Frey K., Lubango L.M., Scurrrell M.S. et al. // React. Kinet. Mech. Catal. 2011 V. 104. P. 303.
20. Тагуев Д.Б., Агаева С.Б., Абасов С.И. и др. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 7.
21. Bogdan V.I., Koklin A.E., Mishanin I.I. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 230.
22. Воробьев Б.Л., Кошелев Ю.Н., Хворова Е.П. и др. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 5. С. 786.
23. Gavin B., Hutchings G.J., Williams C.D. // Catal. Lett. 1991. V. 11. № 1. P. 89–94.
24. Кустов И.И., Казанский В.Б., Ратнасами // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. Вып. 2. С. 355.
25. Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 296.
26. Lücke B., Martin A., Günschel H. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 1999. V. 29. P. 145.
27. Mier D., Aguayo A.T., Gayubo A.G. et al. // Chem. Eng. J. 2010. V.160. P. 760.
28. Aguayo A.T., Castano P., Mier D. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 9980.
29. Останина Н.В., Голинский Д.В., Белый А.С. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 22.