

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 20 – 27

PRODUCING OF AROMATIC HYDROCARBONS FROM PROPANE-PROPYLENE FRACTION OVER THE MODIFIED ZEOLITE CONTAINING CATALYSTS

B.T. Tuktin¹, N.N. Nurgaliyev¹, A.S. Tenizbayeva¹, B.M. Bagasharova¹

¹D. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
E-mail: tuktin_balga@mail.ru

Key words: zeolite containing catalysts, light hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, propane-propylene fraction

Abstract. It was prepared enlarged parties (100-500 ml) of the modified zeolite catalysts Zn-La-P(1%)-Fe/Al₂O₃ - ZSM (КПП-6) and Zn-La-Fe/Al₂O₃ - ZSM (ПК-19). We have tested them in the course of processing of factory raw materials (propane-propylene fraction) in the integrated flowing laboratory installation with a volume of catalyst of 100-500 ml at a variation of temperature from 350 to 600°C and the space velocity 160-1200 h⁻¹.

At test of КПП-6 catalyst in the course of processing of factory raw materials (propane-propylene fraction) it is shown that the maximum conversion and an yield of aromatic connections are observed at a space velocity 160-380h⁻¹ and temperature 550-600°C.

As a result of laboratory tests effective multifunctional catalysts and technology of light hydrocarbons into aromatic hydrocarbons were carried out. According to the proposed new technology of converting light hydrocarbons in the predetermined direction occurs in one process step. The process may be carried out using polyfunctional new catalysts which are capable of simultaneously accelerating several reactions which occur by different mechanisms.

Based on the results of pilot tests to conduct pilot tests with a view to the subsequent introduction the КПП-6 catalyst is recommended. Test-industrial plant for producing aromatic hydrocarbons, located in the immediate vicinity catalytic cracking, can provide processing of gases to aromatics.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОПАН-ПРОПИЛЕН ФРАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОК

Б.Т. Туктин, Н.Н. Нурғалиев, А.С. Тенизбаева, Б.М. Бағашарова

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: цеолитқұрамды катализатор, пропан-пропилен фракциясы, жеңіл көмірсутектер, ароматты көмірсутектер, өңдеу.

Аннотация. Модифицированген Zn-La-P(1%)-Fe/Al₂O₃-ZSM (КПП-6) және Zn-La-Fe/Al₂O₃-ZSM (ПК-19) цеолитқұрамды катализаторлардың ірілендірілген партиялары (100-500 мл) дайындалды. Зауыт шикізатын (пропан-пропилен фракциясы) өңдеу процесі ірілендірілген лабораториялық қондырғыларда шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160-1200 сағ⁻¹ және температурасы 350-600°C жағдайында жүргізілді.

КПП-6 катализаторының пилоттық сынақтары ағынды қондырғыда (катализатор көлемі 500мл) жүргізілді. Зауыт шикізатынан ароматты көмірсутектер алудың пилоттық сынақтарының тиімді шарттар анықталды: Пропан-пропилен фракциясын өндегенде конверсия мен ароматты көмірсутектер шығымының максималды мәні шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160-380сағ⁻¹ және температура 500-600°C болғанда байқалады.

Лабораториялық зерттеулер нәтижесінде тиімді полифункционалды катализаторлар мен жеңіл көмірсутектерден ароматты көмірсутектер алу технологиясы жасалды. Ұсынылған жаңа технологияға сәйкес жеңіл көмірсутектердің ароматты көмірсутектерге айналуы бір технологиялық сатыда жүреді. Бұл процесс жаңа полифункционалды катализаторлардың қатысуымен бір уақытта әр түрлі механизммен жүретін бірнеше реакциялардың жылдамдығын арттырады.

Пилоттық сынақтар нәтижелерінің негізінде тәжірибелік - өндірістік сынақтарды өткізуге КПП-6 катализаторы ұсынылады. Ароматты көмірсутектерді алатын тәжірибелік-өндірістік қондырғы тікелей каталитикалық қондырғысы жанында орналасып, бөлінген газдардан ароматты көмірсутектер алуға жол ашады.

Табиғи, ілеспе және мұнай зауыты газдарының құрамында кездесетін жеңіл алкандарды тиімді пайдалану өзекті мәселе. Осы газдардағы C_1 - C_4 алкандар цеолитқұрамды катализаторларда ароматты көмірсутектерге айналады. Ароматты көмірсутектер көптеген мұнайхимиялық процестерге өте маңызды шикізат болып табылады [1-6].

Ароматты көмірсутектер өндірісі қазіргі таңда негізінен мұнайдың жеңіл көмірсутектерін каталитикалық риформинг және пиролиз процесінде өңдеуге негізделеді. Мұнайхимиялық кешеннің шикізат қорының өзгеруі осы көмірсутектердің тапшылығына алып келді.

Төмен молекулалы алифатты көмірсутектердің каталитикалық айналуын зерттеу жұмыстары көптеген елдердің ғылыми орталықтарында жүргізілуде. Жеңіл көмірсутектер қоспасын өңдеу процесінің келешегі қарастырылуда. Олардың қолданысқа енуі арқылы мұнайды үнемдеуге мүмкіндік жасап, ароматты көмірсутектерді өндіруін арттырады, сонымен бірге шикізат ретіндегі арзан газтәріздес көмірсутектерді ұтымды пайдаланып, әр түрлі қолданыстағы бағалы химиялық заттар алуға жол ашады [7-20].

Жұмыста модифицирленген цеолитқұрамды КПП-6, ПК-19 катализаторларында пропан-пропилен фракцияларынан ароматты көмірсутектер алу процесін ірілендірілген лабораториялық және пилотты қондырғыларда зерттеу нәтижелері келтірілген.

Эксперименттік бөлім

Модифицирленген цеолитқұрамды $Zn-P3Э-P-Fe/Al_2O_3-ZSM$ (КПП-6) және $Zn-P3Э-Fe/Al_2O_3-ZSM$ (ПК-19) катализаторларының ірілендірілген партияларын дайындау цеолит пен алюминий гидроксиді қоспасы, цинк пен темір нитраттарының судағы ерітіндісі және СЖЭ тұздарын сіңіру әдісі арқылы жүргізілді. Пішіндеуден кейінгі кептіру $150^{\circ}C$ -та жүргізілді, 5 сағат қыздырылды. Олардың каталитикалық активтілігін зерттеу жұмыстары ірілендірілген лабораториялық ағынды және пилоттық қондырғыларда жүргізілді. Синтезделген ПК-19 және КПП-6 катализаторларының ірілендірілген және пилоттық сынақтары зауыттың шикізаты пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде катализатор көлемі 100 бен 500 мл реакторлары бар ағынды қондырғыда процестің технологиялық параметрлерін өзгерте отырып өткізілді.

Реакция өнімдерінің құрамы хроматографиялық әдіспен анықталды.

Нәтижелер және оларды талқылау

Пропан-пропилен фракциясын ПК-19 катализаторында ірілендірілген лабораториялық қондырғыда өңдегенде газтәріздес және сұйық өнімдер түзілді. Сұйық фазада ароматты қосылыстар (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар), ал газ фазасында C_1 - C_4 көмірсутектері кездеседі (1-кесте).

ПК-19 катализаторында температура 400–ден $600^{\circ}C$ -қа дейін өскенде C_4 конверсиясы 18,1-ден 100,0%-ға дейін жоғарылайды. Осы жағдайда ароматты көмірсутектердің (АрК) шығымы 26,3-45,0%-ға дейін өседі. АрК бойынша максималды селективтілік $450^{\circ}C$ -та байқалады, 57,1%-ды құрады. Жоғары температураларда АрК бойынша селективтілігі біршама кеміп 39,0-45,0% болады.

Температура $400-600^{\circ}C$ аралығында толуолдың шығымы бензолға қарағанда жоғары. Осы жағдайда толуолдың шығымы 31,3-42,9% құраса, ал бензолдікі 3,9-31,3%. Сұйық катализатта ксилолдың үлесі 2,8-7,2% болады. Температура $400-600^{\circ}C$ аралығында өскенде этилбензолдың шығымы 26,1-ден 8,4%-ға дейін төмендеді. Температура жоғарылағанда крекинг жүріп, C_1 - C_2 көмірсутектері түзілуі байқалады (1-кесте).

1-Кесте – ПК-19 катализаторында 380 сағ⁻¹ көлемдік беру жылдамдықта пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне температураның әсері

| T _{тәжірибе} , °C | Баст. газ | 400 | 450 | 500 | Баст. газ | 550 | 600 |
|--------------------------------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|
| Конверсия C ₃ , % | | - | - | - | | - | 37,0 |
| Конверсия C ₄ , % | | 18,1 | 57,4 | 86,5 | | 94,5 | 100 |
| Сұйық фаза, % | | 26,3 | 32,8 | 33,8 | | 42,3 | 45,0 |
| Селект. Ар.К, C ₄ % | | - | 57,1 | 39,0 | | 44,7 | 45,0 |
| Сұйық фаза құрамы, % | | | | | | | |
| Бензол | | 3,9 | 10,4 | 18,8 | | 26,8 | 31,3 |
| Толуол | | 31,3 | 42,3 | 42,9 | | 42,8 | 38,3 |
| Этилбензол | | 26,1 | 24,4 | 19,9 | | 12,7 | 8,4 |
| Ксиолдар | | 7,2 | 7,2 | 6,2 | | 4,1 | 2,8 |
| C ₅ -C ₆ | | 14,6 | 3,0 | 0,6 | | 0,2 | - |
| C ₈₊ | | 16,9 | 12,7 | 11,6 | | 13,4 | 19,2 |
| Газ фаза құрамы, % масс | | | | | | | |
| Метан | - | 3,1 | 5,7 | 11,9 | - | 14,9 | 31,7 |
| Этан | - | 4,9 | 7,8 | 28,3 | - | 25,8 | 52,4 |
| Этилен | - | 1,6 | 2,8 | 1,9 | - | 3,5 | 5,7 |
| Пропан | 8,4 | 20,2 | 25,2 | 41,3 | 7,9 | 46,3 | 6,7 |
| Пропилен | 9,3 | 2,8 | 4,6 | 2,9 | 8,3 | 4,9 | 3,5 |
| Изо-бутан | 26,0 | 34,4 | 27,3 | 2,6 | 25,5 | 1,0 | - |
| Н-бутан | 18,2 | 23,9 | 21,0 | 10,0 | 19,6 | 2,6 | - |
| Изобутилен | 23,7 | 1,9 | 2,7 | 1,1 | 24,0 | 1,0 | - |
| Бутилен | 14,4 | 7,2 | 2,9 | - | 14,7 | - | - |

Пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде шикізатты көлемдік беру жылдамдығының ПК-19 катализаторының активтілігі мен селективтілігіне әсері зерттелінді (2-кесте).

2-Кесте – ПК-19 катализаторында 550°C температурада пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне шикізатты көлемдік беру жылдамдығының әсері

| W, көлемд. жылдамд. сағ ⁻¹ | Баст. газ | 160 | 250 | 380 | Баст. газ | 480 | 600 | 1200 |
|---------------------------------------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|
| Конверсия C ₄ , % | | 97,7 | 97,8 | 94,5 | | 86,5 | 85,5 | 68,9 |
| Сұйық фаза, % | | 41,2 | 38,9 | 42,3 | | 40,5 | 34,6 | 23,2 |
| Селект. Ар.К, C ₄ % | | 42,1 | 39,8 | 44,7 | | 46,8 | 40,5 | 33,7 |
| Сұйық фаза құрамы, % | | | | | | | | |
| Бензол | | 29,6 | 29,2 | 26,8 | | 24,3 | 23,9 | 12,1 |
| Толуол | | 42,0 | 42,2 | 42,8 | | 43,9 | 44,6 | 29,5 |
| Этилбензол | | 11,2 | 11,0 | 12,7 | | 15,0 | 15,6 | 12,8 |
| Ксиолдар | | 3,5 | 3,5 | 4,1 | | 4,8 | 4,9 | 3,7 |
| C ₅ -C ₆ | | - | 0,2 | 0,2 | | 0,3 | 0,5 | 35,1 |
| C ₈₊ | | 13,7 | 13,9 | 13,4 | | 11,7 | 10,5 | 6,8 |
| Газ фаза құрамы, % | | | | | | | | |
| Метан | - | 24,5 | 28,1 | 14,9 | - | 19,5 | 17,5 | 9,4 |
| Этан | - | 35,5 | 18,4 | 25,8 | - | 15,9 | 18,7 | 15,0 |
| Этилен | - | 2,9 | 5,3 | 3,5 | - | 4,4 | 9,0 | 11,0 |
| Пропан | 8,0 | 32,0 | 41,5 | 46,3 | 5,8 | 42,2 | 35,0 | 27,1 |
| Пропилен | 8,2 | 3,2 | 4,8 | 4,9 | 8,7 | 6,9 | 7,4 | 10,9 |
| Изо-бутан | 27,1 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 26,4 | 1,4 | 2,1 | 5,2 |
| Н-бутан | 19,4 | 1,1 | 0,9 | 2,6 | 20,0 | 7,7 | 8,0 | 16,0 |
| Изобутилен | 23,2 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 24,7 | 2,0 | 2,3 | 5,2 |
| Бутилен | 14,1 | - | - | - | 14,4 | - | - | 0,2 |

ПК-19 катализаторында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160 сағ^{-1} , температурасы 550°C болғанда конверсия $97,7\%$, ал ароматты көмірсутектердің шығымы $41,2\%$ -ды құрады. Шикізатты көлемдік беру жылдамдығын 1200 сағ^{-1} -қа дейін арттырғанда конверсия $68,9\%$ -ға дейін төмендеді, сұйық фазаның шығымы $23,2\%$ -ды құрады. Сұйық катализаттың сапалық және сандық құрамы шикізатты көлемдік беру жылдамдығына айтарлықтай тәуелді. Бензолдың шығымы көлемдік жылдамдығы $160\text{-}1200 \text{ сағ}^{-1}$ аралығында өсуіне қарай $29,6\%$ -дан $12,1\%$ -ға, ал толуолдікі $42,0\%$ -ден $29,5\%$ -ға дейін төмендеді. Этилбензолдың шығымы $11,0 - 15,6\%$ шамасында өзгереді. Ароматты көмірсутектердің түзілуі бойынша $W=480 \text{ сағ}^{-1}$ жағдайында селективтілігі $46,8\%$ -ды құрады.

КПП-6 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде температура (3-Кесте)

3-Кесте – КПП-6 катализаторында 380 сағ^{-1} көлемдік беру жылдамдығында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне температураның әсері

| $T_{\text{тәжірибе}}, ^\circ\text{C}$ | Баст. газ | 350 | 400 | 450 | Баст. газ | 500 | 550 | 600 |
|---------------------------------------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|
| Конверсия C_3 , % | | 41,8 | 40,5 | 42,6 | | 36,0 | 30,4 | 38,1 |
| Конверсия C_4 , % | | - | - | - | | 17,2 | 67,8 | 89,3 |
| Сұйық фаза, % | | 23,7 | 25,5 | 27,0 | | 31,4 | 35,9 | 39,0 |
| Селект. АрК, $\text{C}_3\%$ | | 56,7 | 63,0 | 63,4 | | 87,2 | - | - |
| Селект. АрК, $\text{C}_4\%$ | | - | - | - | | - | 52,9 | 43,7 |
| Сұйық фаза құрамы, % | | | | | | | | |
| Бензол | | 1,5 | 4,2 | 6,8 | | 16,6 | 27,3 | 33,8 |
| Толуол | | 20,5 | 36,5 | 44,2 | | 46,5 | 45,8 | 39,8 |
| Этилбензол | | 29,1 | 30,2 | 28,6 | | 17,1 | 12,6 | 7,6 |
| Ксилолдар | | 4,1 | 7,0 | 4,4 | | 4,5 | 3,6 | 2,6 |
| $\text{C}_5\text{-C}_6$ | | 11,6 | 6,1 | 4,2 | | 7,9 | 3,1 | 7,0 |
| C_{8+} | | 33,2 | 16,0 | 11,8 | | 7,4 | 7,6 | 9,2 |
| Газ фаза құрамы, % | | | | | | | | |
| Метан | - | 0,8 | 0,9 | 8,8 | - | 10,7 | 12,9 | 18,3 |
| Этан | 5,3 | 5,9 | 5,1 | 6,6 | 0,6 | 7,3 | 12,1 | 16,2 |
| Этилен | - | 1,0 | 1,2 | 2,3 | - | 14,0 | 14,5 | 15,9 |
| Пропан | 28,2 | 36,9 | 37,5 | 35,0 | 55,1 | 41,0 | 45,1 | 38,8 |
| Пропилен | 38,0 | 1,6 | 1,9 | 3,0 | 21,0 | 7,7 | 7,9 | 8,3 |
| Изо-бутан | 16,9 | 25,1 | 24,0 | 18,8 | 12,6 | 4,8 | 1,1 | 0,3 |
| Н-бутан | 10,0 | 20,9 | 25,7 | 21,9 | 9,3 | 10,7 | 4,1 | 0,9 |
| Изобутилен | 1,1 | 1,9 | 1,6 | 1,5 | 1,4 | 3,4 | 2,3 | 1,3 |
| Бутилен | 0,5 | 5,9 | 2,1 | 2,1 | - | 0,4 | - | - |

$350\text{-}600^\circ\text{C}$ -қа дейін өскенде C_3 конверсиясы сәл төмендейді, ал 600°C -қа дейін жоғарылағанда C_4 конверсиясы $17,2\%$ -ден $89,3\%$ -ға өседі. Температура $350\text{-}600^\circ\text{C}$ -қа дейін артқанда, бензолдың шығымы $1,5\%$ -тен $33,8\%$ -ға дейін артты. Толуолдың максималды шығымының мәні 500°C -та $46,5\%$ -ды құраса, температура өскенде біршама төмендейді. Осы жағдайда этилбензолдың шығымы $29,1\%$ -ден $7,6\%$ -ға дейін азайды. Ксилолдың үлесі $2,6\text{-}7,0\%$ аралығында болады. Ароматты көмірсутектердің (АрК) жалпы шығымы $23,7\%$ -ден $39,0\%$ -ға дейін артады ($350 - 600^\circ\text{C}$).

Шикізатты көлемдік беру жылдамдығының пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесіндегі КПП-6 катализаторының активтілігі мен селективтілігіне әсерін зерттеулері жүргізілді (4-кесте).

4-кестеде берілген мәндерден КПП-6 катализаторында температура 550°C және шикізатты көлемдік беру жылдамдығы 160 сағ^{-1} жағдайында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде C_4 конверсиясы $89,5\%$ -ға, ароматты көмірсутектердің шығымы $59,8\%$, селективтілігі $66,8\%$ -ды құрады. Шикізатты көлемдік беру жылдамдығын 900 сағ^{-1} арттырғанда конверсия $66,1\%$ -ға, сұйық фазаның шығымы $21,6\%$ -ға төмендейді.

4-Кесте – КПП-6 катализаторындағы 550°C температурада пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының әсері

| W, көлемд.жылд., сағ ⁻¹ | Баст. газ | 160 | 260 | 380 | 720 | 900 |
|------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| Конверсия C ₃ , % | | 15,8 | 20,5 | 13,4 | 7,2 | 13,4 |
| Конверсия C ₄ , % | | 89,5 | 86,2 | 85,9 | 75,1 | 66,1 |
| Сұйық фаза, % | | 59,8 | 42,2 | 37,2 | 23,1 | 21,6 |
| Селект. АрУ, C ₄ % | | 66,8 | 49,0 | 43,3 | 30,8 | 32,7 |
| Сұйық фаза құрамы, % | | | | | | |
| Бензол | | 28,7 | 28,3 | 26,5 | 26,4 | 24,3 |
| Толуол | | 44,1 | 45,1 | 46,0 | 46,3 | 47,7 |
| Этилбензол | | 12,1 | 12,0 | 13,0 | 13,5 | 14,9 |
| Ксилолдар | | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,6 | 3,7 |
| C ₅ -C ₆ | | 2,4 | 2,1 | 3,6 | 3,2 | 2,3 |
| C ₈₊ | | 9,2 | 9,0 | 7,4 | 7,0 | 7,1 |
| Газ фаза құрамы, % | | | | | | |
| Метан | | 11,2 | 18,1 | 14,6 | 11,8 | 12,1 |
| Этан | 4,2 | 12,9 | 14,9 | 12,8 | 9,4 | 9,5 |
| Этилен | | 19,8 | 12,7 | 13,8 | 12,5 | 13,0 |
| Пропан | 29,8 | 47,4 | 43,7 | 46,6 | 49,1 | 44,3 |
| Пропилен | 32,7 | 5,2 | 6,0 | 7,5 | 8,9 | 9,8 |
| Изо-бутан | 20,2 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 1,2 | 1,8 |
| Н-бутан | 9,3 | 1,5 | 2,4 | 2,2 | 4,3 | 6,0 |
| Изобутилен | 2,6 | 1,2 | 1,5 | 1,7 | 2,8 | 3,5 |
| Бутилен | 1,2 | із. | із. | із. | із. | із. |

Алынған нәтижелерді талдағанда, сұйық катализаттың сапалық және сандық құрамы шикізатты көлемдік беру жылдамдығының артуынан айтарлықтай өзгермейді. Бензолдың шығымы 24,3-28,7%, толуол 44,1-ден 47,7-ге, этилбензол 12,1-ден 14,9%, ксилол 3,5-3,7% аралықтарында өзгереді. Шикізаттың көлемдік жылдамдығын арттырғанда ароматты көмірсутектер түзілу бойынша селективтілігі 66,8% -дан ($W=160 \text{ сағ}^{-1}$) 32,7%-ға ($W=900 \text{ сағ}^{-1}$) дейін төмендейді.

Ағынды қондырғыда атмосфералық қысымда температураны 350-ден 600°C аралығында және шикізаттың көлемдік жылдамдығын 160 ден 1250 сағ^{-1} аралығында өзгерте отыра (катализатор көлемі 500мл) пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде КПП-6 катализаторына пилоттық сынақтар жүргізілді.

5-кестеде берілген мәліметтер КПП-6 катализаторында пропан-пропилен қоспасын көлемдік жылдамдығы 380 сағ^{-1} жағдайында өңдеу кезінде газ және сұйық өнімдер бөлінетінін көрсетеді. Сұйық фазада ароматты көмірсутектер (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар), ал газ фазада C₁-C₄ көмірсутектер мен сутегі кездеседі.

КПП-6 катализаторында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде температураның 350-ден 600°C-қа дейін өскенде C₃ конверсиясы 50,6% болды. Ал, C₄ конверсиясының максималды мәні 100%-ға 600°C-та жетті. Температура 350-ден 550°C-қа дейін артқанда ароматты көмірсутектердің шығымы 18,5-тен 24,6%-ға өсіп, 600°C-та 20,0%-ға төмендеді. C₄ бойынша АрК түзілуінің максималды селективтілігі 66,9%-ды құрады (5-кесте).

Температура 350-ден 600°C-қа өскенде толуолдың шығымы 15,4-тен 500°C-та 39,6%-ға өсіп, одан кейін 31,7%-ға төмендейді (600°C). Этилбензолдың мөлшері экстермалды өзгереді: максималды шығымы 400 °C-та 34,8% -ды құрады, температура жоғарылап 600°C-қа жеткенде 8,3%-ға дейін азаяды. Катализаттағы бензолдың мөлшері (350°C) 1,4%-дан 600°C 23,3%-ға артады. Ксилолдың катализаттағы үлесі көп емес 2,6-8,0% аралығында болды.

Бастапқы шикізат көмірсутектерінің КПП-6 катализаторындағы крекингісі ПК-19 қарағанда төмендеу болып келеді. Метанның шығымы 0,3 - 19,3% аралығын қамтиды. Этанның шығымы температура 350°C-тан 600°C-қа дейін өскенде сәйкесінше 4,7% бен 36,6% мәнге ие болды.

5-Кесте – КПП-6 катализаторында 380 сағ⁻¹ көлемдік беру жылдамдығында пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесіне температураның әсері

| Т _{тәжірибе} , °С | Баст. газ | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
|--------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| Конверсия С ₃ , % | | 45,9 | 36,6 | 13,0 | 14,2 | 20,3 | 50,6 |
| Конверсия С ₄ , % | | | | 16,2 | 33,3 | 93,7 | 100 |
| Сұйық фаза, % | | 18,5 | 20,2 | 21,7 | 22,3 | 24,6 | 20,0 |
| Селект. АрК, С ₃ % | | 40,3 | 55,2 | - | - | - | 39,5 |
| Селект. АрК, С ₄ % | | | | | 66,9 | 26,3 | 20,0 |
| Сұйық фаза құрамы, % | | | | | | | |
| Бензол | | 1,4 | 3,7 | 8,2 | 13,4 | 22,9 | 23,3 |
| Толуол | | 15,4 | 31,0 | 37,0 | 39,6 | 37,1 | 31,7 |
| Этилбензол | | 21,8 | 34,8 | 19,6 | 18,5 | 10,3 | 8,3 |
| Ксилолдар | | 4,3 | 8,0 | 5,6 | 5,3 | 3,2 | 2,6 |
| С ₅ -С ₆ | | 38,0 | 3,4 | 18,3 | 13,4 | 15,1 | 18,3 |
| С ₈₊ | | 19,1 | 19,1 | 11,3 | 9,8 | 11,4 | 15,8 |
| Газ фаза құрамы, % | | | | | | | |
| Метан | - | 0,3 | 0,7 | 6,5 | 4,8 | 13,6 | 19,3 |
| Этан | 4,2 | 4,7 | 4,2 | 7,1 | 10,4 | 22,7 | 36,6 |
| Этилен | - | 0,7 | 1,5 | 4,1 | 9,0 | 11,8 | 13,2 |
| Пропан | 29,8 | 30,9 | 37,6 | 50,7 | 48,1 | 44,6 | 25,1 |
| Пропилен | 32,7 | 2,9 | 2,0 | 3,7 | 5,5 | 5,2 | 5,8 |
| Изо-бутан | 20,2 | 21,8 | 21,9 | 12,9 | 5,2 | 0,3 | - |
| н-бутан | 9,3 | 27,7 | 26,7 | 12,3 | 14,1 | 0,9 | - |
| Изобутилен | 2,6 | 3,3 | 1,6 | 1,5 | 2,3 | 0,9 | - |
| Бутилен | 1,2 | 7,7 | 3,8 | 1,2 | 0,6 | - | |

6-Кесте – Пропан-пропилен қоспасын өңдеу процесінде КПП-6 модифицирленген цеолитқұрамды катализатордың тұрақтылық жұмысы

| | Баст. газ | Катализатордың регенерациясыз жұмыс ұзақтылығы, сағ. | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Конверсия, % | | 86,4 | 88,3 | 93,9 | 96,6 | 96,1 | 90,7 | 77,6 | 75,4 | 76,8 | 76,8 |
| Сұйық фаза, % | | 19,7 | 20,2 | 20,4 | 20,7 | 17,4 | 14,2 | 15,1 | 14,6 | 13,1 | 13,6 |
| Сұйық фаза құрамы, % | | | | | | | | | | | |
| Бензол | | 27,6 | 29,4 | 29,9 | 28,9 | 30,1 | 28,4 | 26,0 | 26,6 | 24,4 | 23,4 |
| Толуол | | 42,7 | 42,3 | 40,3 | 44,5 | 41,3 | 41,7 | 43,1 | 42,5 | 40,1 | 38,1 |
| этилбензол | | 11,9 | 10,6 | 9,7 | 10,7 | 9,9 | 10,4 | 12,8 | 13,3 | 19,8 | 17,5 |
| ксилол | | 3,8 | 3,4 | 3,1 | 3,3 | 3,1 | 3,2 | 3,9 | 4,0 | 3,7 | 8,4 |
| С ₅ -С ₆ | | 2,2 | 2,1 | 4,2 | 0,3 | 2,9 | 3,4 | 2,4 | 3,3 | 4,6 | 5,8 |
| С ₈₊ | | 11,8 | 12,2 | 12,8 | 12,3 | 12,7 | 12,9 | 11,8 | 10,3 | 7,4 | 6,8 |
| Газ фаза құрамы, % | | | | | | | | | | | |
| Метан | | 19,4 | 14,5 | 16,0 | 16,2 | 14,3 | 15,6 | 12,2 | 8,6 | 10,4 | 10,0 |
| Этан | 3,4 | 16,8 | 21,1 | 22,1 | 25,7 | 24,8 | 21,7 | 13,1 | 15,5 | 16,3 | 16,7 |
| Этилен | | 3,8 | 4,5 | 6,2 | 2,8 | 5,8 | 6,0 | 7,5 | 9,4 | 6,6 | 8,2 |
| Пропан | 29,4 | 51,7 | 51,5 | 49,1 | 51,1 | 49,9 | 48,2 | 52,3 | 50,0 | 52,6 | 50,2 |
| Пропилен | 26,2 | 2,7 | 3,6 | 4,1 | 2,8 | 3,6 | 4,7 | 5,7 | 6,4 | 4,6 | 5,4 |
| Изобутан | 23,9 | 2,9 | 1,8 | 1,1 | 0,5 | 0,6 | 0,9 | 2,2 | 3,0 | 2,4 | 1,9 |
| н-бутан | 8,9 | 2,7 | 2,2 | 1,4 | 0,9 | 1,0 | 1,8 | 5,7 | 5,9 | 5,2 | 5,7 |
| Изобутилен | 5,8 | ізд. | 0,8 | ізд. | ізд. | ізд. | 1,1 | 1,3 | 1,2 | 1,9 | 1,9 |
| Бутилен | 2,4 | - | - | - | ізд. | - | ізд. | ізд. | ізд. | ізд. | - |

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде КПП-6 модифицирленген цеолитқұрамды катализаторының жұмысының тұрақтылығы зерттелінді. Зерттеуді 550°С пен $W=380\text{сағ}^{-1}$ жағдайында өтті (6-кесте). 6-кестеде берілген мәндерден көрінгендей, катализатордың алғашқы бес сағат жұмысында конверсиясы 86,4-тен 96,1%-ға артты. Сұйық фазаның шығымы 17,4-20,7% аралығында болды. Катализатордың жұмыс ұзақтығы артқанда конверсия азаяды және 10 сағаттан соң конверсиясы 76,8%-ға ие болды. Осы жағдайда катализатордың алғашқы бес сағатында бензолдың шығымы 27,6-дан 30,1%-ға артты, 10 сағаттан соң 23,4%-ға түсті. Толуолдың шығымы бензолға қарағанда көбірек және 38,1- 44,5% аралығын қамтиды.

Этилбензолдың шығымы 9,7-19,8%, ал ксилолдікі 3,1- 8,4% . Газ фазада C_1 - C_4 көмірсутектері анықталды. Метанның шығымы көп емес және де реакцияның жүру ұзақтығы артқан сайын 19,4-тен 10,0%-ға төмендейді. Этанның үлесі 13,1-25,7% құрайды.

КПП-6 және ПК-19 модифицирленген цеолитқұрамды катализаторында конверсия мен ароматты көмірсутектердің шығымының температура мен шикізатты көлемдік беру жылдамдығы арасындағы тәуелділік анықталды.

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде зерттелген катализаторларда конверсия 89,3-100,0% болғанда ароматты көмірсутектердің ең жоғары шығымы 39,0-45,0%-ды құрайды және АрК бойынша селективтілігі 45,0-52,0% құрады. Зауыт шикізатын (пропан-пропилен фракциясы) өңдеу процесінде ПК-19 және КПП-6 катализаторларын ірілендірілген лабораториялық қондырғыларда сынағанда конверсия мен ароматты қосылыстарының шығымының максималды мәні шикізатты көлемдік беру жылдамдығы $160-380\text{сағ}^{-1}$ және температурасы $550-600^\circ\text{C}$ болғанда байқалады.

Қорытынды. Тиімді полифункционалды катализаторлар мен жеңіл көмірсутектерден ароматты көмірсутектер алу технологиясы жасалды. Пилоттық сынақтар нәтижелерінің негізінде жеңіл көмірсутектерден ароматты көмірсутектерді алуға тәжірибелік-өндірістік сынақтарды жүргізуге КПП-6 катализаторы ұсынылады. Жеңіл көмірсутектерді ароматтандыру процесінің бірсатылы технологиясы $500-600^\circ\text{C}$ аралығында, атмосфералық қысымда, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы $160-380\text{сағ}^{-1}$ жағдайында, ароматты көмірсутектер жоғары шығымымен стационарлы ағынды қондырғыда алынады. Ароматты көмірсутектерді алатын тәжірибелік-өндірістік қондырғы тікелей каталитикалық қондырғысы жанында орналасып, бөлінген газдардан ароматты көмірсутектер алуға жол ашады.

Зерттеулерді қаржыландыру қоры: мақалада ұсынылған нәтижелер ҚР білім және ғылым министрлігінің "Табиғи қорларды, шикізат пен өнімдерді тиімді пайдалану" басым бағыты бойынша қолданбалы ғылыми зерттеулер бағдарламасының шеңберінде қаржыландырылған №0115РК00910 жобаның тақырыбында алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Миначев Х.М., Дергачев А.А. Создание и исследование цеолитных каталитических систем для превращения низкомолекулярных углеводородов в ценные химические продукты // Известия РАН. Сер.хим. – 1998. - № 6. - С. 1071-1080.
- [2] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасил-содержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. - № 5. - С. 33-36.
- [3] Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал. – 2008. - Т. LII, -№ 4. - С. 15-21.
- [4] Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С., Кузнецов Н.Т., Кецко В.А., Пархоменко К.В., Карташев И.Ю. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C_1 - C_4 // Химия и технология топлив и масел. -2005. -№ 2. - С. 35-40.
- [5] Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. -2012. -№ 2. -С. 36-41.
- [6] Лапидус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А. Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле // Газохимия. – 2010. - № 6. – С.16-18.
- [7] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. -2013. -Т. 82. -С. 567-585.
- [8] Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтехимия. -2010. -№ 1. -С. 32-35.
- [9] Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Салахов И.И., Копылов А.Ю. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al // Нефтехимия. -2012. -Т. 52, - № 2. - С. 97-103.
- [10] Мустафаева Г.Р., Салимова Н.А., Расулов С.Р. Технология переработки газов каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. -2012. - № 5. -С. 36-38.
- [11] Туктин Б., Закумбаева Г.Д., Смагулов Р., Токтабаева Н.Ф. Каталитическое превращение сжиженного нефтяного газа в ароматические углеводороды // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 6. - С. 35-37.
- [12] Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М., Иняева Г.В., Немира К.Б., Нефедов Б.К. Новые технологии «САПРнефтехим» переработки углеводородного сырья с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Сообщение 1. Переработка попутных нефтяных газов, широких фракций легких углеводородов и отходящих нефтезаводских парафинсодержащих газов в ароматические углеводороды // Катализ в промышленности. -2002. -№ 2. -С. 44-50.
- [13] Мегедь А.А., Аджиев А.Ю., Корсаков С.Н., Севостьянова С.Ф. Ароматизация низших парафинов в процессе аркон // Нефть, газ и бизнес. – 2003. - №3. – С.55-57.
- [14] Каратун О.Н. Влияние различных модификаторов на превращение фракции низкомолекулярных углеводородов // Химия и химическая технология. - 1999. – Т.42, вып.2. – С.69-73.

- [15] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Превращение пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - №12. - С.28-34.
- [16] Восмериков А.В., Ермаков А.Е., Восмериков Л.Н., Федпак Т.А., Иванов Г.В. Превращение низших алканов в присутствии наночастиц металлов, нанесенных на цеолитную матрицу // Кинетика и катализ. - 2004. - Т.45, №2. - С.232-236.
- [17] Каратун О.Н., Дорогочинский А.З. Использование пропан-пропиленовой фракции процесса каталитического крекинга для получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1999. - №2. - С. 27-30.
- [18] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Стабильность пентасилсодержащих катализаторов при ароматизации бутановой фракции // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - №2. - С. 32-33.
- [19] Восмерикова Л.Н., Седой А.С., Восмериков А.В. Ароматизация низших алканов в присутствии наночастиц циркония, нанесенных на цеолитную матрицу // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - №4. - С. 20-23.
- [20] Лapidус А.Л., Крылова М.В., Маслов И.А., Ментюков Д.А. Превращения пропилена в присутствии высококремнеземных цеолитов. // Нефтехимия. - 2003. - Т.43, №1. - С.38-41.

REFERENCES

- [1] Minhachev H.M., Dergachev A.A. Izvestia NAN RK, Seria Himii i Tehn. **1998**, 6, 1071-1080. (in Russ.)
- [2] Ahmetov A.F., Karatun O.N. Himia i tehnologia topliv i masel. **2001**, 5, 33-36. (in Russ.)
- [3] Dergachev A.A., Lapidus A.L. Russian chemical journal. **2008**, LI, 4, 15-21. (in Russ.)
- [4] Dedov A.G., Moiseev I.I., Loctec A.S. etc. Himia i tehnologia topliv i masel. **2005**, 2, 35-40. (in Russ.)
- [5] Rasulov S.R., Mustafaeva G.R., Mahmudova L.A. Neftepererabotka i neftehimia. **2012**, 2, 36-41. (in Russ.)
- [6] Lapidus A.L., Kozlov D.S., Hudiaikov D.S., Dergachev A.A. Gazohimia, **2010**, 6, 16-18. (in Russ.)
- [7] Momonov N.A., Fadeev E.V., Grigoriuev D.A. etc. Uspehii Himii. **2013**, 82, 567-585. (in Russ.)
- [8] Shirizzdanov R.R., Rahimov M.N., Mansurov I.S. Neftehimia. **2010**, 1, 32-35. (in Russ.)
- [9] Hasanova A.I., Nazmeva I.F., Ziadinov A.Sh., Salahov I.I., Kopylov A. Neftehimia. **2012**, 2, 97-103. (in Russ.)
- [10] Mustafaeva G.R., Salimova N.A., Rasulov S.R. Neftepererabotka i neftehimia. **2012**, 5, 36-38.
- [11] Tuktin B.T., Zakumbaeva F.D., smagulova R., Toktabaeva N.F. Neftepererabotka i neftehimia. **2008**, 5, 5-37. (in Russ.)
- [12] Falkeevich G.S., Rostanin N.N., Vilenski L.M. etc. Catalysis in industry **2002**, 2, 44-50. (in Russ.)
- [13] Meged A.A., Adjiev A.I., Korsakov S.N. Neft, gas i bizness. **2003**, 3, 55-57.
- [14] Karatun O.N. Himia i tehnologia topliv i masel. **1999**, 42, 69-73. (in Russ.)
- [15] Akhmetov A.F., Karatun O.N. Neftepererabotka i neftehimia, **2000**, 12, 28-34. (in Russ.)
- [16] Vosmerikov A.V., Ermakov A.E., Vosmerikov L.N., Fedtschak T.A., Ivanov G.V. Kinetics and Catalysis. **2004**, 2, 232-236. (in Russ.)
- [17] Karatun O.N., Dorogochinsky A.Z. Neftepererabotka i neftehimia. **1999**, 2, 27-30. (in Russ.)
- [18] Akhmetov A.F. Karatun O.N. Himia i tehnologia topliv i masel. **2002**, 2, 32-33. (in Russ.)
- [19] Vosmerikov A.V., Sedoi A.E., Vosmerikov L.N. Neftepererabotka i neftehimia. **2007**, 4, 20-23. (in Russ.)
- [20] Lapidus A.L., Krylov M.V., Maslov I.A., Mentyukov D.A. Neftehimia, **2003**, 1, 38-41. (in Russ.)

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Б.Т. Туктин, Н.Н. Нургалиев, А.С. Тенизбаева, Б.М. Багашарова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: цеолитсодержащие катализаторы, пропан-пропиленовая фракция, легкие углеводороды, ароматические углеводороды, переработка

Аннотация. Приготовлены укрупненные партии (100-500 мл) модифицированных цеолитсодержащих катализаторов Zn-La-P(1%)-Fe/Al₂O₃-ZSM (КПП-6) и Zn-La-Fe/Al₂O₃-ZSM (ПК-19). Проведено их испытание в процессе переработки заводского сырья (пропан-пропиленовой фракции) в укрупненной проточной лабораторной установке при варьировании температуры от 350 до 600⁰С и объемной скорости подачи сырья 160-1200 ч⁻¹.

Проведены пилотные испытания катализатора КПП-6 9 в проточной установке (объем катализатора 500мл). При проведении пилотных испытаний определены оптимальные условия получения ароматических углеводородов из заводского сырья: максимальная конверсия и выход ароматических соединений при переработке пропан-пропилен фракции наблюдаются при скорости подачи сырья 160-380ч⁻¹ и температуре 500-600⁰С.

В результате лабораторных исследований разработаны эффективные полифункциональные катализаторы и технология переработки легких углеводородов в ароматические углеводороды. Согласно предлагаемой новой технологии превращение легких углеводородов в заданном направлении происходит в одну технологическую стадию. Процесс может быть осуществлен с применением новых катализаторов полифункционального действия, которые способны одновременно ускорять несколько реакций, протекающих по различным механизмам.

На основании результатов пилотных испытаний для проведения опытно-промышленных испытаний рекомендуется катализатор КПП-6. Опытно-промышленная установка получения ароматических углеводородов, расположенная в непосредственной близости установки каталитического крекинга, может обеспечить переработку образующихся газов в ароматические углеводороды.

Поступила 02.07.2016 г.