

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 55 – 61

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

NON-OXIDATIVE CONVERSION C₁-C₄ – HIDROCARBONS ON BIMETALLIC Mo-Zn / Al₂O₃ + ZSM – CATALYST

B.T. Tuktin, L.B. Shapovalova, A.Z. Kubasheva, R.I. Egizbaeva

D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry Almaty, Republic of Kazakhstan.

E-mail: ioce@ioce.kz

Keywords: non-oxidative conversion. methane, natural gas, in associated gas, aromatic hydrocarbons

Abstract. This article presents the results of research on non-oxidative conversion of methane, natural gas and associated petroleum gases to aromatics in the Mo-Zn / Al₂O₃ + ZSM-catalyst. It is shown that the composition of the gas mixture has a significant impact on the process flow of conversion non-oxidative C₁-C₄ hydrocarbons to aromatics. Process of non-oxidizing conversion of methane and natural gas is in the range of 700-800^oC and has an induction period. The duration of the induction period depending on the conditions of the process ranges from 0.5 to several hours. At the end of the induction period the catalyst reaches a steady operation. Benzene is the base's product of the non-oxidative conversion of methane. For example, when the non-oxidative conversion of methane at 750^oC the stable CH₄ conversion was 16.9-14.4%, the benzene yield was 15.7-17.7% retained stability over 11 hours. Under these conditions, a stable conversion of natural gas is equal to 19,3-19,8%. The predominant reaction products of benzene, which is 15.2-15.9% yield. Stability is maintained 14 hours. The induction period is not observed during the processing of associated petroleum gas. The process is carried out at temperatures lower than for methane and natural gas. Significantly it is changed the composition of the compounds formed and long-term stability of the catalyst. For example, at a temperature of 500^oC stable conversion of associated gas is maintained for 3 hours and is equal to 29.8%. The catalysate detected benzene (21.4%), toluene (33.4%), ethylbenzene (18. 4%), xylene (8.1%), C₈ + - hydrocarbons (2.5%), Σnaphthalene + phenanthrene (16.1%)

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ C₁- C₄- УГЛЕВОДОРОДОВ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ Mo-Zn / Al₂O₃ +ZSM – КАТАЛИЗАТОРЕ

Б.Т. Туктин, Л.Б. Шаповалова, А.Ж. Кубашева, Р.И. Егизбаева

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского г.Алматы, Республика Казахстан

Ключевые слова: неокислительная конверсия, метан, природный газ, попутный нефтяной газ, ароматические углеводороды.

Аннотация. Проведены исследования процесса неокислительной конверсии метана, природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения на Mo-Zn / Al₂O₃ +ZSM-катализаторе. Показано, что состав газовой смеси оказывает значительное влияние на протекание процесса неокислительной конверсии C₁- C₄-углеводородов в ароматические соединения. Неокислительной конверсия метана и природного газа (ПГ) на Mo-Zn / Al₂O₃ +ZSM катализаторе осуществляется в интервале 700-800^oC. Образуется преимущественно бензол. Следует отметить, что процесс имеет определенный индукционный период, в течение которого происходит поглощение значительного количества CH₄, но наблюдается образование только небольших количеств водорода и СО. Длительность индукционного периода в зависимости от условий проведения процесса колеблется от 0,5 до нескольких часов. По окончании индукционного периода катализатор выходит на стационарный режим работы. Например, при

неокислительной конверсии метана при 750°C быстро выходит на стационарный режим. Стабильные конверсия CH_4 (16,9-14,4%) и выход бензола (15,7-17,7%) сохраняются более 11 часов. В этих же условиях стабильная конверсия природного газа равна 19,3-19,8% и не меняется в течение 14 часов. В продуктах реакции преобладает бензол, выход которого составляет 15,2-15,9%. Установлено, при переработке попутного нефтяного газа индукционный период отсутствует. Процесс осуществляется при температурах более низких, чем для метана и природного газа. Существенно меняется состав образующихся соединений и длительность стабильной работы катализатора. Например, при температуре 500°C стабильная конверсия попутного газа сохраняется в течение 3-х часов и равна 29,8%. В катализате обнаружены бензол (21,4%), толуол (33,4%), этилбензол (18,4%), ксилолы (8,1%), C_{8+} - углеводороды (2,5%), 16,1% Σ нафталин + фенантрэн (16,1%).

Введение

Эффективная переработка легкого углеводородного сырья остается одной из важных проблем в нефтехимии. Каталитическая переработка природного и попутного нефтяного газов, содержащих значительные количества метана, в практически важные продукты является одним из путей, направленных на эффективное их использование. Ароматизация алканов преследует двойную цель: получение высокооктановых компонентов жидкого топлива и отдельных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза. Ароматические углеводороды, в особенности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности. В настоящее время ароматические соединения наиболее часто получают по разнообразным методам из исходных материалов на основе сырой нефти, включая каталитический реформинг и каталитический крекинг. Однако по мере того, как мировые поставки исходных материалов на основе сырой нефти уменьшаются, возрастает потребность найти альтернативные источники ароматических углеводородов, такие как метан, природный и попутный нефтяной газы [1-5].

Осуществить химическое превращение компонентов природного и попутного газов в ароматические соединения в одну стадию невозможно без применения высокоактивных бифункциональных катализаторов. Основным компонентом таких катализаторов является цеолит семейства пентасил, содержащий некоторое количество промотирующих добавок, обладающих повышенной дегидрирующей способностью [6-8].

Поэтому изучение процессов превращения газообразных углеводородов в присутствии различных типов катализаторов необходимо для создания наиболее эффективных каталитических систем и разработки технологий на их основе по переработке природного и попутного газов.

В данной работе представлены результаты исследования процесса неокислительной конверсии метана, природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе.

Методы исследования. Катализаторы готовили методом пропитки $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ композиции водным раствором азотнокислых солей молибдена и цинка с последующей сушкой и прокаливанием при 550°C в течение 5 ч.

Процесс неокислительной конверсии метана, природного и попутного газа проводили в установке проточного типа при варьировании температуры в пределах 450 – 800°C и атмосферном давлении, объемная скорость подачи сырья 200ч⁻¹, соотношение метан : аргон = 1 : 1; природный газ : аргон = 1:1, попутный нефтяной газ: метан + 1:1. Состав природного газа: метан- 88,4%, этан -8,5%, пропан + пропилен -2,6%, изобутан + бутан – остальное. Состав попутного нефтяного газа: метан – 10,2%, этан – 10,2%, пропан – 30,6%, пропилен – 9,3%, изобутан – 17,6%, бутан –19,5%, изобутен + бутен – остальное, сероводород – 1,494 мг/м³, карбонилсульфид.– 0,295 мг/м³, метантиол – 0,094 мг/м³.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8 (колонка 350·0,5 см, заполненная фторированным оксидом алюминия фирмы SUPELCO США), хроматографах Хромос ГХ-1000 с капиллярной колонкой и «Хроматэк-Кристалл».

Результаты и обсуждение. При исследовании процесса неокислительной конверсии метана выявлено, что при температурах < 700°C катализатор $\text{Mo-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ неактивен. При повышении температуры $\geq 700^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение степени превращения метана и образование ароматических соединений. Необходимо отметить, что в условиях неокислительной конверсии метана на Mo - содержащих катализаторах в интервале 700-800°C имеет место

определенный индукционный период, в течение которого происходит поглощение значительного количества CH_4 . Однако наблюдается образование только небольших количеств водорода и CO , а на поверхности катализатора образуются углеродсодержащие структуры различного строения. И лишь спустя некоторое время появляются ароматические соединения. Длительность индукционного периода в зависимости от природы компонентов катализатора и условий проведения опыта колеблется от 0,5 до нескольких часов. При температуре опыта, равной 700°C , индукционный период длится около 5,0 часов, при этом конверсия метана снижается от 25,2 до 19,2% CH_4 . По окончании индукционного периода в продуктах реакции появляется бензол (2,5%). Спустя 2 часа конверсия метана понижается до 16,2% и не меняется в течение последующих 35 часов. Выход бензола в этих условиях колеблется в пределах 16,0 - 17,2%. Повышение температуры опыта до $750 - 800^\circ\text{C}$ сокращает длительность индукционного периода работы катализатора до 2,0 и 1,0 ч соответственно. При 750°C процесс быстро выходит на стационарный режим. Стабильные конверсия CH_4 (16,9-14,4%) и выход бензола (15,7-17,7%) сохраняются 11 часов. Затем выход бензола понижается до 13,8%. При 800°C по окончании индукционного периода стационарная работа катализатора длится ≈ 8 часов: конверсия метана колеблется в интервале 14,0- 13,5%, выход бензола – 18,4- 20,9 %. Затем конверсия метана падает до 7,6%, выход бензола – до 13,5%.

Состав газовой смеси оказывает значительное влияние на протекание процесса неокислительной конверсии $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - углеводородов в ароматические соединения [6, 9, 10]. С целью выявления влияния состава углеводородной смеси на процесс ароматизации нами изучен процесс неокислительной конверсии природного газа и попутного нефтяного газа на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе. При исследовании неокислительной конверсии природного газа (метан – 88,4%, этан – 8,5%, пропан + пропилен – 2,6%, изобутан + бутан – остальное) в ароматические углеводороды на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ установлено, что при температуре 700°C также имеет место длительный (≈ 4 ч) индукционный период. Заметные количества бензола (3,4%) появляются спустя 4 часа от начала опыта при конверсии природного газа, равной 22,7%. Со временем конверсия природного газа монотонно снижается и через 15 часов составляет 13,9%. В этих условиях количество образующегося бензола возрастает через 3 часа от следовых количеств до 19,7- 20,2 % и не меняется в течение 5 часов. Затем выход C_6H_6 уменьшается до 17,9% при конверсии природного газа = 13,9%. При 750°C бензол (3,0%) появляется через 60 мин от начала реакции (конверсия метана = 25,4%). Через 3 ч конверсия природного газа снижается до 19,3-19,8% и не меняется в течение 14 часов. В продуктах реакции преобладает бензол, выход которого составляет 15,2-15,9%. При температуре опыта до 800°C длительность индукционного периода не превышает 0,5ч, конверсия природного газа равна 35,5%, выход бензола 6,3%. Далее конверсия начинает снижаться и через 5 часов ее величина равна 15,5%. Одновременно выход бензола растет до 15,2%. В течение последующих 5 часов процесс остается стабильным. Но затем количество образующегося бензола падает до 9,9%, однако конверсия природного газа остается постоянной. Следует отметить, что при неокислительной конверсии природного газа на $\text{Mo-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе в интервале $700-800^\circ\text{C}$, наряду с бензолом, образуются небольшие количества толуола (0,5-1,5%), ксилола ($< 0,5\%$) и водород.

Исследовано превращение попутного нефтяного газа (метан – 10,2%, этан – 10,2%, пропан – 30,6%, пропилен – 9,3%, изобутан – 17,6%, бутан – 19,5%, изобутен + бутен – остальное, сероводород – $1,494 \text{ мг/м}^3$, карбонилсульфид – $0,295 \text{ мг/м}^3$, метантиол – $0,094 \text{ мг/м}^3$) на $\text{Mo-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ - катализаторе в условиях неокислительной конверсии. Установлено, что при переработке попутного нефтяного газа (ПНГ) индукционный период практически отсутствует. Процесс осуществляется при температурах более низких, чем в случае метана и природного газа (Таблица 1). Существенно меняется состав образующихся соединений и длительность стабильной работы катализатора. Из данных, представленных в таблице 1, видно, что уже при 450°C конверсия ПНГ составляет 25,6%. В продуктах реакции обнаружены бензол (11,6%), толуол (30,4%), этилбензол (32,3%), ксилолы (сл), C_{8+} - углеводороды (7,4%), нафталин (14,2%) и фенантрен (4,1%).

При увеличении температуры опыта конверсия ПНГ растет и в интервале $550- 750^\circ\text{C}$ достигает 100%. В этих условиях количество образующегося толуола растет до 74,8%. Содержание бензола и нафталина меняется экстремально: максимальное количество бензола –

30,0% – обнаружено при 600⁰С, нафталина – 45,7% – при 650⁰С. Выход этилбензола, ксилолов и С₈₊-углеводородов снижается соответственно от 32,3, 7,4 и 4,1% до следовых количеств в интервале 450-750⁰С

Таблица 1 - Влияние температуры на процесс превращения попутного нефтяного газа (ПНГ) на катализаторе Mo-Zn/Al₂O₃ +ZSM

Продукты	Состав исходного газа	Температура процесса, ⁰ С						
		450	500	550	600	650	700	750
		Состав газовой фазы, %						
Метан	10,2	11,0	15,1	22,4	38,3	34,1	56,6	65,8
Этан	10,2	17,3	19,3	13,6	1,2	0,5	1,1	1,2
Этилен		3,3			-			
Пропан	30,6	40,0	36,5	-	-	-	-	-
Пропилен	9,3	2,7	2,8	-	-	-	-	-
Изобутан	17,8	0,5	0,7-	-	-	-	-	-
Бутан	19,5	4,0		-	-	-	-	-
С ₄ -олефины	2,4	1,1		-	-	-	-	-
Бензол	-	12,9	20,6	58,9	59,3	64,7	42,3	32,1
Толуол	-	7,2	4,8	4,5	1,2	0,7	-	сл
		Количество серосодержащих соединений, мг/м ³						
Сероводород	1,494	1,326		0,424				
Карбонил-сульфид	0,295	0,074		-				
Метантиол	0,094			-				
		Состав жидкой фазы, %						
Бензол		11,6	21,4	25,3	30,0	0,8	0,2	сл
Толуол		30,4	33,4	35,5	38,5	53,5	64,8	74,8
Этилбензол		32,3	18,4	4,6	0,2	сл	сл	сл
Ксилолы		сл	8,1	5,0	сл	сл	сл	сл
С ₈₊ -углев.		7,4	2,5	0,3	сл	сл	сл	сл
Нафталин		14,2	16,1	26,6	31,5	45,7	35,0	25,2
Фенантрен		4,1	3,6	сл	сл	сл	сл	сл
		Конверсия, %						
		25,6	39,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примечание: объемная скорость подачи сырья 200ч⁻¹

Следует отметить, что в исходном попутном нефтяном газе присутствуют сероводород – 1,494 мг/м³, карбонилсульфид – 0,295 мг/м³, метантиол – 0,094 мг/м³. При проведении неокислительной конверсии НПГ количество серосодержащих соединений существенно понижается. Например, при 450⁰С содержание сероводорода уменьшается до 1,326 мг/м³, карбонилсульфида – до 0,074 мг/м³, метантиол не обнаружен. При 550⁰С остаточное количество сероводорода составляет 0,424 мг/м³, остальные серосодержащие соединения отсутствуют.

Исследования структуры и состояния активных центров Мо-содержащих катализаторов, ранее проведенных нами [11-13] и авторами [14, 15,16] показывают, что на поверхности моно- и биметаллических Мо-содержащих катализаторов преобладает молибден в окисленном состоянии MoO_2 , MoO_3 , $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ и $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$, MoSi_2 , Mo_5Si_4 , Mo_3Si , $\text{Al}_{0,3}\text{MoO}_3$, присутствие последних указывает на внедрение молибдена в кристаллическую структуру цеолита. Второй металл также находится в окисленном состоянии. Методом ТПД показано, что аммиак на моно- и биметаллических молибденсодержащих катализаторах адсорбируется в трех формах с $t_{\text{max}} = 160-195, 200-370$ и $450-460^\circ\text{C}$. Согласно [17] роль металла - промотора, по-видимому, связана со следующими функциями: во-первых, он регулирует степень восстановления MoO_3 по реакции: $\text{M}^{\text{II}} + \text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{M}^{\text{III}} + \text{Mo}^{5+}$ и тем самым препятствует образованию малоактивной фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, во-вторых, он снижает скорость образования кокса за счет своей повышенной гидрирующей способности. В состав кислотных центров катализатора могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне, что согласуется с работами [18, 19]. Функционирование различных типов центров в каталитических процессах часто рассматривают как независимое, не принимая во внимание возможность совместного их воздействия на молекулу реагента. Однако можно предположить, что именно одновременное их присутствие обеспечивает полифункциональность каталитической системы.

В соответствии с широко распространенной точкой зрения, индукционный период может соответствовать восстановлению MoO_x - структур адсорбирующимся метаном (или C_2+ -углеводородами) в Mo_2C и/или MoO_xC_y , т.е. в частицы, которые впоследствии станут активными центрами для ароматизации [4, 6, 16, 20, 20]. Метан, характеризуется более высокой устойчивостью и химической инертностью по сравнению с C_2 - C_4 - компонентами природного и попутного газов, что и приводит к существенному увеличению длительности индукционного периода. Во время индукционного периода под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции C_1 - C_4 - углеводородов на активных центрах катализатора имеет место диссоциация их молекул с образованием углерода и C_xH_y – фрагментов [22]. Причем, углерод на поверхности молибденсодержащих катализаторов существует в нескольких формах, одни из которых блокируют кислотные центры в каналах цеолита, другие – восстанавливают кластеры металлов активной фазы и в основном локализуются на внешней поверхности цеолита. Образование С-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции CH_4 – молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений. Было показано, что кластеры внутри каналов обуславливают стабильную работу молибденсодержащих катализаторов: стадии превращения промежуточных продуктов в ароматические идут на брэнстедовских кислотных центрах цеолита или внутри каналов, или на его внешней поверхности [23, 24].

Заключение

Таким образом, исследования процесса неокислительной конверсии метана, природного и попутного нефтяного газов в ароматические соединения на $\text{Mo-Zn} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$ -катализаторе показали, что состав исходного сырья оказывает значительное влияние на протекание процесса и состав образующихся соединений. Для неокислительной конверсии метана и природного газа характерен индукционный период, в течение которого поглощаются значительные количества углеводородов и происходит выделение небольших количеств водорода и CO . При переработке попутного нефтяного газа индукционный период не наблюдается. При неокислительной неокислительной конверсии метана и природного газов образуется преимущественно бензол. Более сложен состав продуктов при ароматизации попутного газа: в катализате обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, C_{8+} - углеводороды, нафталин и фенантрен.

Биметаллическая цеолитсодержащая система $\text{Mo-Zn-Al}_2\text{O}_3$ -ZSM обладает полифункциональными свойствами, так как на активных центрах, содержащих частицы Мо, происходит активация молекул углеводородов, преимущественно метана, на М-содержащих активных центрах – дегидрирование присутствующих в природном и попутном нефтяном газах предельных углеводо-

родов C_2 – C_4 , а также образующихся промежуточных продуктов, на кислотных центрах самого цеолита – олигомеризация и дегидроциклизация интермедиатов с образованием ароматических соединений. Вероятно, такое сочетание свойств высококремне-земного цеолита и вводимых в него металлов приводит к получению наиболее эффективного катализатора [7, 11, 17, 20, 22].

Работа выполнена в рамках научного гранта МОН РК «Новая технология получения олефиновых и ароматических углеводородов из серосодержащих попутного и сжиженного нефтяного газов» (№ 0218 ГФИ)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 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.
- [2] Ечевский Г. Получение ароматических углеводородов из ПНГ и других легких фракций. //Нефтегаз. технол. - 2012, -№ 4, -С. 92-96.
- [3] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // Catalysis Today. - 2000. - V. 63. - P. 165–174
- [4] Tushar V., Choudhary T. V., Aksoylu E. Nonoxidative activation of methane // Catalysis reviews. - 2003. - V. 45, -№ 1. - P. 151–203.
- [5] Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Журн. Росс. хим. общества им.Д.И.Менделеева. – 2005. – Т. ЛП, -№ 4. – С. 15–21.
- [6] 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, -№ 6. – P. 567-585.
- [7] Восмери́ков Л. Н., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // Химическая технология – 2007.-Т. 8. -№ 12. – С.554-558
- [8] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - №5. - С. 33-36.
- [9] Anunziata O.A., Eimer G. A., Pierella L. B. Catalytic conversion of natural gas with added ethane and LP over ZnP-ZSM-11 // Applied Catalysis A: General 190/- 2000 -P.169-176
- [10] Лапидус А.Л. Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. Ароматизация этана на Ga-Pt-цеолитах семейства пентасила // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 2. – С. 83–86.
- [11] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Комапко Л.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на монометаллических молибденсодержащих катализаторах // Известия НАН РК. Серия химия и технология. – 2013. - № 6. – С. 40-45.
- [12] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Шаповалов А.А. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Mo/Al₂O₃ и Mo-Co/Al₂O₃ катализаторах, промотированных цеолитом ZSM // Известия НАН РК. Серия химия и технология. – 2013. - № 6. – С. 46-51
- [13] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И. Catalytic and physicochemical properties of monometallic molybdenum catalysts of methane non-oxidative conversion // European Applied Sciences. – 2014. - №10. – P.116-120
- [14] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolzin S.G. Structure of Mo₂C_x and Mo₄C_x molybdenum carbide nanoparticles and their anchoring site on ZSM-5 zeolite // J. Phys. Chem. -2014. -No 118. -P. 4670-4679
- [15] Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSMo: Structure of molybdenum species in working catalysts // J. Phys. Chem. B. - 2001. -V. 105. - № 2. -P. 506-513.
- [16] Шеган Л., Линшенг В., Рюнтиро О., Масару И. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе Mo/HZSM-5 в присутствии добавок CO/CO₂ // Кинетика и катализ. - 2000. - Т. 41, № 1. - С.148-160
- [17] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Коробицына Л.Л., Ечевский Г.В., Козлов В.В., Барбашин Я.Е., Журавков С.П. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Ni–Mo/ZSM-5 катализаторах // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50, -№ 5. - С. 755-763.,
- [18] Паукпигис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно основном катализе. - Новосибирск: Наука, 1992. – 225 с.
- [19] Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. - Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с
- [20] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts // J. Catal. – 2000. – V. 194. – P. 105–114
- [21] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // Catal. Lett. – 1999. –V. 57. – P. 95–102.
- [22] Туктин Б. Т., Шаповалова Л.Б. Механизм неокислительной конверсии метана на молибденсодержащих катализаторах (обзор) // Известия НАН РК. Серия химия и технология. -2015. -№ 6. -С.40-50
- [23] Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts //Catal. Lett. – 1998. – 52. – P. 31-36].
- [24] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Арбузова Н.В., Журавков С.П. Исследование конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторах Ag–Mo/ZSM-5 // Кинетика и катализ. - 2011. - Т. 52, № 3. - С. 438-444.

REFERENCES

- [1]. Meged A.A., Adzhiev A.Y., Korsakov S.N., Sevostyanova S.F. *Oil, gas and business*, **2003**, 3, 5-57 (in Russ.)
- [2]. Echevsky G. .. *Oil & Gas. tehnol.*, **2012**, 4, 92-96. (in Russ..)
- [3] Lunsford J. H. *Catalysis Today*, **2000**, 63, 165-174 (in Eng.)
- [4] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. *Catalysis reviews*, **2003**, 45, 1, P. 151-203. (in Eng.)
- [5]. Dergachov A.A., Lapidus A.L. *Journal. Ross. Chem. Mendeleev society*, **2005**, LII, 4, 15-21. (in Russ)
- [6] Mamonov N.A., Fadeev E.V., Grigoriev D., Mikhailov M.N., Kustov L.M. *Uspehi himii*, **2013**, 82, 6, 67-585. (in Russ.)
- [7] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Echevsky G.V. *Chemical technology*, **2007**, 12., 554-558 (in Russ.)
- [8] Akhmetov A.F., Karatun O.N. *Chemistry and technology of fuels and oils*, **2001**, 5, 33-36 (in Russ.).
- [9] Anunziata O.A., Eimer G. A., Pierella L. B. *Applied Catalysis A: General*, **190/2000**, 169-176 (in Eng.)
- [10]. Lapidus A.L., Dergachov A.A., Kostin V.A., Silakova A.A. *Neftehimia*, **2008**, 48, 2, 83-86. (in Russ.)
- [11] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Komashko L.V. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology*, **2013**, 6, 40-45. (in Russ.)
- [12] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Shapovalov A.A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology*, **2013**, 6, 46-51 (in Russ.)
- [13] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I. *European Applied Sciences*, **2014**, 10, 116-120 (in Russ.)
- [14] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolozin S.G. *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118, 4670-4679 (in Eng.)
- [15] Ding W., Li S. .. Meitzner D., Iglesia E. *J. Phys. Chem. B.* - **2001**. V. 105. - № 2. -P. 506-513 (in Eng.)
- [16] Shetian L., Linsheng B., Ryuntiro O., Masaru A. *Kinetics and Catalysis*, **2000**, 41, 1, 148-160 (in Eng.)
- [17] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L.L., Echevsky G.V., Kozlov V.V., Barbashin J.E., Zhuravkov S.P. *Kinetics and Catalysis*, **2009**, 50, 5, 755-763 (in Russ.)
- [18] Paukshtis E.A. Infrared spektraskopiya in heterogeneous acid-base catalysis. - Novosibirsk: *Nauka*, **1992**, 225 p. (in Russ.)
- [19] Jone K.G. Multifunctional Catalysis on tseolite, Novosibirsk: *Nauka*, **1982**, 272 p (in Russ.)
- [20] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. *J. Catal.*, **2000**, 194, 105-114 (in Eng.)
- [21] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *Catal. Lett.*, **1999**, 57, 95-102 (in Eng.)
- [22] Tukhtin B.T., Shapovalova L.B. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. A series of chemistry and technology*. **2015**. 6, 40-50
- [23]. Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. *Catal. Lett.*, **1998**, 52, 31-36 (in Eng.).
- [24] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L.L., Kozlov V.V., Arbuзова N.V., Zhuravkov S.P. *Kinetics and Catalysis*, **2011**, 52, 3, 438-444. (in Russ.)

**БИМЕТАЛДЫ Mo-Zn/ Al₂O₃+ZSM КАТАЛИЗАТОРЫНДА C₁-C₂ КӨМІРСУТЕКТЕРІНІҢ
ТОТЫҚТАНДЫРМАЙТЫН КОНВЕРСИЯСЫ**

Б.Т. Туктин, Л.Б. Шаповалова, А.Ж. Кубашева, Р.И. Егизбаева

Д.В. Сокольский ағындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

Түйін сөздер: тотықтырмайтын конверсиясы, метан, табиғи газ, ілеспе газ, ароматты көмірсутектер.

Аннотация. Mo-Zn/Al₂O₃+ZSM катализаторында метан, табиғи газ бен ілеспе газдардан ароматты көмірсутектерге тотықтырмайтын конверсия процесінің зерттеулері жүргізілді. Газ қоспасының құрамы C₁-C₂ көмірсутектерінің тотықтырмайтын конверсия процесіне әсері байқалды. Mo-Zn/Al₂O₃+ZSM катализаторында метан мен табиғи газдың (ТГ) тотықтырмайтын конверсиясы 700-800°C аралығында жүреді. Бензолдың үлесі басымырақ болады. Процестің белгілі бір индукциялық кезеңі бар, сол мерзімде метанның біраз мөлшері жұтылады, алайда сутегі мен СО-нің аздаған мөлшері ғана байқалады. Индукциялық кезеңі процесің жүру жағдайына байланысты 0,5-тен бірнеше сағатқа дейін созылады. Индукциялық кезеңнің аяқталуымен катализатор стационарлы жұмыс режиміне шығады. Мысалы метанның тотықтырмайтын конверсиясында 750°C-та стационарлы режимге жылдам шығады. Метанның тұрақты конверсиясы (16,9-14,4%) және бензолдың шығымы (15,7-17,7%) 11 сағаттан астам уақыт сақталады. Осы жағдайда табиғи газдың тұрақты конверсиясы 19,3-19,8%-ды құрайды және 14 сағат көлемінде өзгермейді. Реакция өнімдері құрамында басым көпшілігі бензол болып, шығымы 15,2-15,9%-ды қамтиды. Ілеспе газды өндегенде индукциялық кезең жоқ екені анықталды. Процесс метан мен табиғи газ процесітерін температурасынан әлдеқайда төменде жүреді. Түзілетін қосылыстың құрамы мен катализатордың тұрақты жұмысы айтарлықтай өзгереді. Мысалы 500 °C температурасында ілеспе газдың тұрақты конверсиясы 3 сағат шамасында сақталады және 29,8%-ға тең болды. Катализатта бензол (21,4%), толуол (33,4%), этилбензол (18,4%), ксилол (8,1%), C₈₊-көмірсутектер (2,5%), 16,1% Σ нафталин+фенантрен (16,1%) анықталды.

Поступила 02.07.2016 г.