

УДК 66.095.217:665.725

*Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Н. Ф. ТОКТАБАЕВА, Р. С. СМАГУЛОВ,  
А. Ж. КУБАШЕВА, Б. ТУКТИН, И. С. ЧАНЫШЕВА*

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Рассмотрено влияние содержания цеолита и промотирующих добавок на активность катализатора в процессе превращения реального пропан – бутанового сырья. Показано, что наиболее активным в реакции переработки  $C_3-C_4$ -алканов является катализатор группы Р, выход ароматических углеводородов составляет 52 % мас в относительно мягких условиях.

Известно, что катализаторы на основе цеолитов HZSM являются перспективными для процесса дегидроциклизации низкомолекулярных парафинов. Каталитическая активность водородных форм цеолитов обусловлена молекулярно-ситовыми и кислотными свойствами. Модификация цеолита металлами, усиливающими их дегидрирующую способность (Cd, Ga, Pt и др.) приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов [1]. При комплексном изучении каталитических и физических свойств различных цеолитных систем показано, что промотирующее действие добавок обусловлено формированием новых сильных электронно – акцепторных центров, ответственных за ускорение дегидрирования н – алканов – одной из основных стадий процесса дегидроциклизации [1–2].

Повышенный интерес к разработке способов более рационального использования легкого углеводородного сырья привел к созданию катализаторов производства ароматических углеводородов [3,4]. Дальнейшему поиску и разработке более эффективных и дешевых катализаторов превращения низкомолекулярных н-алканов в ароматические углеводороды посвящена данная работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конверсию реальной пропан – бутановой смеси изучали в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при 0,1 МПа. Объемная скорость подачи сырья варьировалась от 100 до 600 ч<sup>-1</sup>, температура реакции изменялась в интервале 500 – 650°C. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом.

Для проведения исследований были синтезированы катализаторы при варьировании содер-

жания цеолита HZSM и концентрации промотирующей добавки. Сведения об удельной поверхности и пористости синтезированных катализаторов представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 следует, что промотирование

Таблица 1. Удельная поверхность и пористость цеолитсодержащих катализаторов группы Р

Катализатор	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
50 % HZSM – 50 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	321,1	0,33
P – 2	295,1	0,27
P – 3	269,5	0,28
P – 4	246,9	0,24

цеолита, нанесенного на оксид алюминия (50 %), приводит к снижению поверхности и пористости от 321,1 до 246,9 м<sup>2</sup>/г и от 0,33 до 0,24 см<sup>3</sup>/г соответственно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 2 представлены результаты процесса превращения реальной пропан – бутановой смеси в зависимости от температуры и состава катализатора. На исходном цеолитсодержащем катализаторе (50 % HZSM-50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 600°C (Р = 0,1 МПа) степень конверсии пропан-бутановой фракции составляет 33 %, а выход ароматических углеводородов (АУ) не превышает 7,7 %. В продуктах реакции обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, углеводороды  $C_{9+}$ . В таблице 2 рассмотрены степень конверсии сырья и состав образующихся продуктов на катализаторах группы Р. Степень конверсии на катализаторе Р-2 зависит от температуры: при переходе от 500 до 650°C глубина превращения  $C_3-C_4$ -алканов увеличивается от 22 до 88 % мас. Выход ароматических углеводородов в этих условиях возрастает от 10 до 25 %, наряду с этим

Таблица 2. Влияние температуры на превращение  $C_3$ - $C_4$ -алканов на промотированных цеолитных катализаторах при  $V=270$  ч<sup>-1</sup>,  $P=0,1$  МПа

$T_{\text{оп.}}, ^\circ\text{C}$	Выход АУ, % мас	Конверсия сырья, % мас	Состав жидкого катализата, % мас					$C_9^+$
			Бензол	Толуол	Этил-бензол	Ксиол		
HZSM + $\text{Al}_2\text{O}_3$								
600	7,7	33	16	29	33	10		9
Катализатор -P-2								
500	10	22	7	34	38	10		10
550	13	35	11	45	29	7		8
600	20	57	21	45	21	6		7
650	25	88	27	43	13	3		14
Катализатор P-3								
500	19,8	23	10	35	35	10		10
550	25	46	11	37	37	11		4
600	36,7	58	19	39	28	8		6
650	46,1	56	17	41	28	11		3
Катализатор P-4								
500	16,2	16	4	24	42	12		18
550	25	19	4	35	43	9		9
600	34	62	13	47	28	6		6
650	40	74	25	43	20	50		7

наблюдается образование метана, этана, олефинов и водорода. С повышением концентрации модифицирующей добавки степень конверсии исходного сырья снижается, в основном, за счет уменьшения доли процесса глубокого крекинга до  $C_1$ - $C_2$ -алканов и  $H_2$ . На катализаторе P-3 с ростом температуры от 500 до 650°C наблюдается увеличение выхода АУ от 19,8 до 46,1 %, а степень конверсии колеблется в пределах 23-58 %. В продуктах реакции преобладают толуол и этилбензол, тогда как степень образования других АУ значительно меньше (табл.2). На катализаторе P-4 при одинаковых условиях степень конверсии колеблется в пределах 16-74 %, а суммарный выход АУ увеличивается от 16,2 до 40 %. В продуктах реакции преимущественно обнаружены толуол и этилбензол. Исключением является состав катализата, полученный при 650°C, где увеличивается доля ксиолов до 50 %. На исследованных катализаторах в газообразных продуктах реакции, кроме не прореагировавшего сырья, обнаружены легкие олефины  $C_2$ - $C_4$ , а также метан, этан, водород.

Сравнение данных таблиц 1 и 2 показывает, что снижение поверхности и пористости катализаторов при переходе от цеолита к модифицированным системам группы Р оказывает положительное действие на их активность и селектив-

ность. Из изложенного однозначно следует вывод о том, что определяющим фактором повышения активности катализатора является его химический состав, который достигается путем введения промотирующей добавки.

С целью выяснения природы активных центров на поверхности катализаторов и влияния промотирующей добавки проведено ИК – спектроскопическое исследование с применением тестовой молекулы аммиака. Спектры представлены на рисунке 1.

Как известно, критерием присутствия на поверхности катализатора бренстедовских кислотных центров – БКЦ является образование ионов аммония –  $\text{NH}_4^+$ , а льюисовских кислотных центров – ЛКЦ – координированной молекулы аммиака ( $\text{NH}_3$ ) [5].

На спектре молекулы аммиака, адсорбированного на поверхности 50 % HZSM – 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора, при комнатной температуре в области деформационных колебаний фиксируются полосы поглощения при 1450, 1500, 1600 и 1700  $\text{cm}^{-1}$  (Рис.1 а, спектр 1). В области высоких частот фиксируются п.п. при 3200 и 3320  $\text{cm}^{-1}$ . Исходя из литературных данных, можно провести следующую интерпретацию спектров. Согласно [5-7], п.п. в области 1400 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  относятся к компонентам антисимметричного колебания,

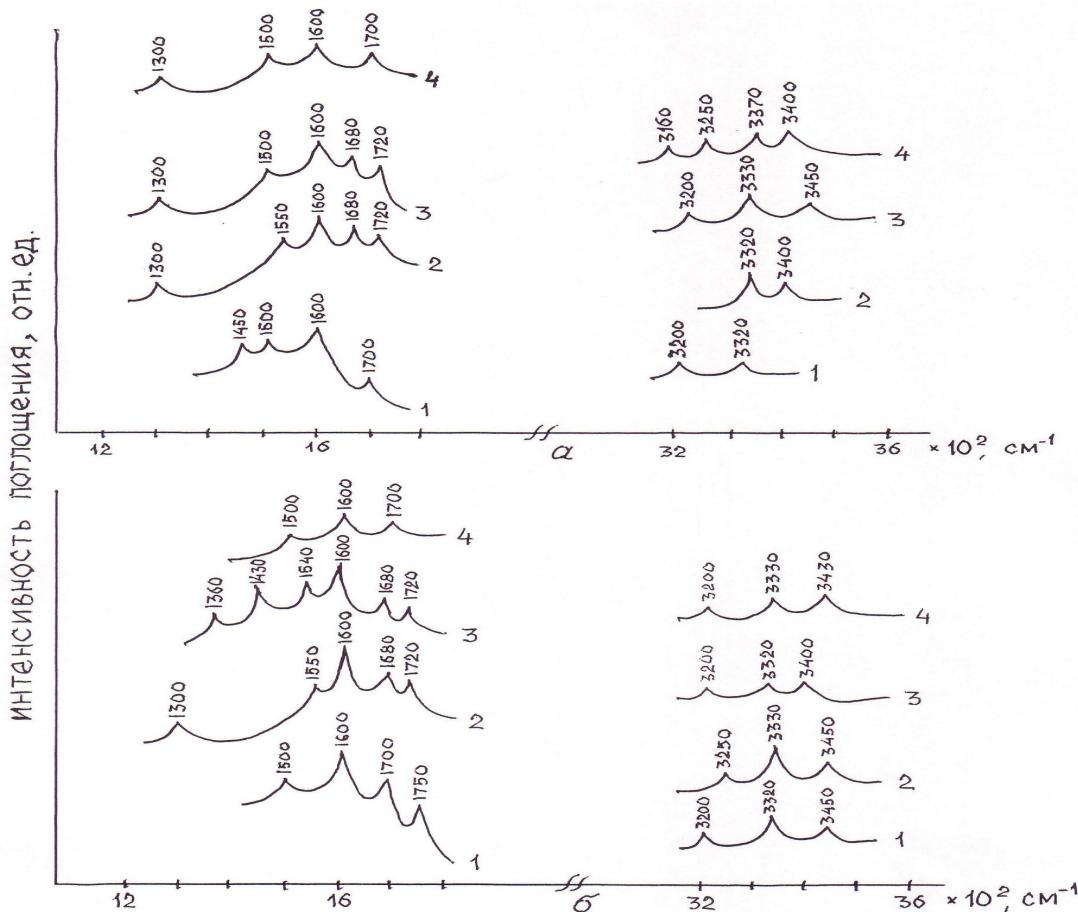


Рис. 1. ИК-спектры молекулы аммиака, адсорбированного на цеолитсодержащих катализаторах.  
1 – 50 % HZSM – 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – катализатор P-2; 3 – катализатор P-3; 4 – катализатор P-4;  
а – комнатная температура (0,5 ч); б – при  $T=300^\circ\text{C}$  (0,5 ч)

а.п. при  $1690 \text{ см}^{-1}$  к компонентам симметричного колебания иона аммония. БКЦ характеризуются появлением в ИК-спектре п.п. при 1450, 1500, 1700 и  $3200 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые п.п. при 1600 и  $3320 \text{ см}^{-1}$  относятся к координационно-связанной молекуле аммиака с центром Льюиса [5]. После вакуумирования полная десорбция аммиака не происходит, с малым смещением присутствуют п.п. при 1430, 1580 и  $3200 \text{ см}^{-1}$ .

При адсорбции молекулы аммиака при  $300^\circ\text{C}$  на поверхности 50 % HZSM – 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора проявляются более интенсивные п.п. при 1500, 1600, 1700, 1750 и высокочастотные –  $3200$ ,  $3320$  и  $3450 \text{ см}^{-1}$ . После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1450, 1600 и  $3250 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре катализатора P-2, снятого при комнатной температуре, в области низких частот наблюдается п.п. при 1300, 1550, 1600, 1680 и  $1720 \text{ см}^{-1}$  и в области высоких частот –  $3320$ ,  $3400 \text{ см}^{-1}$  (Рис.1а, спектр 2). Согласно [8,9], ЛКЦ

идентифицируются по деформационным колебаниям координированной молекулы аммиака на ионах  $\text{Al}^{3+}$  в области  $1250$  –  $1300 \text{ см}^{-1}$ . Исходя из этого, п.п. при 1300, 1600, 3320 и  $3400 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к ЛКЦ. Поверхностное взаимодействие молекулы аммиака с БКЦ характеризуется п.п. при 1550, 1680 и  $1720 \text{ см}^{-1}$ . При сопоставлении ИК-спектров адсорбции аммиака на исходном 50 % HZSM – 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и промотированном P-2 системах можно отметить, что при введении промотора в катализатор наблюдается смещение частоты  $\text{NH}_4^+$  в высокочастотную область: п.п. при  $1500 \text{ см}^{-1}$  смещается до  $1550 \text{ см}^{-1}$  и п.п. при  $1700 \text{ см}^{-1}$  – до  $1680$  и  $1720 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на снижение протонодонорной способности кислотных центров в промотированном катализаторе. Следует отметить, что в ИК-спектре промотированного катализатора отсутствует п.п. при  $1450 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует прочносвязанному иону аммиака с БКЦ. При вакуум-

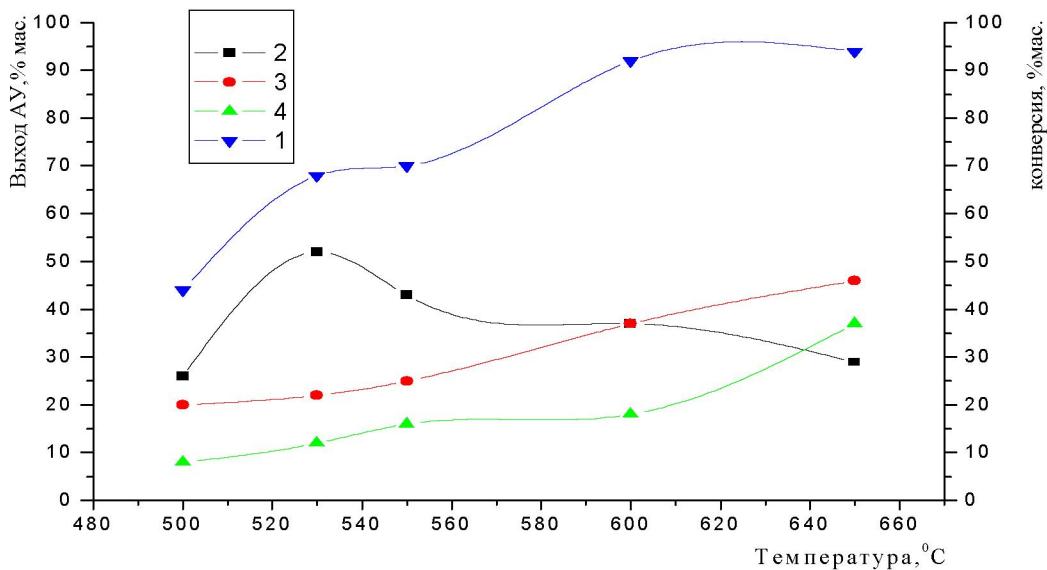


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию(1)  $C_3-C_4$ -алканов на катализаторе 30 % HZSM и выход АУ при варьировании содержания цеолита в катализаторе: 2 – 30 % HZSM, 3 – 50 % HZSM, 4 – 80 % HZSM

мировании образца полная десорбция аммиака не происходит: сохраняются п.п. при 1300 и 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

При адсорбции аммиака на Р-2 в условиях повышенной температуры ( $300^\circ\text{C}$ ) обнаружены вышеупомянутые полосы поглощения и появляется п.п. при 3250  $\text{cm}^{-1}$ . После вакуумирования образца присутствуют п.п. при 1300 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 1, б).

Адсорбция аммиака на поверхности Р-3 катализатора при комнатной температуре вызывает появление интенсивных п.п. при 1300, 1500, 1600, 1680, 1720  $\text{cm}^{-1}$ , а в области высоких частот – п.п. при 3200, 3330 и 3450  $\text{cm}^{-1}$  (спектр 3). Вакуумирование образца приводит к исчезновению всех полос, кроме п.п. при 1460, 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

При адсорбции аммиака при  $300^\circ\text{C}$  на Р-3 катализаторе наблюдается появление п.п. при 1360, 1430, 1540, 1600, 1680, 1720, 3200, 3320 и 3400  $\text{cm}^{-1}$ . После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1430, 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

На спектре аммиака, адсорбированного на Р-4 катализаторе, присутствуют п.п. с максимумами при 1300, 1500, 1600, 1700, 3160, 3250, 3370 и 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Следует отметить, что наблюдается смещение частоты п.п. при 3200  $\text{cm}^{-1}$  (до 3250  $\text{cm}^{-1}$ ) и 3330  $\text{cm}^{-1}$  (до 3370  $\text{cm}^{-1}$ ) в высокочастотную область. Также в спектре появляется новая п.п. при 3160  $\text{cm}^{-1}$ , которая может быть обусловлена образованием адсорбированного иона аммония (БКЦ). После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1500, 1600 и 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Адсорбция аммиака при  $300^\circ\text{C}$  на Р-4 катализаторе вызывает появление п.п. при 1500, 1600, 1700, 3200, 3330 и 3430  $\text{cm}^{-1}$ . При вакуумировании образца сохраняются п.п. при 1500, 1600 и 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Таким образом, на поверхности исследованных катализаторов присутствуют кислотные центры различной природы: протонодонорные (БКЦ) и электронноакцепторные (ЛКЦ). Соотношение количества этих центров меняется в зависимости от состава катализатора. На поверхности непромотированного катализатора присутствуют БКЦ в преобладающем количестве по сравнению с ЛКЦ. На промотированных катализаторах, количество БКЦ существенно снижается и прослеживается тенденция к уменьшению их силы. В этих условиях наблюдается увеличение количества ЛКЦ. Таким образом, ЛКЦ начинают превалировать на поверхности катализаторов группы Р.

Экспериментальные данные показывают, что увеличение каталитической активности при переходе от непромотированного катализатора к промотированному объясняется ослаблением бренстедовской кислотности и увеличением льюисовой кислотности [10].

В работе также синтезированы цеолитсодержащие системы с различным количеством HZSM в матрице (30,50,80 %). Обнаружено, что содержание цеолита в матрице влияет на активность и селективность катализатора. На рисун-

ке 2 показано влияние количества цеолита в катализаторе Р-3 на конверсию  $C_3$ - $C_4$ -алканов и выход ароматических углеводородов.

При содержании 30 % цеолита в катализаторе конверсия сырья возрастает от 67 до 95 % с ростом температуры от 550 до 650°C (рис. 2, кривая 1). В этом случае выход ароматических углеводородов проходит через максимум при 530°C и достигает 52 % мас. При дальнейшем повышении температуры до 550-650°C образование АУ падает от 43,2 до 28,6 % мас (Рис.2, кривая 2).

На катализаторах с содержанием цеолита в матрице 50 и 80 % меняется зависимость выхода ароматических углеводородов от температуры реакции (рис.2, кривая 3 и 4). С повышением температуры от 500 до 650°C выход АУ постепенно возрастает. Так, на катализаторе (50 % HZSM) выход жидких продуктов возрастает от 19 до 46 % мас.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для получения наиболее эффективного катализатора превращения  $C_3$ - $C_4$ -алканов в ароматические углеводороды необходима оптимизация природы активных центров, которые формируются в процессе синтеза и модификации катализатора. Конверсия низших  $C_3$ - $C_4$ -алканов определяется наличием у катализаторов набора кислотных центров, способных активировать молекулы алканов и проводить реакции дегидрирования и дальнейшей циклизации олефинов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев ХМ, Дергачев А.А. Создание и исследование цеолитных катализитических систем для превращения низ-

комолекулярных углеводородов в ценные химические продукты // Изв. РАН Сер. хим. 1998. № 6. С. 1071-1080.

2. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. 1998. Т.38, № 6. С. 404-438.

3. Токтабаева Н.Ф., Горбачева Л.В., Закумбаева Г.Д. Синтетические и природные цеолиты в реакции активации алканов. Тезисы докладов международной конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». М., 2001. С. 211.

4. Патент 7093, Казахстан Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Горбачева Л.В. Способ приготовления катализатора для получения ароматических углеводородов. Опубл. 15.12.03, бул. № 12.

5. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхности соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.

6. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.

7. Давыдов А.А. ИК – спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.

8. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры поверхности оксидов алюминия, синтезированные электрохимическим способом // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 3. С. 472 – 479.

9. Гордымова Т.Г., Давыдов А.А. Спектральные проявления форм адсорбции аммиака на  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  // Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т. 39, № 4. С. 621–627.

10. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташев И.Ю. Ароматизация пропан-бутановой фракции на промотированных цеолитах типа пентасил // Тезисы докладов Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». Уфа, 2005. С. 196.

#### Резюме

Пропан-бутанды шикізаттың айналу процесінде катализатор белсенділігіне промотрлаушы қоспалар және цеолит мөлшерінің әсері қарастырылды.

Институт органического катализа и  
электрохимии им.Д.В.Сокольского МОН РК,  
г. Алматы

Поступила 4.06.2007