

Б. ТҮКТИН, Г.Д. ЗАҚҰМБАЕВА, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, А.А. ОМАРОВА

## **$C_6-C_{10}$ Н-АЛКАНДАРДЫ ЖӘНЕ ТУРА АЙДАУ БЕНЗИНІН ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТІ БАР МОДИФИЦИРЛЕНДІРГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ӨНДЕУ**

К<sub>1</sub> және ПФК-2 катализаторларында температура мен шикізаттар көлемдік жылдамдықтарын өзгерте отырып  $C_6-C_{10}$  н-алкандар мен тура айдау бензинін өндеу процесі зерттелді. ПФК-2 катализаторы жоғары ароматтандыру, изомерлеу және тәмен крекинглеу активтілігін көрсетті. ПФК-2 катализаторында тура айдалған бензинді өндегендеге жоғары октанды экологиялық таза бензин алынды.

Тура айдалған бензиндер мен газ конденсаттарының құрамында тәмен октанды н-алкандар көп мөлшерде кездеседі. Соңғы кезде көмірсутектік шикізаттардан жоғары октанды бензиндер алу үшін оларды сутек катыстырмай құрамында цеолиті бар катализатор катысында өндейтін үшінформинг процесі қолданылуада. Бұл саладағы зерттеулер үлкен шығымдылықпен жоғары сапалы мақсатты өнімдер алу үшін активті, селективті және тұрақты жаңа катализикалық жүйелерді жасауға бағытталуда [1-4].

Жұмыста наноразмерлі La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM (K<sub>1</sub>) және ПФК-2 катализаторларында  $C_6-C_{10}$  н-алкандар мен тура айдалған бензинді өндеу процестері зерт-

телген.

### **ТӘЖІРИБЕ БӨЛІМІ**

Катализаторлар цеолит пен матрицаның қоспасына лантан нитраты ерітіндісі мен модифициреуші қоспаны енгізу арқылы дайындалды. Ілгаль катализатор диаметрі 1,5–3 мм түйіршік (гранула) түрінде 150°C-та 4 сағат кептіріліп, 500°C-та 5 сағат бойы күйдірілді. Көмірсутектерді өндеу лабораториялық ағынды қондырғыда, тұрақты катализикалық қабатта 350–500°C-та, 1,0–2 сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта жүргізілді. Бастапқы және түзілген қосылыстардың құрамы колонкасы “Supelco” фирм-

масының алюминий тотығы толтырылған "Chrom-5" хроматографында жасалды.

Тура айдалған және өндеген бензиннің октан сандары мұнай және мұнай өнімдерінің Алматы қаласындағы сертификациялау орталығымен бірге анықталды. Катализаторлардың меншікті беттік аудандары мен кеуектік құрылымы БЭТ әдісі бойынша азоттың тәмен температурадағы адсорбциясымен анықталды. Қышқыл орталықтарының катализаторлардағы мөлшері мен таралуы аммиакты температурабағдарламалық десорбциясы және ИК спектроскопия әдістерімен зерттелді.

### НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ҚОРТЫНДЫЛАУ

Жасалған жаңа K<sub>1</sub>, ПФК-2 катализаторларының каталитикалық жүйелердің қасиеттері н-гександы өндеу процесінде салыстырмалы зерттеледі. 1-кестеден жинақталған нәтижелерден екі катализаторда да гексанның конверсиялану дәрежесі температура артқан сайын жоғарлайтыны көрінеді (K<sub>1</sub>-74,5; ПФК-2-63,1%). Температуралың максималды мәнінде түзілетін өнімдер коспасының құрамына (1-кесте) келсек ПФК-2 катализаторында K<sub>1</sub>-мен салыстырғанда C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> көмірсүтектерімен олефиндер шығымы азайып, ал сәйкес C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> алкандардың, нафтандердің, изоалкандардың және ароматты көмірсүтектердің шығымы артатыны байқалды. Айта кететін жағдай, ПФК-2 катализаторының тәменгі температурада (350-400°C) активтілігі K<sub>1</sub>-ден басым болып келеді.

Н-деканды K<sub>1</sub> және ПФК-2 катализаторларында өндегендегенде процесс температурасы жоғарылағанда конверсия дәрежесі едәуір өседі. Берілген жағдайларда осы катализаторлар қатысында н-деканды өндегендегенде, оның конверсиялану дәрежесінің температураға тәуелдігі н-гександа алынған нәтижелерге үқсас екені анықталды, яғни K<sub>1</sub> катализаторында температура 350-ден 500 °С-қа жоғарылағанда н-деканның конверсиялану дәре-жесі 18,3-тен 82,2 %-ға, ал ПФК-2 катализаторында 40,7-ден 87,7%-ға дейін өседі. Процесс температурасы артқан сайын женіл көмірсүтектердің шығымы өседі. Газ тәрізді өнімдердің құрамында пропилен мен бутилен көбейгені байқалады. Сондай-ақ ароматты көмірсүтектер, олефиндер мен изоалкандар шығымдары да реакция температурасы жоғарылағанда едәуір дәрежеде артады. Ароматты көмірсүтектердің жоғары шығымы (12,8 %) ПФК-2 катализаторында н-деканды 500 °С-та өндегендегенде түзіледі, олефиндердің максималды мөлшері K<sub>1</sub> катализаторында 500 °С-та (20,7 %) алынды.

Олай болса, жасалынған жаңа каталитикалық жүйелердің (K<sub>1</sub>, ПФК-2) моделді сыйықты тәменгі октанды көмірсүтектерді (н-гексан, н-декан) өндеуде крекингілеу кабілеті тәмен болып, жоғары ароматтандырығыш, изомерлегіш активтілік қасиет көрсететіні анықталды. Одан ері бұл катализаторлар тара айдау бензинні лабораториялық ағынды және Қазақ газ өндеу зауыты жаңындағы ірілендірілген қондырығыларда өндеу процесінде сыйналды.

1-кесте. Температуралың н-гександы K<sub>1</sub> және ПФК-2 катализаторында өндеу процесіне өсері (V<sub>x</sub>=1,5сар<sup>-1</sup>, P=0,1МПа, Si/Al=80,0)

Катализат құрамы, %	Температура, °C			
	K <sub>1</sub> катализаторы			
	350	400	450	500
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> көмірсүтектері	6,9	7,0	18,0	20,9
C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> алкандар	0,4	-	5,1	3,1
Олефиндер	1,8	19,5	19,7	23,2
Изо-алкандар	3,5	7,9	8,1	8,4
Наften көмірсүтектері	5,1	9,8	9,5	16,2
Ароматты көмірсүтектер	-	iži	2,6	2,7
Конверсия	17,7	45,0	63,0	74,5
Гексан	82,3	56,0	37,0	25,5
ПФК-2 катализаторы				
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> көмірсүтектері	6,8	10,1	12,8	13,4
C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> алкандар	1,0	15,4	14,0	27,0
Олефиндер	5,8	12,6	14,6	15,2
Изо-алкандар	3,6	5,1	7,3	10,5
Наften көмірсүтектері	2,4	3,3	3,3	3,4
Ароматты көмірсүтектер	-	5,9	7,2	8,8
Конверсия	19,6	52,4	59,2	63,1
Гексан	80,4	47,6	40,8	36,9

2-кесте. Температураның и-деканды  $K_1$  және ПФК-2 катализаторында өндөу процесіне әсері  
( $V_k=1,5 \text{сар}^{-1}$ ,  $P=0,1 \text{МПа}$ ,  $\text{Si}/\text{Al}=80,0$ )

Катализат құрамы, %	Температура, °C			
	350	400	450	500
	$K_1$ катализаторы			
$C_1-C_4$ көмірсүтектері	3,9	10,5	14,8	25,7
$C_5-C_8$ алкандар	3,0	16,9	10,1	6,7
Олефиндер	5,6	10,3	12,7	20,7
Изо-алкандар	3,7	8,3	12,2	25,4
Нафтен көмірсүтектері	1,5	2,5	1,3	2,8
Ароматты көмірсүтектер	0,6	1,0	0,6	1,0
Конверсия	18,3	49,5	73,2	82,2
Гексан	81,7	50,5	26,8	17,7
ПФК-2 катализаторы				
$C_1-C_4$ көмірсүтектері	5,7	16,8	19,4	27,6
$C_5-C_8$ алкандар	5,1	7,3	18,8	10,8
Олефиндер	9,2	10,1	14,4	18,9
Изо-алкандар	11,1	10,3	12,6	15,4
Нафтен көмірсүтектері	3,5	3,2	2,2	2,2
Ароматты көмірсүтектер	6,1	8,8	10,9	12,8
Конверсия	40,7	56,5	78,3	87,7
Гексан	59,3	43,5	21,7	12,3

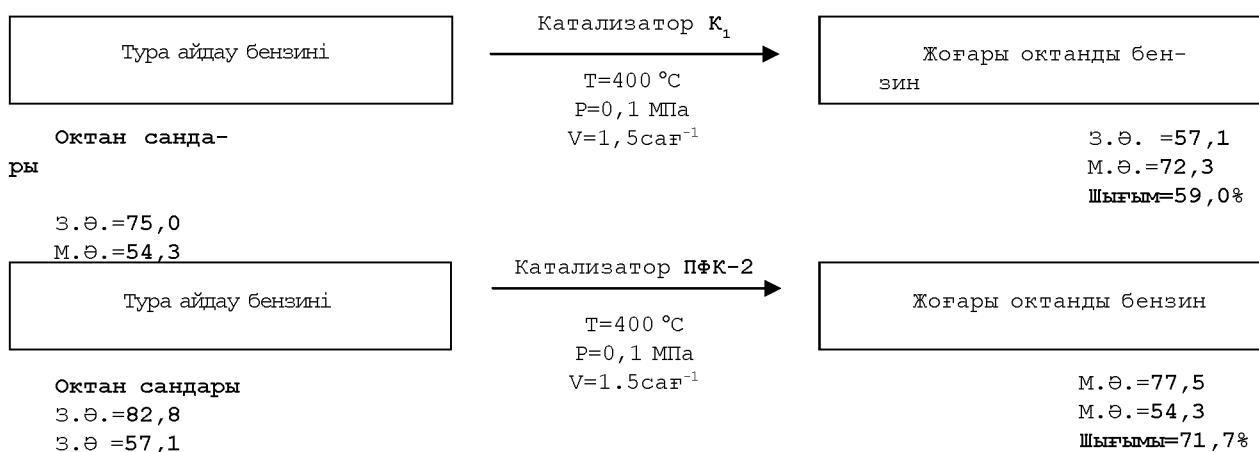
1-сұлбада Күмкөл мұнайынан алынған тұра айдау бензинін 350–450 °C температура аралығында, 1,5  $\text{сар}^{-1}$  шикізаттың көлемдік берілу жылдамдығында  $K_1$  және ПФК-2 катализаторлары қатысында лабораториялық ағынды қондырғыда өндөу нәтижесінде алынған көрсеткіштер көрсетілген.

Бастапқы тұра айдалған бензиннің мотор әдісі бойынша (М.Ә.) октан саны 54,3, ал зерттеу әдісі (З.Ә.) бойынша 57,1 болды. Бензинді  $K_1$  катализаторы қатысында өндегендеге оның октан сандары М.Ә. бойынша 77,5-ке, ал З.Ә-мен анықтағанда 82,8-ге дейін артты (1-сұлба). Жақсартылған бензин шығымы 59,0 %, құрамында 9,8% ароматты көмірсүтектер, 10,2% олефиндер бар. Тұра айдау

бензинін ПФК-2 катализаторында өндегендеге температура 350°-ден 500 °C -қа жоғарылағанда ароматты көмірсүтектер мөлшері 14,9-дан 25,9 %-ға дейін артты. Осы жағдайда изоалкандар 24,9%-дан 35,7%-ға өсті. Жақсартылған кейін бензиннің октан сандары М.Ә. анықтағанда 77,0-ге дейін, зерттеу әдісі бойынша 82,8-ге дейін артты. Өндөлген бензин шығымы 71,7 % болды. Октан сандарының артуы негізінен ароматты көмірсүтектердің, изоалкандардың және олефиндердің мөлшерінің өсуіне байланысты.

Жасалынған катализаторлардың физика-химиялық қасиеттері әртүрлі әдістер көмегімен анықталды. Катализаторды БЭТ әдісімен зерттегендеге  $K_1$  ка-

#### 1-сұлба. Тұра айдау бензинін $K_1$ және ПФК-2 катализаторында өндөу

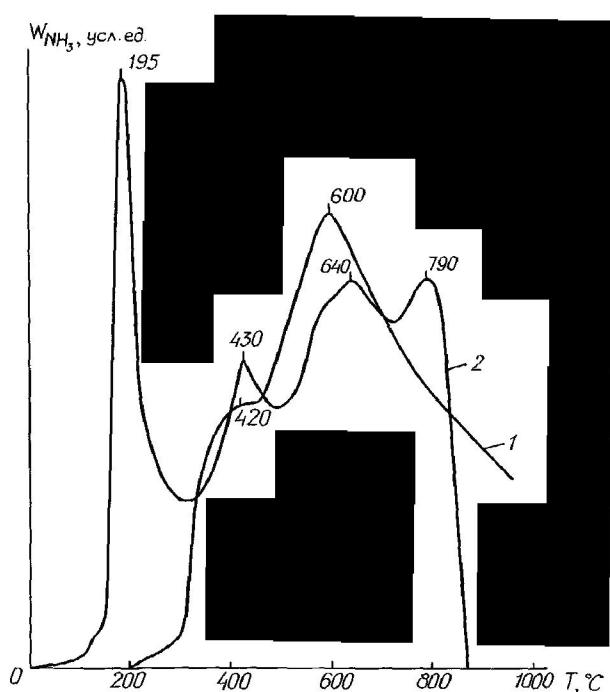


тализаторының меншікті беттік ауданы 255,1 м<sup>2</sup>/г, жалпы кеуектер көлемі 0,43 мл/г-ға тең, ал ПФК-2 катализаторының меншікті беттік ауданы мен кеуектер көлемі 214,1 м<sup>2</sup>/г және 0,43 мл/г тең болды. K<sub>1</sub> катализаторында 12–30 Емен 60 Е болатын кеуектер көбірек ПФК-2 катализаторында 25–30 Е мен 60 Е кеуектер басым.

Катализаторлардың қышқылдық қасиеттері аммиактың температура-бағдарламалық десорбциясы мен ИК спектроскопия әдістерімен зерттелді. K<sub>1</sub> катализаторында аммиактың термодесорбция қисығында (1-сурет) екі максимум бар, бұл аммиактың осы катализаторда екі пішінде адсорбцияланатынын көрсетеді. Әлсіз адсорбцияланған аммиак 205–420 °С аумағында, мықты байланысқан аммиак 600 °С температурда десорбцияланады. K<sub>1</sub> катализаторының жалпы қышқылдығы – 1,518 ммоль NH<sub>3</sub>/г. ПФК-2 катализаторының термодесорбциялық қисығында 195°, 430°, 640°, 790 °С-та төрт максимум анықталды. ПФК-2 катализаторында 195 °С аумағында әлсіз адсорбцияланатын және 790 °С-та мықты адсорбцияланатын аммиактың максимумдары пайда болды. ПФК-2 катализаторының жалпы қышқылдығы 3,11 ммольге тең.

ИК спектроскопия әдісімен аммиактың K<sub>1</sub> катализаторында адсорбциясын зерттегендеге, 3600–3000 см<sup>-1</sup> аралығында және 3400–3320 см<sup>-1</sup> жұтылу жолақтары анықталды. Сонымен қатар ИК спектрінен 1700, 1600, 1560, 1450 см<sup>-1</sup> жұтылу жолақтарының болуы аммиактың бренстед және льюис орталықтарында адсорбциялануына сәйкес келеді. ПФК-2 катализаторында аммиактың ИК-спектрінде K<sub>1</sub> пен салыстырғанда жұтылу жолақтарының ығысуы анықталды: 1700 см<sup>-1</sup>-ге, 1600 см<sup>-1</sup>-ге, 1450 см<sup>-1</sup>-ге, 1550 см<sup>-1</sup>-ге дейін. 3600–3000 см<sup>-1</sup> жұтылу жолақтары аумағындағы максимум 3500 және 3380 см<sup>-1</sup>-ге дейін жылжиды.

Аммиактың термодесорбция қисықтары мен ИК спектроскопия нәтижелері ПФК-2 катализаторын-



1-сурет. K<sub>1</sub> (1) және ПФК-2 (2) катализаторларының термодесорбциялық қисығы

да қышқылдық орталықтардың K<sub>1</sub>-мен салыстырғанда едәүір күшті екенін көрсетті. ПФК-2 катализаторының н-гександы, н-деканды және тұра айдалған бензинді өндөуге жоғары активтілік көрсетуі негізінен осыған байланысты.

K<sub>1</sub> катализаторын электронды микроскопия әдісімен зерттегендеге біртекті орналасқан наноразмерлі (d ≈ 30–40 Е) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тің белшектері анықталды. Және жартылай мәлдір гексагональды белшектердің (40–50 Е) жиынтығы табылды. Сонымен қатар катализатор құрамында 50-ден 100–200 Е шамасындағы белшектердің аз ғана агрегаттары бар. ПФК-2 катализаторында M<sub>1</sub>O белшектері (d ≈ 50 Е) және жартылай мәлдір ірілеу M<sub>2</sub>O (d ≈ 100–150 Е) белшектері анықталды.

### З-кесте. Жаңаозен қаласындағы Қазақ газ өндөу зауытында ПФК-2 катализаторында тұра айдалған бензинді өндөу

Реакция – өнімдері, %	Бастапқы тұра айдалған бензин	Температура °С, V <sub>k</sub> =2,0 сар <sup>-1</sup>				Көлемдік жылдамдық 280 °С, сар <sup>-1</sup>		
		340	350	380	400	1,0	1,5	2,0
Алкандар	55,8	36,7	31,4	11,2	14,5	6,2	10,1	12,2
Изопарапиндер	19,2	20,8	24,7	29,5	30,6	32,5	30,4	29,5
Олефиндер	-	10,7	12,8	14,6	17,6	15,3	15,0	14,6
Ароматты қомірсүтектері	13,3	21,9	24,2	36,8	35,2	39,9	37,3	36,8
Нафтен қомірсүтектері	11,7	9,9	6,9	8,9	6,1	9,0	9,2	8,9
Октан сандары зерттеу әдісі бойынша	47,7	87,7	88,5	88,4	87,8	87,5	86,4	88,4
Октан сандары мотор әдісі бойынша	43,4	82,1	84,3	84,3	82,9	82,6	81,5	84,3
Бензин шығымы	-	77,1	74,2	72,7	70,3	76,3	75,7	72,7

2007 жылдың қыркүйек пен қазан айларында Жаңаөзен қаласындағы Қазақ газ өндөу зауытында ПФК-2 катализаторы ірілендірген ағынды кондырығыда (реактор көлемі 1 л.) тұра айдау бензинің өндөу процесінде (340–400 °C температурада, 1,0–2,0 сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта) сыналды.

Сынақ нәтижелері (3-кесте) бойынша, колайты жағдайда  $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V_k=2 \text{ сағ}^{-1}$  бастапқы тұра айдау бензинің октан саны 3.Ә. бойынша 47,7-ден 88,4-ке дейін, М.Ә-мен анықтағанда 43,4-тен 84,3-ке дейін өсті. Температура 400 °C-ға жоғарылағанда изоалкандар мөлшері 19,2-ден 30,6 % -ға дейін, олефиндер 17,6 % -ға дейін, ароматты көмірсүтектер 13,3 %-дан 35,2 %-ға дейін өсті. Нафтен көмірсүтектері өндөлген бензинде 9,9-6,1 % болды. Тұра айдау бензинің октан сандарының есіү изоалкандардың, ароматты көмірсүтектердің және олефиндердің есүіне байланысты. Жақсартылғаннан кейін бензин шығымы 70,3–77,1 % құрайды. 380 °C-та көлемдік жылдамдық 1,0–сағ<sup>-1</sup>-ден 2,0 сағ<sup>-1</sup>-ге артқанда изоалкандар, ароматты көмірсүтектер және олефиндер мөлшері едәуір кіші, бензин шығымдылығы 76,3-тен 72,7 %-ке дейін азаяды. Бұл катализатор мен реакцияға түсетін заттардың жанасу уақытының азаюына байланысты. Сынақ кезінде ПФК-2 катализаторында жоғары октанды экологиялық таза Евростандарттарына сәйкес келетін бензин алынды.

Сонымен, жасалынған жаңа катализаторлардың полифункциональды қасиетке ие екені, яғни бір мезгілде ароматтандыру, изомерлеу, крекинг реакцияларын жүргізе отырып, жоғары октанды экологиялық таза бензиндер алуға мүмкіндік беретіні анықталды.

Ірілендірген кондырығыдағы тұра айдалған бензинді өндөу процесінің нәтижесінің негізінде ПФК-2 катализаторы Жаңаөзен қаласындағы Қазақ газ өндөу зауытында тәжірибелік өндірістік сынаққа

ұсынылды.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг –перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов //Химия и технология топлив и масел. 2000. №1. С. 1-12.

2. Восмериков А.В., Величкина Л.М., Вагин А.И. Ароматизация октана и прямогонной бензиновой фракции на цеолитном катализаторе типа пентасила //Нефтепереработка и нефтехимия. 1999. №2. С.30-34.

3. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Завалинский Д.В., Завалинская И.С. Превращение прямогонных бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел. 2003. №5. С.32-35.

4. Ечевский Г.В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций //Рос.хим.ж. 2003. №6. С.30-35.

#### Резюме

Изучен процесс переработки C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub> н-алканов и прямогонного бензина на K<sub>1</sub> и ПФК-2 катализаторах при варьировании температуры и объемной скорости подачи сырья. Показано, что катализатор ПФК-2 обладает высокой ароматизирующей, изомеризующей и низкой крекирующей активностью. При переработке прямогонного бензина на катализаторе ПФК-2 получен высокооктановый экологически чистый бензин.

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

Поступила 31.10.2007 г.