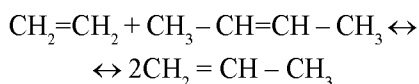


Б. ТУКТИН, Р. О. ОРЫНБАСАР, А. А. ШАПОВАЛОВ, Г. Д. ЗАҚҰМБАЕВА

## СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗЫНЫҢ ӨЗГЕРІСКЕ ҰШЫРАУ РЕАКЦИЯСЫНДА Cr/SiO<sub>2</sub>-КАТАЛИЗАТОР ҚАСИЕТІНЕ ПРОМОТОРЛАУШЫ ҚОСПАЛАР ТАБИҚАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

XXI ғасырдың басында этилен және пропиленнің әлемдік өндірісі күрт артып 52,8 млн тоннаға жетті, негізгі өндірушілер (68%) АҚШ, Еуроодақ, Жапония төменгі олефиндерді ірі тұтынушылар (70%) болып саналады [1, 2]. Этилен және пропилен – әртүрлі пластикалық материалдар синтезінде полимерлеу үрдістерінің негізгі шикізаты. Соңғы кезде пропилен тапшылығы байқалуда, оны ауыспалы металдар құрамды катализаторларда этилен және бутен-2 метатезисімен шешуге болады [1, 2]. Метатезис реакциясы қайтымды және гетерогенді катализатордың бетінде өтетін >C=C< қос байланыстар арқылы олефиндердің қосылуымен үзілу сатысы бойынша анықталады.



Метатезис үрдісінде >C=C< қос байланыстар пропиленнің екі молекуласын түзе трансформацияланады [3, 4].

Сонымен қатар пропилен алудың басқа әдістері де дамуда, мысалы олефинқұрамдас нафтаньң каталитикалық крекинг өнімдерімен олефиндер метатезисін үйлестіру [1, 3]. Нафтаның термиялық крекингіленуімен олефиндер алу кезінде қажетсіз қосымша өнімдер, мысалы аце-тиленді қосылыстар түзіледі, ал пропилен шыңымы төмен болады. Сондай-ақ, пропиленді жоңары температурада және төменгі қысымда пропанды дегидрлеу арқылы, табиқи газ конверсиясында алынатын метанолдан өндіру туралы ақпараттар бар [1]. Сұранысы жылына 4,7%-ға дейін өсіп отыратын пропиленді ірі өндірушілер мұнай өңдеу зауыттары болуы мүмкін. Жалған қайнау қабатты катализаторы бар крекинг қондырғысын мотор отынын өндіруден жеңіл шикізат негізінде (ФКК) олефиндер өндеуге оңай аударуға болады [5]. ФКК(Флюидтің каталитикалық крекинг) қондырғысында ZSM-5 негізіндегі катализаторды қолдану жоңары шыңымды (12,0–12,9%) пропилен алуға мүмкіндік береді.

Мұнайдың әлемдік құнының өсуіне байланысты табиқи және сұйытылған мұнай газдарынан C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-олефиндер алу экономикалық тиімді болып отыр. Жұмыста [6] олефиндерді өндірудегі шикізат

мәселелері қарастырылған, онда дегидр-леу бағытындағы үрдістерге сұйытылған мұнай газдарын кеңінен қолдану қажеттігі көрсетілген. Автор [6] АҚШ-та СМГ және табиқи газдың құны жоңары болғанмен (~80 центов/галл), бірақ мұнай құнынан төмен болатынын атап өткен. Сондықтан, СМГ-дан C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-олефиндер алу үшін каталитикалық үрдістерді зерттеп дайындау өзекті мәселе болып табылады [6, 7].

Жұмыста СМГ өңдеу кезінде Cr/SiO<sub>2</sub> катализаторының қасиетіне әртүрлі модифицирлеуші қоспалар әсері қарастырылған.

### Тәжірибелік бөлім

Сұйытылған мұнай газдарын өңдеу ағынды қондырғыда тұрақты катализатор қабаты бар кварцты реакторда жүргізілді.

Катализаторлар 5%Mn-Cr/SiO<sub>2</sub>(1/1), 5%Pd-Cr/SiO<sub>2</sub>(1/1,3/7), 5%Mo-Cr/SiO<sub>2</sub>(1/9,3/7) және 5%Zn-Cr/SiO<sub>2</sub>(0,3/99,7), 5%Cr/SiO<sub>2</sub>, 5%Re/SiO<sub>2</sub> сәйкес тұздардың ерітінділері силикагельге сіңіріліп, 150°C-та 4 сағат бойы кеп-тіріліп, 200–400°C (1 сағат) 500°C-та (5 сағат) ауа қатысында күйдіріліп дайындалды.

Реакторға алдымен 2 мл кварц, катализатор (5 мл) мен кварц қоспасын (1/1) жоңары бөлігіне 2 мл кварц салынды. Тәжірибе алдында катализатор реакторда 550°C-та (3 сағ.) ауада өңделді. Әрбір тәжірибеден кейін катализаторды регенерациялау 550°C-та ауа ағынында жүргізілді.

СМГ-ні өзгеріске ұшырату реакциясын зерттеу 400–650°C температурада, атмосфералық қысымда және 600 сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта, су буы қатысында жүргізілді. Реакция өнімдері шыны колонкасы «Supelco» фирмасының алюминий γ-тотынымен толтырылған ЛХМ–8Д хроматографында анықталды (газ – тасымалдағыш – аргон).

### Нәтижелер және оларды талқылау

Сұйытылған мұнай газдарының өзгеріске ұшырау реакциясында зерттелген катализаторлардың меншікті беттік ауданы БЭТ әдісімен анықталды (1-кесте). Тасымалдағыш ретінде қолданылған силикагелдің меншікті беттік ауданы 317,9 м<sup>2</sup>/г-на

1-кесте. Биметалды Cr-M/SiO<sub>2</sub>-катализаторлардың меншікті беттік аудандары

Катализатор ΣM=5%	S <sub>менш.</sub> <sup>2</sup> м <sup>2</sup> /г	M/Cr қатынасы	Катализатор ΣM=5%	S <sub>менш.</sub> <sup>2</sup> м <sup>2</sup> /г	M/Cr қатынасы
Mn-Cr/SiO <sub>2</sub>	309,5	1/1	Pd- Cr/SiO <sub>2</sub>	362,3	1/1
Mo-Cr /SiO <sub>2</sub>	312,1	3/7	Pd -Cr/SiO <sub>2</sub>	371,6	3/7
Mo-Cr/SiO <sub>2</sub>	279,8	1/9	Zn -Cr/SiO <sub>2</sub>	281,7	0,3/99,7

тең.

5%Cr-Mo(9/1)/SiO<sub>2</sub> (279,8 м<sup>2</sup>/г) және 5%Cr-Zn/SiO<sub>2</sub> (281,7 м<sup>2</sup>/г) басқа катализаторлардың меншікті беттік аудандары 300м<sup>2</sup>/г-нан жоңары.

Биметалдық Mo–Cr(1/9)/SiO<sub>2</sub> катализаторында 400–600°С аралығында температураны өзгертіп СМГ өзгеріске ұшырату кезінде алын-нан нәтижелер 2-кестеде келтірілген. Зерттеу су буы (150 мм сын. баң.) қатысында жүргізілді. Пропан және ΣC<sub>4</sub>-

алкандар шыңыны бойынша есептелген бастапқы шикізаттың өзгеру дәрежесі пропан мөлшерінің C<sub>4</sub>-алкандардың крекингі-ленуі нәтижесінде 400–450°С аралығында бастап-қы концентрациясы 26,5%-дан 32,6–27,9%-ға дейін өсетінін көрсетеді сонымен қатар бір мезгілде метан және этан пайда болады.

Жоңары температураларда (500–600°С) пропан конверсиясы байқалады (14,0–21,1%), бірақ оның пропилен түзуде үлесі аз. Қарастырылған Cr–Mo(9/

2-кесте. Mo-Cr/SiO<sub>2</sub> (1:9)-катализаторында СМГ конверсиясына температураның әсері  
(T<sub>актив.</sub> = 550°С, V<sub>көл.</sub> = 600 саң<sup>-1</sup>, T<sub>су</sub> = 60°С)

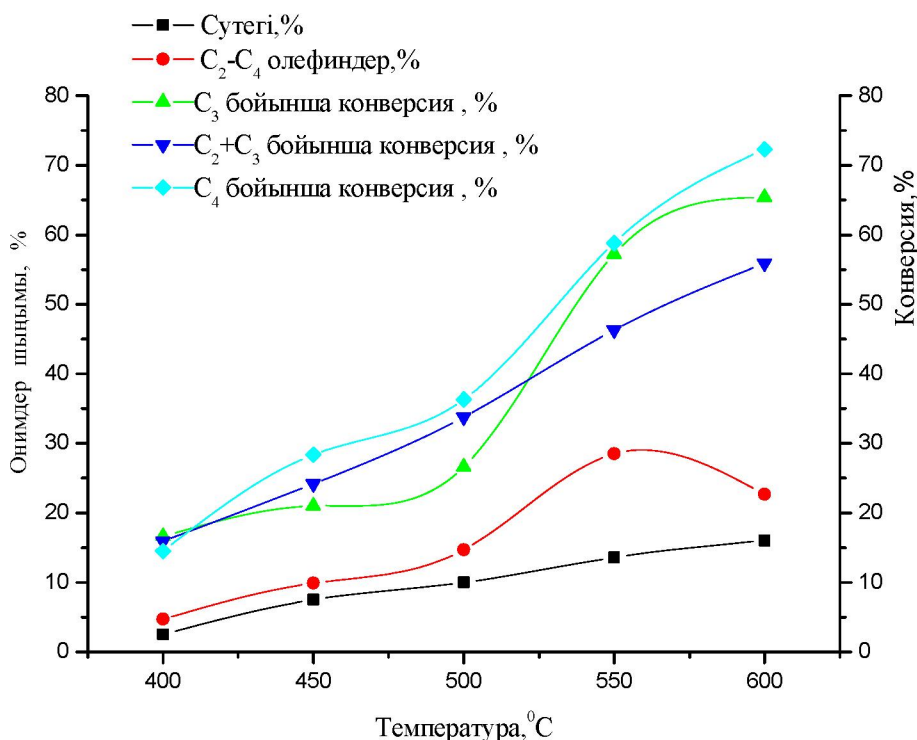
Катализат құрамы, %	Температура, °С					Бастапқы СМГ құрамы, %
	400	450	500	550	600	
Метан	0,2	1,0	1,4	2,7	3,0	сл
Этан	6,5	7,4	3,6	3,6	4,1	2,8
Этилен	0,1	0,6	1,0	4,0	4,9	–
Пропан	32,6	27,9	22,8	25,7	20,9	26,5
Пропилен	8,8	8,2	17,4	11,8	14,2	9,1
Изобутан	27,5	19,1	19,1	19,7	10,8	22,8
Бутан	16,2	31,9	25,7	17,9	9,6	31,5
Изобутилен	3,8	–	–	–	–	–
Бутилен	3,7	2,3	–	–	14,2	–
Изопентан	–	–	1,2	5,0	1,8	–
Пентан	–	–	1,9	1,0	0,2	7,3
Изогексан	–	–	–	–	1,1	–
Гексан	–	–	–	–	сл	–
Сутегі	0,6	1,6	5,9	8,6	15,2	
C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> -олефиндер	16,4	11,1	18,4	15,8	33,3	
C <sub>3</sub> бойынша конверсия	–	–	14,0	3,1	21,1	
ΣC <sub>4</sub> бойынша конверсия	19,5	6,1	17,5	30,8	62,4	

1)/SiO<sub>2</sub>-катализатор белсенділігінің төмендігіне байланысты пропан жоңары реак-циялық қабілеттілікке >600°С температурада жетуі мүмкін. Осы жаңдайда олефиндер мен сутегінің түзілуі C<sub>4</sub>-алкандардың өзгеріске ұшырауы-нан болады.

600°С кезінде ΣC<sub>4</sub> конверсиясы 62,4%-ды құрайды олефиндер мен сутегінің шыңымдары 33,3% және 15,2% сәйкес болады. Катализаттаңы олефиндер мөлшері олардың молекулалық массасына байланысты мына қатарда төмендейді (600°С): пропилен (14,2%) = бутилен (14,2%) >

этилен (4,9%). Реакция өнімдерінде аз мөлшерде изопентан, изогексан, гексан болады. Этилен-нің аз және пропилен мен бутеннің айтарлықтай мөлшерде болуы осы реакцияда жоңары белсен-ділік көрсететін, молибденмен промоторланған катализаторда этилен + бутен-2 метатезисімен пропиленнің түзілуіне байланысты [3, 4].

Cr/SiO<sub>2</sub> құрамына палладий енгізу катализатор белсенділігін ΣC<sub>4</sub>-алкандарды өңдеуде, сондай-ақ пропанды өңдеуде арттырады. Бұл катализатордың нәтижелілігі этан өзгерісінде төмендеу (1-сурет).



1-сурет. Pd-Cr(3:7)/SiO<sub>2</sub>-катализаторында СМГ конверсиясының және өнімдер шыңымының температураға тәуелділігі

1-суреттен, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкандардың кемуі бойынша есептелген СМГ конверсиясының температура артып сайын өсетінін көруге болады. Пропанның, ΣC<sub>4</sub>-алкандардың өзгеріске ұшырау дәрежесі 600°C-та 65,4% және 72,3% сәйкес мәнге жетеді, t>550°C болғанда катализаттағы этан мөлшері 7,3%(500°C)-дан 14,3-12,0%-на дейін артады. Оған себеп жоңары температурада C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкандар крекингі айтарлықтай мөлшерде өсетін болғандықтан, этанның түзілу жылдамдығы оның шыңындалу жылдамдығынан басымырақ болатындығынан деп түсіндіруге болады.

Осылайша метан шыңымы 2,8%(400°C)-дан 24,0%(600°C)-на дейін он есеге жуық өседі. Осы кезде алкандардың C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-олефиндер түзе дегидрлену үрдісі 28,5% (500°C) максимумға жетеді, H<sub>2</sub> шыңымы 16%(600°C) тең. Олефиндер реакция өнімдеріндегі мөлшері бойынша мынадай қатарда орналасады (%): пропилен (15,8) > этилен (7,9) > изобутилен (4,8).

Рений және цинк қоспаларымен Cr/SiO<sub>2</sub> промоторлау пропан және этанның өзгерісі кезінде белсенді биметалдық катализаторлар алуға мүмкіндік берді. Сонымен, 5%Cr/SiO<sub>2</sub> – 5%Re/SiO<sub>2</sub> катализаторында C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкандар конверсиясы 400–600°C интер-

валында температура жоңарылағанда 45,5%-дан 61,6%-на дейін артады (3-кесте). Этанның өзгеріске ұшырау дәрежесі 600°C-та 65%-на жетеді.

Осы жаңдайда C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-олефиндер мен сутегінің шыңымы 8,7%-дан 19,9%-на және 2,1%-дан 7,5%-на сәйкес өседі. Негізінен пропилен – 7,4%, изобутилен-5,2%, бутилен – 4,2% және этилен – 3,1% (600°C) түзіледі. Олефиндердің аз мөлшерде шыңуы адсорбцияланған аралық комплекс-тердің 400°C және 550°C-ге тең қолайлы температурада бутанға (7,6→5,6%) және изобутанға (8,7→18,1%) дейін диспропорциялану реакциясының өтуімен түсіндіріледі. Олардың катализаттағы концентрациясы бастапқы мөлшерден 2–3 есе артады және изопентан (1,5%) және пентан (0,4%) пайда болады.

Cr/SiO<sub>2</sub>-ге ренийді енгізу C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-алкандарды өңдеу кезінде олефиндермен қатар жоңары молекулалы алкандар алуға мүмкіндік береді (3-кесте). Катализаттағы изобутан мөлшері 8,7%-дан 18,1%-на дейін артады, оны қышқылдық катализаторда C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-олефиндермен алкилдеу арқылы бензин компоненттерін алуға болады. Биметалдық 5%Cr-Re/SiO<sub>2</sub>-катализаторы біруақытта және параллель крекинг, дегидрлеу және дис-пропорциялау реакцияларын жүргізе алатын көп-функционалдық қасиет

3-кесте. 5%Re/SiO<sub>2</sub> – 5%Cr/SiO<sub>2</sub> катализаторларында СМГ конверсиясына температураның әсері

( $t_{\text{актив.}} = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{көл}} = 600 \text{ саң}^{-1}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,19 \text{ атм.}$ )

Катализат құрамы, %	Температура, °C					Бастапқы СМГ құрамы, %
	400	450	500	550	600	
Метан	0,5	0,6	0,6	1,0	2,3	–
Этан	7,6	5,1	7,4	5,9	5,4	19,6
Этилен	–	–	сл	0,7	3,1	–
Пропан	37,4	43,7	40,0	38,4	26,3	63,0
Пропилен	2,2	2,3	2,3	5,7	7,4	1,1
Изобутан	18,1	16,6	16,6	18,4	14,6	8,7
Бутан	25,6	22,6	23,4	20,2	22,1	7,6
Изобутилен	4,5	3,1	2,9	1,8	5,2	–
Бутилен	2,0	2,5	2,3	1,8	4,2	–
Изопентан	–	–	–	–	1,5	–
Пентан	–	–	–	–	0,4	–
Сутегі	2,1	3,5	4,5	6,1	7,5	–
C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> -олефиндер	8,7	7,9	7,5	10,0	19,9	–
C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> бойынша конверсия	45,5	41,0	42,6	46,4	61,6	–

көрсетеді. Катализатор айтарлықтай инертті C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-алкандарды өңдеу кезінде жоңары белсенділік көрсетеді.

Cr/SiO<sub>2</sub>-ге 0,3% мөлшерінде мырыш енгізу оның C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-алкандармен байытылған СМГ өңдеу кезінде каталитикалық қасиетіне айтарлықтай әсер етеді (4-кесте). Cr-Zn/SiO<sub>2</sub> катализаторының ΣC<sub>4</sub> алкандар түзе диспропорциялану реакциясында жоңары белсенділігі жеңіл жаңдайда байқалады (500°C), осы жаңдайда бутан және изобутаның шыңымы 20,0% және 16,3%-ға сәйкес. Бастапқы СМГ-да олардың мөлшері 4,7% және 2,4% құраңанын атап өту

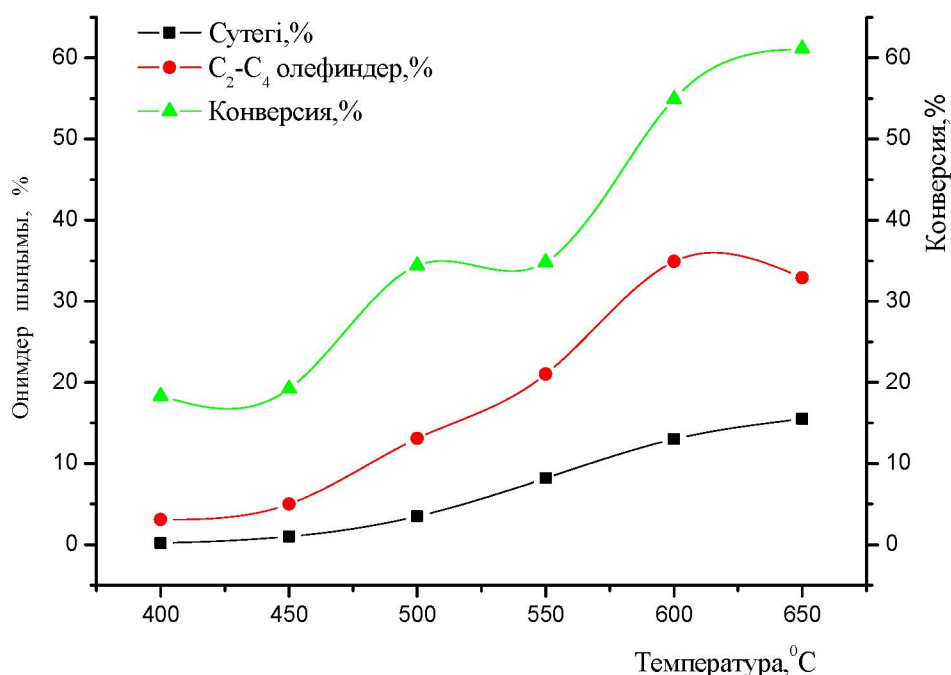
кажет. Онымен бірге біруақытта C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-алкандардың дегидрленуі жүріп катализатордың белсенділігі температурамен қатар өседі. C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-олефиндер (14,7%) және сутегі (8,5%) жоңары шыңымдылыққа 600-°C-та жетеді.

Cr/SiO<sub>2</sub>-катализатор құрамына марганец қосу пропанмен байытылған СМГ өңдеу кезінде бұрын байқалғанға жақын әсер көрсетеді. 2-суретте пропанның дегидрлену үрдісіне температураның әсері бойынша алынған мәліметтер келтірілген. Пропанның конверсиясы  $t \geq 550^{\circ}\text{C}$  кезінде ΣC<sub>4</sub>-алкандардың өзгерісінде 18,3% (400°C)-дан 61,1% (650°C)-ға

4-кесте. СМГ өзгеріске ұшырау реакциясында температураның Cr/SiO<sub>2</sub> – катализаторының (ΣM = 5%)

қасиетіне мырыштың (0,3%) әсері ( $t_{\text{актив.}} = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{көл}} = 600 \text{ саң}^{-1}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,19 \text{ атм.}$ )

Катализат құрамы, %	Температура, °C					Бастапқы СМГ құрамы, %
	400	450	500	550	600	
Метан	–	–	0,2	0,5	1,8	–
Этан	6,1	5,1	5,2	4,8	3,6	11,6
Этилен	–	–	0,1	0,8	3,2	–
Пропан	76,9	60,5	51,0	54,5	44,5	81,3
Пропилен	–	2,5	3,5	4,5	8,2	–
Изобутан	9,3	13,5	16,3	14,4	11,3	2,4
Бутан	7,7	17,6	20,0	16,7	15,6	4,7
Изобутилен	–	–	1,0	0,8	1,8	–
Бутилен	–	–	0,9	0,5	1,5	–
Изопентан	–	–	–	–	сл	–
Сутегі	сл	0,8	1,8	2,5	8,5	–
C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> -олефиндер	–	2,5	5,5	6,6	14,7	–
C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> бойынша конверсия	10,6	29,4	39,5	36,1	48,2	–



2-сурет. Mn-Cr(1/1)/SiO<sub>2</sub>-катализаторында пропан конверсиясына, олефиндер мен суреті шыңымына температураның әсері ( $t_{\text{актив}} = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{кол}} = 600 \text{ саң}^1$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,19 \text{ атм}$ )

өседі.  $\Sigma\text{C}_4$ -алкандардың жеңіл жаңда-йында реакция өнімдеріндегі  $\text{C}_4$ -алкандардың мөлшері диспропорциялану нәтижесінде 18,9% (бастапқыдан) 30,4% (400°C)-на дейін жоңарылайды.  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -олефиндердің жалпы шыңымы 34,9% (600°C) және  $\text{H}_2$  – 15,5% (650°C) құрайды. Mn-Cr/SiO<sub>2</sub> катализаторында түзілген олефиндердің ішінде этилен шыңымы (21,8%) басым болып, пропилен шыңымынан (11,1%) екі есеге артады, ал  $\text{C}_4$ -олефиндер іс жүзінде түзілмейді.

Сонымен жоңарыда келтірілген тәжірибе нәтижелерінен Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторына енгізілген екінші компоненттің табиғаты әсіресе  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ -алкандармен байытылған СМГ каталитикалық өзгеру бағытына тікелей әсер етеді.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Нефтегазовые технологии. 2004. №4. С. 36.
2. Нефтегазовые технологии. 2006. № 9. С. 63.
3. Брейтер Ю.Л., Жовнер Т.П., Пелина С.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №7. С. 17.
4. Рященцева М.А. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. №1. С. 17.
5. Имхоф П., Рауттайнен Э. // Нефтегазовые технологии. 2006. №1. С. 87.
6. Свенсон А.Б. // Нефтегазовые технологии. 2006. №8. С. 68.
7. Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С. и др. // Химия и химическая технология топлив и масел. 2005. № 2.

С. 35.

#### Резюме

Изучено влияние второго компонента на свойства биметаллических Cr-M/SiO<sub>2</sub>-катализаторов в реакции превращения СНГ, обогащенного  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ -алканами. Показана высокая активность биметаллических катализаторов при конверсии пропана (>65%). Катализаторы обладают полифункциональными свойствами и проводят крекинг, дегидрирование и диспропорционирование.

#### Summary

Influence of the second component for characteristics of bimetallic Cr-M/SiO<sub>2</sub>-catalysts in reaction of enriched by  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ -alkans LPG conversion was investigated. High activity of bimetallic catalysts in propane conversion was shown. The catalysts have polyfunctional characteristics and carry out cracking, dehydration and disproportionation.

УДК 665.658.4-8;546.76; 546.98

Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты

Түскен күні 10.12.08ж.