

Б. ТҮКТИН, Р. ТОҚТАСЫН

## **C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНДАРДЫ ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ӨНДЕУ**

Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қ.

*Цеолитқұрамды катализаторларда ПФК-2, ПФК-12, ПК-2, ПК-13 450-600°C температура аралығында ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ ), сұйытылған мұнай газдарының өзгеріске ұшырауы зерттелді. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өңдеу реакцияларында лантан және мырышпен түрлендірілген цеолитқұрамды ПФК-2 катализаторы жоғары белсенділік көрсетті, конверсия дәрежесі 97,2% болғанда, хош иісті көмірсутектер шығымдылығы 51,0%-ға тең болды.*

Табиғи, ілеспе және мұнайзауыттар газдарының құрамына C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандар кіреді. Осы уақытқа дейін көмірсутек газдары көбінесе технологиялық және тұрмыстық отын ретінде қолданылады және көп мөлшерде факельдерде жағылады да қоршаған ортаны ластайды. Осы алкандарды катализаторлар қатысында өңдеп, хош иісті көмірсутектерін алуға болады. Хош иісті көмірсутектер көптеген мұнайхимиялық үрдістерге шикізат болып табылады. Олардан пластмассалар, синтетикалық талшықтар, каучуктер, бояулар, беттік белсенді заттар және фармацевтикалық препараттар алынады. Төменмолекулалы алкандарды хош иісті көмірсутектерге өңдеу цеолит құрамды катализаторларда жүргізіледі. Төменмолекулалы алкандарды пентасил құрылымды цеолиттердің және олардың түрлендірілген түрлерін пайдаланып хош иістендіру реакциялары зерттелуде. Қазіргі кезде пентасил түріндегі жоғары кремнеземді цеолиттерге төменмолекулалы алкандарды хош иістендіру катализаторлары ретінде қызығушылық артуда [1-10].

Жеңіл C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды әртүрлі цеолитқұрамды катализаторларда өндегенде хош иісті көмірсутектер, олефиндер және жоғары молекулалы алкандар түзіледі. Үрдістің жүру бағыты мен өнімдердің шығымы катализатордың табиғаты мен дайындау әдісіне байланысты [1-4].

### **Тәжірибе бөлімі**

Түрлендірілген цеолитқұрамды ПФК-2, ПФК-12, ПК-2, ПК-13 катализаторлары синтезделді. Түрлендірілген катализаторлар жоғарыкремнеземді цеолит HZSM-5 пен алюминий гидрототығы қоспасына түрлендіруші қоспа тұздарын Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O сіңіріп, су моншасында кептірілді. Катализатор түйіршіктері 150°C-та 5 сағат ауада кептіріліп және 550°C 5 сағат күйдірілді. Дайындалған катализаторлардың каталитикалық қасиеттері негізінен C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандардан тұратын сұйытылған мұнай газдарын (СМГ) ағынды кварцты қондырғыда 450-650 °C температурада, көлемдік жылдамдық 372 сағ<sup>-1</sup>, атмосфералық қысымда өңдеу реакцияларында зерттелді. Тәжірибелер аралығында катализаторлар 2 сағат бойы 500 °C-та реакторға ауа ағынын жіберу арқылы регенерацияланды. Реакциялар өнімдері құрамы хроматографиялық әдіспен анықталды. Бастапқы шикізат және реакция өнімдеріне талдау «Sapelco» (АҚШ) фирмасының фторланған тотық алюминий толтырылған колонка орнатылған «Хром-5» хроматографында, ал сутекке талдау колонкасы СаХ-пен толтырылған «Газохром 3101» хроматографында жүргізілді.

### **Нәтижелер және оларды талдау**

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды цеолитқұрамды ПФК-12 (HZSM-80% (M=35) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%)) катализаторында өндегенде сұйық фазада хош иісті көмірсутектер бензол, толуол және ксилолдар анықталды. Газ фазада C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> н-алкандар, олефиндер және сутек табылды. Реакция температурасы 450°C-дан 650°C-қа жоғарылағанда C<sub>4</sub>- фракциясының конверсиясы 14,6-дан 98,5%-ға дейін өседі. Температура 550-ден 650°C-қа жоғарылағанда хош иісті көмірсутек шығымы 8,5-тен 15,3%-ға дейін өсті (1,2-кестелер).

**1-кесте.** ПФК-12 катализаторында  $C_2$ - $C_4$  алкандарды өңдегенде бөлінген газ фаза құрамына температураның әсері ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ )

Катализат құрамы %	450°C	Бастапқы СМГ	500°C	Бастапқы СМГ	550°C	Бастапқы СМГ	600°C	Бастапқы СМГ	650°C
Сутек	-		4,0		5,0		7,5		5,0
Метан	0,9				9,4		19,4		28,8
Этан	2,9	0,7	2,2	1,0	10,7	2,5	26,1	0,7	38,1
Этилен	0,6	-	0,1	-	3,1	-	2,4	-	6,8
Пропан	48,2	44,4	50,5	40,1	56,6	43,9	46,1	42,2	4,2
Пропилен	0,9	0,2	0,2	0,3	4,4	0,2	3,6	0,2	3,4
Изобутан	17,4	20,1	21,3	20,9	2,5	20,2	0,4	19,3	0,3
н-бутан	27,5	32,5	25,3	34,3	9,4	30,5	1,2	34,4	0,5
Бутилен	0,6	1,3	0,2	2,0	1,6	1,5	0,6	1,7	0,8
Изопентан	0,2	0,7	0,4	1,3	0,2	0,9	-	1,0	-
н-пентан	0,6	-	-	-	0,2	-	-	-	16,9
Пентен	-	-	-	-	1,9	-	-	-	-
Конверсия $C_4$ , %	14,6		11,4		78,4		96,8		98,5

**2-кесте.** ПФК-12 катализаторында  $C_2$ - $C_4$  алкандарды өңдегенде бөлінген сұйық өнімдер құрамына температураның әсері ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ )

Катализат құрамы, %	550°C	600°C	650°C
Бензол	27,5	39,0	43,8
Толуол	50,7	61,0	49,3
р-ксилол	17,4	-	5,5
о-ксилол	4,4	-	1,4
Сұйық фаза шығымы, %	8,5	11,9	15,3

**3-кесте.** ПК-13 катализаторында  $C_2$ - $C_4$  алкандарды өңдегенде бөлінген газ фаза құрамына температураның әсері ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ )

Катализат құрамы, %	Бастапқы СМГ	450°C	500°C	Бастапқы СМГ	550°C	Бастапқы СМГ	600°C	650°C
Сутек	-	3,0	3,8	-	4,0	-	4,5	4,8
Метан	0,02	1,6	5,5	0,03	8,5	0,03	10,7	
Этан	0,3	2,1	6,9	0,1	8,9	0,1	12,3	-
Этилен	-	1,3	1,9	0,02	10,2	0,02	17,7	39,1
Пропан	27,8	32,6	26,9	35,5	20,9	35,5	15,1	33,0
Пропилен	0,8	1,1	8,9	0,4	12,2	0,4	20,2	-
Изобутан	30,8	35,5	29,4	60,7	22,2	60,7	16,1	26,1
н-бутан	40,1	22,6	16,7	3,2	13,2	3,2	2,8	-
Бутилен	0,1	1,4	2,0	-	2,7	-	3,1	-
Изопентан	-	1,1	0,8	-	0,2	-	0,06	-
н-пентан	-	0,5	0,3	-	0,08	-	0,03	-
Пентен	-	0,3	0,3	-	0,4	-	0,3	-
Изогексан	-	0,1	0,08	-	0,02	-	0,3	-
Гексан	-	0,08	0,3	-	0,5	-	1,3	1,7
Конверсия $C_4$ , %		18,1	34,9		44,6		70,4	67,5

Цеолиттің силикат модулі 35-тен 80-ге жоғарылағанда катализатордың белсенділігі төмендейді. ПК-13 (HZSM-80%(M=80)-20%  $Al_2O_3$ ) катализаторында температура 450-ден 650°C-қа өскенде  $C_4$  алкандар конверсиясы 18,1-ден 67,5%-ға дейін жоғарылағаны байқалады, 650°C-та хош

иісті көмірсутектер шығымы – 10,9%. Цеолиттың силикат модулі өскенде хош иісті көмірсутектер құрамындағы бензолдың үлесі температура 600°C-қа дейін жоғарылағанда кемиді де, 650°C-та өседі (3,4-кестелер).

Құрамындағы цеолиттің силикат модулі жоғары цеолитқұрамды катализатор ПК-13-тің газ өнімдерінде пропилен мөлшері температура жоғарылағанда айтарлықтай өсіп, 600°C-та 20,2%-ке жетті. Цеолиттің силикат модулі 35-ке тең ПФК-12 катализаторында пропиленнің ең жоғары шығымы 550°C-та небәрі 4,4% ғана болды. ПФК-12 катализаторында температура жоғарылағанда (600°C) метан мен этанның мөлшері 28,8 және 38,1%-ке тең, ал осы жағдайда ПК-13 катализаторында C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндегенде метан мен этанның мөлшері 10,7 және 12,3% сәйкесінше болды. Демек жоғары модульді цеолиті бар ПК-13 катализаторында крекинг реакциялары анағұрлым кемиді.

**4-кесте.** ПК-13 катализаторында C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндегенде бөлінген сұйық өнімдер құрамына температураның әсері (V=372сағ<sup>-1</sup>)

Катализат құрамы, %	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
Пентан	-	-	-	-	1,7
Бензол	2,8	10,5	16,7	25,0	61,2
Толуол	33,3	42,1	50,0	52,3	31,4
p-ксилол	52,8	36,9	27,8	18,2	4,9
o-ксилол	11,1	10,5	5,5	4,5	0,8
Сұйық фаза шығымы, %	2.3	3.4	5.6	9.5	10.9

Цеолитті катализаторларды түрлендіргенде C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндеу үрдісінде катализаторлардың белсенділіктері артады (5,6-кестелер). Мырыш және лантанмен түрлендірілген цеолит құрамды ПК-2 катализаторында конверсия дәрежелері 97,7 және 98,5% (550-600°C) болғанда хош иісті көмірсутектер шығымдылығы сәйкесінше 17,9 бен 14,6%-ке тең болды.

**5-кесте.** C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды түрлендірілген цеолитқұрамды ПК-2 катализаторында өндеу (V=372сағ<sup>-1</sup>)

Катализат құрамы, %	450°C	500°C	550°C	600°C
Газ фаза				
Метан	1,6	0,1	16,7	38,6
Этан	11,7	10,4	32,6	51,1
Этилен	0,5	0,07	0,5	-
Пропан	65,9	46,1	44,9	2,3
Пропилен	0,5	0,3	1,4	2,3
Изобутан	6,9	16,7	0,4	-
n-бутан	11,7	25,3	0,7	0,7
Бутилен	0,3	0,1	-	0,2
Изопентан	0,5	0,4	0,1	0,6
n-пентан	0,3	0,7	2,2	4,5
Конверсия C <sub>4</sub> , %	61.4	-	97.7	98.5
Сұйық фаза				
Бензол	2,7	23,1	30,6	47,9
Толуол	45,9	40,7	50,6	45,2
p-ксилол	41,9	27,8	14,1	-
o-ксилол	9,5	8,4	4,7	6,9
Сұйық фаза шығымы, %	1,1	11,1	17,95	14,6

Температура жоғарылағанда бензол мөлшері 2,7% (450°C) болып, 47,9%-ға (600°C) дейін өскені байқалды. Толуол мен орто-ксилолдың сұйық өнімдегі мөлшері 450-600°C температура

аралығында 45,9-50,6% және 9,5-8,4% сәйкесінше болды. Пара-ксилол мөлшері температура 450°C-тан 550°C-қа жоғарылағанда 41,9-дан 14,1%-ке дейін төмендеді. Температура жоғарылағанда метан мен этанның мөлшері айтарлықтай өскені байқалды. 450°C-та метан мен этанның шығымы 1,6 және 11,7% болып, 600°C-та олардың шығымы сәйкесінше 38,6 және 51,1%-ға жетті. Зерттеулер нәтижесінде ең жоғары хош иісті белсенділігі ПФК-2 катализаторы көрсететіні анықталды (6-кесте).

6-кесте. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды түрлендірілген цеолитқұрамды ПФК-2 катализаторында өңдеу ( V=372сағ<sup>-1</sup>)

Катализат құрамы, %	450°C	500°C	550°C	600°C
Газ фаза				
Сутек	4,5	5,0	5,0	5,0
Метан	6,7	12,2	18,6	38,6
Этан	3,0	16,6	31,1	46,5
Этилен	0,3	0,4	1,1	2,4
Пропан	24,3	37,7	42,1	6,3
Пропилен	0,8	1,5	2,2	3,2
Изобутан	24,3	24,4	2,2	1,6
н-бутан	38,0	5,9	1,6	0,6
Бутилен	0,6	0,47	1,1	0,78
Изопентан	1,6	0,7	-	-
н-пентан	0,45	0,2	-	-
Конверсия C <sub>4</sub> ,%	35,9	57,6	93,9	97,2
Сұйық фаза				
Бензол	13,5	21,2	32,7	6,4
Толуол	86,5	78,8	50,5	39,7
р-ксилол	-	-	15,9	53,9
о-ксилол	-	-	0,9	-
Сұйық фаза шығымы, %	15,9	18,8	43,9	51,0

Осы катализаторда температура 450-ден 600°C-қа өскенде C<sub>4</sub> алкандардың конверсия дәрежесі 35,9-дан 97,2%-ға жоғарылады. Реакция өнімдерінде хош иісті көмірсутектер, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алкандар және сутек анықталды. Температура жоғарылағанда олардың мөлшері артты. Температура 450-ден 600°C-қа өскенде хош иісті көмірсутек шығымы 15,9-дан 51,0%-ке дейін артты. 450-500°C аралығында бензол шығымы 13,5-тен 32,7%-ға дейін өсіп, 600°C-та 6,4%-ға дейін кеміді. Толуол мөлшерінің 86,5-тен 39,7%-ға дейін кемуі температура 600°C-қа жоғарылағанда байқалды. Пара-ксилол 550°C (15,9%) пен 600°C-та 39,7% түзілді, ал ортоксидол аз мөлшерде (0,9%) 550°C-та ғана пайда болды.

Цеолитқұрамды ПФК типтес катализаторлардың бетінде қышқылдық және металл орталықтары қатар орналасатыны анықталды [11]. Осы екі түрлі белсенді орталықтардың (металдық және қышқылдық) болуы катализаторлардың полифункционалдық қасиетін қамтамасыз етеді. Түрлендірілген цеолит құрамды ПФК-2, ПК-2, ПК-13, ПФК-12 катализаторларда C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндегенде түзілген қосылыстар құрамы осы катализаторлардың полифункционалдық қасиеттері бар екенін, олардың бір уақытта крекинг, дегидрлеу, дегидроциклдеу және алкилдеу реакцияларын жүргізе алатынын көрсетті.

#### 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. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38. № 6. – С.404-438.
3. Ахметов А.Ф. Каратун О.Н. Модифицирование пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 33-36.
4. Дергачев А.А. Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. № 4. – С. 15-21.

5. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. № 9. – С. 1522-1554.
6. Миначев Х.М., Брагин О.В., Бондаренко Т.Н., Васина Т.В., Дергачев А.А., Клочанский А.А., Коновальчиков Л.Д., Макаров П.А., Нefeldов Б.К., Ростанин Н.Н. Модифицированные пентасилы – эффективные катализаторы ароматизации низкомолекулярных углеводородов // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. № 4. – С. 480-485.
7. Каратун О.Н. Влияние различных модификаторов на превращения фракции низкомолекулярных углеводородов // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. № 2. – С. 69-73.
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. Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И., Патрушев Ю.В. Пористая структура, кислотные и каталитические свойства в конверсии низших алканов высококремнеземных цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и ZSM-11 // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, № 2. – С. 264-268.
10. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Известия РАН. Серия химическая. – 1993. – № 6 – С. 1018-1028.
11. Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Омарова А., Закумбаева Г.Д. Безводородное облагораживание низкосортных бензиновых фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. – №9 – С.7-9.

#### REFERENCES

1. Minaqev H.M., Dergaqev A.A. *Izvestia RAN. Ser. him.* – 1998, – № 6, 1071-1080. (in Russ.)
2. Iskakov Y.I. *Neftehimia.* – 1998, – Т. 38, № 6, 404-438. (in Russ.)
3. Ahmetov A.F., Karatun O.N. *Himia i tehnologia topliv i masel.* – 2001, – № 5, 33-36. (in Russ.)
4. Dergaqev A.A., Lapidus A.L. *Rossiickii himicheskii jurnal.* – 2008, – Т. LII, № 4, 15-21. (in Russ.)
5. Minaqev H.M., Dergaqev A.A. *Uspеhi himii.* – 1990, – Т. 59, № 9, 1522-1554. (in Russ.)
6. Minaqev H.M., Bragin O.V., Bondarenko T.N., Vasina T.V., Dergaqev A.A., Kluqianskii A.A., Konovalqikov L.D., Makarov P.A., Nefedov B.K., Rostanin H.H. *Neftehimia.* – 1989, – Т. 29, № 4, 480-485. (in Russ.)
7. Karatun O.N. *Himia I himicheskaiа.* – 199., – Т. 42, № , 69-73. (in Russ.)
8. Ahmetov A.F., Kartun O.N. *Himia i tehnologia topliv i masel.* – 2001, – № 5, 33-36. (in Russ.)
9. Koval L.M., Gaivoronskaia U.I., Patrushev U.V. *Jurnal prikladnoi himii.* – 1996, – Т. 69, № 2, 264-268. (in Russ.)
10. Minatchev H.M., Dergachev A.A. *Izvestia RAN. Seria himicheskaiа.* – 1993, – № 6, 1018-1028. (in Russ.)
11. Tuktin B., Shapovalova L.B., Omarova A., Zakumbaeva G.D. *Neftepererabotka i Neftehimia.* 2009, – №9, 7-9. (in Russ.)

Туктин Б., Токтасын Р.

#### ПЕРЕРАБОТКА C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследовано превращение сжиженного нефтяного газа на цеолитсодержащих катализаторах ПФК-2, ПФК-12, ПК-2, ПК-13 в интервале температур 450-600°C, V=372ч<sup>-1</sup>. Показано, что наиболее активным в реакции переработки C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов является модифицированный добавками лантана и цинка цеолитсодержащий катализатор ПФК-2, на котором выход ароматических углеводородов составляет 51,0 % при степени конверсии 97,2%.

Tuktin B., Toktasyn R.

#### C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ALKANES PROCESSING OVER ZEOLITCONTAINING CATALYSTS

The conversion of liquefied petroleum gas over zeolitecontaining PFC-2, PFC-12, PC-2, PC-13 catalysts on temperature 450-600°C and V=372 h<sup>-1</sup> was investigated. It has shown that the most active catalyst of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes processing is zeolitecontaining catalyst PFC-2 modified by additives of La and Zn. The yield of aromatic hydrocarbons are 51,0% at conversion degree 97.2%.