

УДК 66.095.217:665.725

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Б. ТУКТИН, Н. Ф. ТОКТАБАЕВА, Р. С. СМАГУЛОВ

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ПРОЦЕСС ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрено влияние состава сжиженного нефтяного газа на степень его превращения на цеолитсодержащих наноразмерных катализаторах. Показано, что с повышением отношения пропан/бутан в сжиженном нефтяном газе выход ароматических углеводородов снижается.

В настоящее время замена нефти на альтернативные источники более дешевого и доступного сырья, в первую очередь, на газообразные  $C_3 - C_4$  - углеводороды особо актуальна при возрастающем дефиците и высокой стоимости нефти и ее фракции. Но уровень использования природного газа в нефтехимическом синтезе до настоящего времени остается неудовлетворительным. Существует ряд процессов переработки газов в компоненты моторных топлив. Проблема расширения области направленной переработки легких углеводородов в различные дефицитные товарные продукты стимулирует поиск новых катализаторов. По данным [1], только выброс в атмосферу попутных и природного газа составляет в суммарном объеме 6,5 млн. тонн/год, а их сжигание в факелях 20 млрд. м<sup>3</sup>/год. В России добывается более 30 млрд. м<sup>3</sup> попутных нефтяных газов, 40 % которых собирается через системы газосбора и поставляется на ГПЗ, где сжигается на нефтяных промыслах как топливо, а около 20% сжигается на факелях из-за отсутствия системы их утилизации [2]. Сжиженный нефтяной газ (СНГ) является более дешевым сырьем для различных нефтехимических синтезов по сравнению с нефтяными фракциями. Реальный сжиженный нефтяной газ имеет колеблющийся фракционный состав в зависимости от источника.

В связи с этим в данной работе была поставлена цель – исследовать влияние состава сжиженного нефтяного газа (СНГ) на процесс их дегидроциклизации на разработанных наноразмерных катализаторах ПФК-1 и ПФК-4, промотированном редкоземельным элементом (РЗЭ). В качестве сырья были использованы три вида пропан-бутановой фракции с разным соотношением (% мас)  $C_3/C_4$  н-алканов: 0,6:1, 1:1 и 2,3:1.

Исследования проводили на проточной установке в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, объемной скорости подачи СНГ - 300 ч<sup>-1</sup> и варьировании температуры от 500 до 650°C. Целевые жидкие продукты переработки СНГ были представлены смесью ароматических углеводородов (АрУ): бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол и алкиларomaticских углеводородов  $C_{8+}$ , которую отделяли от газообразных глубоким охлаждением катализата. Продукты реакции анализировали хроматографическим методом на хроматографе "CHROM-5" с колонкой, заполненной фторированной окисью алюминия (USA). Расчет конверсии СНГ проводился раздельно для газового и жидкого катализата по убыли н-алканов- $C_4$ , так как в области низких температур наблюдалось увеличение концентрации пропана в результате реакции диспропорционирования. Результаты проведенных исследований по влиянию соотношения  $C_3/C_4$  – алканов на конверсию СНГ при 500–650 °C и выход АрУ представлены в табл. 1 и 2. Из данных табл. 1 видно, что на катализаторе ПФК-1 при всех температурах обнаружена высокая степень конверсии сырья с различным содержанием  $C_3/C_4$  алканов. Степень конверсии СНГ, как следует из табл. 1, возрастает от 91-92% (500-530 °C) до 100% при более высоких температурах. Необходимо отметить, что практический интерес представляет как образование АрУ, так и олефинов  $C_2-C_4$ . Однако на выход целевых продуктов оказывает влияние соотношение  $C_3/C_4$  в составе сырья. Содержание олефинов в продуктах реакции максимально (30,0–55,0%) при соотношении  $C_3/C_4 = 0,6/1$ , с уменьшением количества бутанов в составе СНГ выход непредельных углеводородов незначительно снижается. В случае АрУ найдено монотонное

Таблица 1. Влияние состава сжиженного нефтяного газа на процесс его превращения на катализаторе ПФК-1, при различных температурах,  $W = 300 \text{ ч}^{-1}$

Состав продуктов реакции, % мас	Соотношение пропана к бутану, % мас										
	0,6:1					1:1				2,3:1	
	Temperatura, °C										
	500	530	550	580	530	550	580	600	650	550	580
водород	0,3	5,3	3,4	2,8	4,3	4,3	2,6	7,0	2,2	2,6	1,1
метан	3,8	5,4	6,8	6,3	15,5	10,2	11,5	18,2	12	4,2	4,9
этан	26,6	16,8	30,8	35,7	28,7	38,2	42,3	37,2	47,6	37,2	47,0
этилен	14,3	18,1	24,3	43,1	8,1	17,8	22,6	22,3	31,3	26,3	37,0
пропан	30,4	35,3	22,6	—	33,5	19,2	11,1	5,7	6,9	20,5	—
пропилен	15,4	14,2	12,1	12,1	7,1	10,3	9,9	9,6	—	9,2	10,0
изобутан	2,2	0,9	след	—	1,0	—	—	—	—	—	—
бутан	3,4	2,5	след	—	1,0	—	—	—	—	—	—
изо-бутилен	3,3	1,5	след	—	0,9	—	—	—	—	—	—
$\Sigma$ олефинов	30,0	32,3	36,4	55,2	15,2	28,1	32,5	31,3	31,3	35,5	47,0
Конверсия по $C_3$	—	—	—	100	4,3	45,1	68,3	83,7	80,3	57,1	100
Конверсия по $C_4$	92,0	91,0	100	100	97,3	100	100	100	100	100	100
Выход ArY	76,9	70,4	65,4	44,5	44,0	59,6	50,0	42,6	35,5	32,6	31,8
бензол	32,1	36,5	39,7	51,0	31,8	26,1	38,0	40,5	44,9	39,2	46,3
толуол	43,7	45,9	47,0	27,0	46,9	44,1	43,2	39,0	23,4	46,9	32,1
этилбензол	16	12,6	8,1	3,7	14,6	15,4	11	6,4	2,1	7,4	3,2
о-ксилол	2,4	1,9	1,6	след	2,7	2,9	1,2	1,2	след	1,4	след
$C_{8+}$	2,1	1,1	след	след	4	1,8	66	след	2,2	—	след
Нафталин	3,7	1,9	3,6	18,3	—	9,7	—	12,9	27,4	5,1	18,4

падение выхода от 76,9 до 31,8%. На снижение образования ArY влияет температурный фактор и соотношение  $C_3/C_4$  в сырье. Среди образующихся ArY превалирует бензол: 32,1–51,0% (0,6 : 1), 31,8–44,9% (1:1), 39,2–46,3% (2,3 : 1) и толуол (табл. 1). Выход этилбензола, о-ксилола, ArY  $C_{8+}$  и нафталина значительно ниже.

Из анализа данных, приведенных в табл. 1, можно сделать заключение: 1) Степень превращения пропана при одинаковых условиях зависит от его концентрации в сырье 2) Увеличение пропана в СНГ отрицательно влияет на образование и выход ArY, тогда как содержание этилена в катализаторе прямо пропорционально растет. Вероятно этилен является основным продуктом превращения пропана 3) Низкая концентрация олефинов  $C_3-C_4$  и изобутана в конечных продуктах связана с их участием во вторичных реакциях алкилирования и дегидроциклизации с образованием ArY. Не исключается взаимодействие изобутана с этиленом с образованием бензола. Об этом свидетельствует превалирующий выход бензола и толуола по сравнению с этилбензолом и ксиолом 4) Наличие в продуктах реакции метана и более высокой концентрации этана относительно их содержания в исходном сырье

подтверждает вывод о протекании реакции крекинга с разрывом C-C связи, которая более интенсивно идет при 550–600 °C. В этих условиях образуется также значительное количество олефинов в результате дегидрирования н-алканов.

В табл. 2 приведены данные, полученные при превращении СНГ с различным соотношением пропан/бутан на катализаторе ПФК-4. Из табл. 2 следует, что зависимость направления превращения СНГ на ПФК-4 определяется отношением  $C_3/C_4$  и, в целом, близка к найденному при исследовании процесса на ПФК-1. Содержание этилена в катализаторе достигает максимального значения –34,8% ( $C_3/C_4=0,6/1$ ) по мере роста температуры до 600 °C. При соотношении  $C_3/C_4$  – алканов 2,3/1 выход  $C_2H_4$  составляет 52,0% (530°C) и 53,0% (600°C). В этих условиях увеличение содержания этилена в продуктах реакции обусловлено высокой степенью крекинга молекул пропана по C-C и C-H-связям. Таким образом, для получения высоких выходов этилена на катализаторе ПФК-4 необходимо использовать СНГ с превалирующим количеством пропана.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что с повышением концентрации пропана в СНГ возрастает температура максимального выхода пропилена:

Таблица 2. Влияние состава сжиженного нефтяного газа на процесс превращения в олефины и ароматические соединения на катализаторе ПФК-4, промодифицированном РЗЭ,  $W = 300 \text{ ч}^{-1}$

Состав продуктов реакции, % мас	Соотношение пропана к бутану, % мас							
	0,6:1				2,3:1			
	Температура °C							
	500	530	550	600	500	530	550	600
водород	9,2	6,0	27,7	8,9	3,9	3,9	4,5	1,5
метан	8,7	7,6	17,4	10,0	4,5	7,1	6,0	5,7
этан	11,6	35,8	15,8	41,0	31,7	28,1	56,6	39,8
этилен	7,2	32,4	13,4	34,8	10,2	52,0	20,1	53,0
пропан	45,6	8,8	17,4	—	44,4	2,8	5,5	—
пропилен	8,5	9,4	8,3	5,3	5,3	6,1	7,3	—
изобутан	2,1	—	след	—	—	—	—	—
бутан	6,3	—	след	—	—	—	—	—
изо-бутилен	0,8	—	след	—	—	—	—	—
Σ олефинов	15,7	41,8	21,7	40,1	15,5	58,1	27,4	53,0
Конверсия по $C_3$	—	47,6	—	100	7,1	94,1	88,5	100
Конверсия по $C_4$	77,2	100	100	100	100	100	100	100
Выход АрУ	65,4	76,7	74,7	41,7	32,8	26,0	30,5	31,3
бензол	33,3	40,3	39,7	56,0	35,3	40,4	41,4	44,5
толуол	48,6	39,0	44,3	20,4	45,7	40,4	41,4	33,8
этилбензол	13,1	8,8	9,7	1,4	13,0	11,1	7,0	3,0
o-ксилол	3,3	1,3	3,1	след	2,5	0,9	1,2	0,7
$C_{8+}$	1,7	0,8	след	0,7	1,9	2,1	—	1,2
Нафталин	—	0,8	3,2	21,5	1,6	5,1	9,0	16,8

на катализаторе ПФК-1: 15,7% при 500 °C ( $C_3/C_4=0,6/1$ ); 10,3% при 550 °C ( $C_3/C_4=1/1$ ) и 10,0% при 580 °C ( $C_3/C_4=2,3/1$ ). На ПФК-4: 9,4% при 530 °C (0,6 : 1) и 7,3% при 550°C (2,3 : 1). Это объясняется тем, что для дегидрирования молекулы пропана до пропилена необходимо больше энергии, чем на крекинг по С-С связи.

Анализ табл. 1 и 2 показывает, что наиболее благоприятной для процесса дегидроциклизации СНГ с образованием АрУ, является смесь с соотношением  $C_3/C_4$ -алканов 0,6/1, где при 500°C на ПФК-1 максимальный выход АрУ достигает 76,9%, а на ПФК-4-76,7% (530°C). С повышением температуры выход ароматических углеводородов монотонно снижается: на ПФК-1 до 70,4% (530°C), 65,4% (550°C) и 44,5% (580°C), а на ПФК-4 от 76,7 (530°C) до 74,7% (550°C) и 41,7% (600°C), вследствие снижения доли реакции дегидроциклоолигомеризации низкомолекулярных алканов. С повышением температуры протекает более глубокий крекинг  $C_3-C_4$  н-алканов, о чем свидетельствует увеличение содержания метана и этана в продуктах реакции.

При превращении СНГ на ПФК-4 (табл. 2) модифицированном РЗЭ, выход АрУ из смеси

состава 2,3:1, где превалирует содержание пропана, колеблется в пределах 26–32,8% и практически мало изменяются с ростом температуры процесса. В этом случае, выход АрУ ниже в 2,3 раза ниже по сравнению с данными, полученными при конверсии смеси (0,6:1), что свидетельствует о низкой интенсивности процесса дегидроциклизации с ростом содержания пропана в СНГ. С повышением количества  $C_4$  алканов в составе фракции возрастает селективность процесса образования АрУ. Различие в превращении  $C_3-C_4$ -углеводородов обусловлено тем, что алкан с более длинной  $>\text{C}-\text{C}<$  цепочкой активируется легче и скорость его превращения в первичных реакциях выше, чем у алкана с более низким числом углеродных атомов. Образование АрУ термодинамически выгоднее из бутана [3, 4, 6, 7].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лапидус А.А., Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. Ароматизация этана на Ga-Р-цеолитах семейства пентасил // Нефтехимия. 2008. № 2. С. 83-86.
- Курмаев С.А., Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю. Влияние содержания связывающего на каталитические свойства цеолитсодержащих их катализаторов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 11. С. 30-32.

3. Миначёв Х.М., Дергачев А.А. Механизм ароматизации низших парафинов на пентасилах // Успехи химии. 1990. № 9. С. 1522-1549.

4. Брагин О.В. Каталитические реакции циклоолигомеризации низших олефинов и алканов с образованием АрУ // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 11. С. 1991-2018.

5. Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов. М.: Мир, 1988. С. 264.

6. Белоусова О.Ю., Ахметов А.Ф., Багаев А.В., Кутепов Б.И., Хуснутдинов Н.Н., Яноев Р.Ш. Изучение кинетических закономерностей процесса ароматизации углеводородов  $C_2-C_4$  // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. №7. С. 53-56.

7. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А., Бондаренко Т.Н., Боровинская Т.Б. Превращение алканов  $C_2-C_4$  на модифицированных цинком цеолитах типа пентасила// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 3. С. 512-514.

## Резюме

Наноөлшемді цеолит құрамды катализатордағы сүйытылған мұнай газы құрамының оның айналуына әсері қарастырылған. Сүйытылған мұнай газында пропан/бутан қатынасының хош иісті көмірсүтек шығымы төмендейтіндігі көрсетілген.

## Summary

Was studied the effect of liquefied oil gas content onto its conversion over redite containing nanosized catalysts. It was shown that increasing of propane/butane ratio in liquefied oil gas leads to decreasing of aromatic hydrocarbons yield.

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

Поступила 22.09.08г.