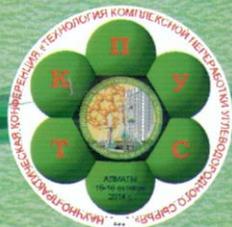


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ  
ЖАҢА ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР МЕН МАТЕРИАЛДАР ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ ИНСТИТУТЫ



Профессор Ж.Қ. Қайырбековтің  
70 жылдығына арналған

**«КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТТАРДЫ КОМПЛЕКСТІ  
ӨНДЕУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ»** атты  
халықаралық ғылыми-практикалық конференция

**МАТЕРИАЛДАРЫ**

*15-16 қазан 2014 жыл*



**МАТЕРИАЛЫ**

международной научно-практической конференции  
**«ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**,  
посвященной 70-летию профессора Ж.К. Кайырбекова

*15-16 октября 2014 года*



**MATERIALS**

of the International scientific and practical conference  
dedicated to the 70th anniversary of professor Zh.K. Kairbekov

**«TECHNOLOGY OF HYDROCARBON RAW MATERIAL  
COMPLEX PROCESSING»**

*October 15-16, 2014*

Г.К. Василина<sup>1</sup>, Р.М. Мойса<sup>2</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов,  
Казахстан г. Алматы  
v\_gulzira@mail.ru

## СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ АЛКАНОВ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Изучено влияние промотирующей добавки (литий) и способа ее введения на кислотные характеристики катализатора на основе природного цеолита в процессе конверсии низкомолекулярных алканов. Показано, что модифицирование цеолитсодержащих катализаторов литием снижает их активность за счет отравления преимущественно бренстедовских кислотных центров, уменьшает выход аренов и увеличивает селективность по этилену и пропилену. Наиболее эффективным способом введения лития в катализатор является механическое смешение.

**Ключевые слова:** цеолитсодержащие катализаторы, низшие олефины, природный цеолит, конверсия низших алканов.

### Введение

Производство низших олефинов относится к числу основных крупнотоннажных производств нефтехимической промышленности. Основным способом получения этилена и пропилена является пиролиз бензиновой фракции нефти в трубчатых печах и каталитический крекинг нефтяных фракции при получении моторных топлив. Однако ограниченные запасы нефти и ожидаемое после 2020 года существенное снижение ее добычи приводит к поиску путей перехода промышленности с традиционного нефтяного сырья на альтернативное углеводородное сырье к таким как природный газ, попутные нефтяные газы и отходящие газы нефтехимических производств (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>).

В связи с этим одной из актуальных задач является поиск эффективных катализаторов конверсии низших алканов в мономеры-олефины. Как известно [1-3], активность цеолитов в процессах конверсии углеводородного сырья обеспечивается наличием в них бренстедовских и льюисовских кислотных центров. Наиболее эффективным методом регулирования кислотности цеолитов является модифицирование их соединениями различных химических элементов. При этом установлено, что элементы-модификаторы могут внедряться в структуру цеолита, локализоваться на поверхности, вызывать деалюминирование, десилицирование, участвовать в образовании новых кислотных центров цеолита и разрушать исходные. Наибольший выход алкенов при конверсии низших алканов был получен при модифицировании ВКЦ ионами щелочных металлов, в том числе лития [4].

В данной работе изучено влияние способа введения модифицирующей добавки (литий) на кислотные характеристики и активность синтезированных катализаторов на основе природного цеолита в процессе конверсии пропан-бутановой фракции в низшие олефины.

### Эксперимент

Образцы катализаторов на основе цеолита месторождения Шанканай и бентонита Таганского месторождения синтезировали по методике [3], промотирование катализаторов осуществляли методом пропитки раствором углекислого лития и методом сухого смешения этой же соли с синтезированным катализатором. Количество введенного промотора составляло 3 мас. % лития от массы катализатора. Полученный катализатор формовали в виде экструдатов (цилиндры с длиной 10 мм и диаметром 2 мм), которые

затем высушивали и прокаливали в течение 6 часов в токе воздуха при температуре 550 °С.

Кислотные характеристики декатионированного цеолита и катализаторов на их основе измеряли методом ТПДА.

Процесс каталитической конверсии пропан-бутановой фракции проводили на лабораторной установке со стационарным слоем катализатора в температурном интервале 450-600 °С; скорости подачи сырья составляли 91, 220, 310 ч<sup>-1</sup>.

Качественный и количественный состав жидких и газообразных продуктов процесса синтеза низших олефинов проводили газохроматографическим методом на газовом хроматографе-HP 5890 серии П с массселективным детектором HP 5972 Hewlett-Packard.

### Результаты и их обсуждение

Введение щелочных металлов в ВКЦ [5] увеличивают конверсию пропана при 500 °С с 20,4 до 37,3 %, при этом селективность образования ароматических углеводородов уменьшается с 30,8 до 23,1 %. Наиболее значительное увеличение селективности наблюдается на цеолите, модифицированном ионами лития.

В связи с этим нами были изучены кислотные характеристики цеолитсодержащего катализатора, промотированного литием (3 масс. %) сухим смешением и методом пропитки и влияние способа введения промотирующей добавки на каталитическую активность в процессе превращения пропан-бутановой фракции в температурном интервале 500-600 °С. Количество взятого промотора было обусловлено тем, что в работе [6] было показано, что наибольшую селективность проявляют цеолитсодержащие катализаторы при промотировании 3 мас. % лития.

Кислотные характеристики декатионированного цеолита и промотированных литием цеолитсодержащих катализаторов представлены на рисунке 1.

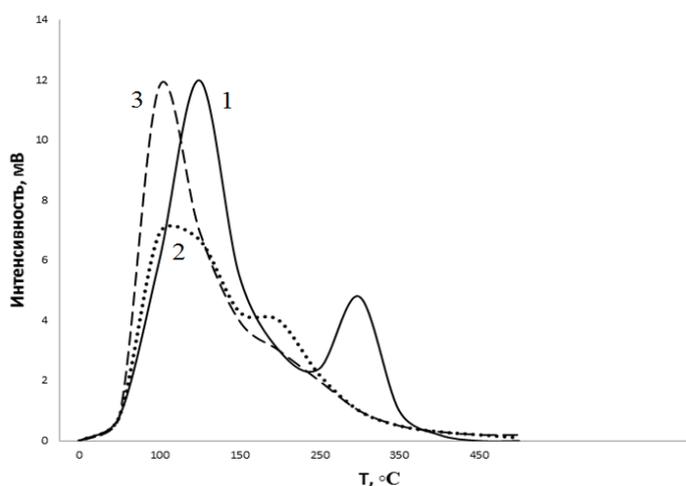


Рисунок 1 – Термодесорбционные спектры аммиака с катализатором, модифицированных литием:

1 – H-цеолит, 2 – 3 % Li<sub>2</sub>O (мех. смешение), 3 – 1 % Li<sub>2</sub>O (пропитка)

На термодесорбционной кривой NH<sub>3</sub> (рисунок 1, кривая 1) для декатионированного цеолита месторождения Шанканай наблюдаются два четко разделенных термодесорбционных пика с ярко выраженными температурными максимумами, что свидетельствует об узком распределении кислотных центров. Первый, низкотемпературный пик (T<sub>макс</sub>=120 °С) обычно относят к десорбции NH<sub>3</sub> с льюисовских кислотных центров, второй пик (T<sub>макс</sub>=285 °С) – с бренстедовских кислотных центров [7]. Согласно полученным данным, по термодесорбции аммиака, на поверхности

декаатионированного цеолита находятся, в основном, кислотные центры умеренно средней силы (83 %), и только 17% можно отнести к сильным кислотным центрам.

При введении в катализатор методом сухого смешения карбоната лития на термодесорбционной кривой (рисунок 1, кривая 2) четко выраженного высокотемпературного пика, соответствующего В-центрам исходного Н-цеолита на ТД-кривой не имеется, однако присутствует значительное плечо за низкотемпературным пиком. Кроме этого наблюдается сдвиг как низкотемпературного, так и высокотемпературного пиков влево, что указывает на уменьшение силы кислотных центров, очевидно обусловленное нейтрализующим действием катионов лития. На брэнстедовские центры исходного Н-цеолита введение таким методом лития оказывает более существенное влияние: соответствующий этим центрам пик значительно уменьшается по площади, при этом  $T_{max}$  пика снижается примерно на 120-130 °С, что свидетельствует о существенном снижении силы и концентрации кислотных центров высокотемпературной формы II по сравнению с силой этих центров исходного Н-цеолита. По-видимому, при получении цеолитсодержащего катализатора методом сухого смешения в твердой фазе происходит обратный процесс декаатионирования и центры Брэнстеда исходного цеолита подвергаются "катионированию".

ТД-кривая цеолитсодержащего образца, модифицированного литием методом пропитки (рисунок 1, кривая 3) показывает, что в отличие от механического смешения, такой способ введения лития сильнее способствует процессу катионирования цеолита. Таким образом, на модифицированном таким образом цеолитсодержащем катализаторе присутствуют преимущественно слабокислотные центры Льюиса.

Далее нами была изучена активность Н-цеолита в процессе превращения пропан-бутановой фракции в температурном интервале 450-600 °С при скорости подачи 200 ч<sup>-1</sup>. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние температуры на состав продуктов конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> при 220 ч<sup>-1</sup> на декаатионированном цеолите месторождения Шанканай

Образец	Выход продуктов конверсии, мас. %									Конверсия, мас. %
	T, °C	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Алкены	Ар УВ	
Н-цеолит	450	8,4	9,9	0,7	2,0	5,6	13,2	3,1	20,1	20
	500	15,1	13,7	2,1	2,8	8,4	14,7	5,3	25,3	33
	550	18,2	15,8	4,1	3,8	12,5	17,9	7,3	34,1	48
	600	24,7	13,3	5,2	4,2	18,5	19,0	10,3	40,5	80

Согласно данным таблицы 4 с увеличением температуры от 450 до 600 °С конверсия пропан-бутановой фракции увеличивается с 20 % при 450 °С до 80 % при 600 °С. При повышении температуры от 450 до 550 °С наблюдается увеличение количества ароматических углеводородов на 10 %, а при дальнейшем повышении температуры от 550 до 600 °С наблюдается углубление процесса крекинга исходного сырья, что свидетельствует о возрастании метана на 16 % и повышении выхода низших олефинов на 3 %.

Результаты влияния объемной скорости на состав продуктов конверсии пропан-бутановой смеси при температуре 600 °С в присутствии Н-цеолита представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние объемной скорости подачи сырья на состав продуктов конверсии пропан-бутановой смеси при температуре 600 °С в присутствии Н-цеолита.

	Выход продуктов конверсии, мас. %	Конверсия,
--	-----------------------------------	------------

Образец	W, ч <sup>-1</sup>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Алкены	Ар УВ	масс. %
Н-цеолит	91	27,3	17,9	2,5	1,5	20,3	21,2	4,9	42,6	74
	220	24,7	13,3	4,2	3,8	18,5	19,0	8,3	40,7	67
	310	15,2	15,1	8,4	4,4	6,6	8,9	13,5	18,2	57

Как следует из полученных данных (таблица 2) с увеличением объемной скорости (W) с 91 до 310 ч<sup>-1</sup> наблюдается увеличение выхода C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в 3 раза, уменьшение выхода аренов в 2,1 раза и уменьшение конверсии пропан-бутановой фракции в 1,4 раза.

Таким образом, дальнейшие исследования по активности синтезированных катализаторов были проведены при скорости подачи сырья 220 ч<sup>-1</sup>.

В таблице 3 представлены экспериментальные данные по влиянию способа введения лития в Н-цеолит на состав продуктов конверсии пропан-бутановой фракции.

Таблица 3 – Влияние способа модифицирования Н-цеолита литием на состав продуктов конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> при 220 ч<sup>-1</sup>

Катализатор	T, °C	Выход продуктов конверсии, мас. %								Конверсия, мас. %
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	Алкены	Ар УВ	
3 % Li/цеолит Пропитка	500	3,0	2,0	3,9	4,9	1,3	1,1	10,0	2,8	23
	550	8,3	3,4	6,1	6,4	0,5	1,0	13,8	2,0	49
	600	14,0	4,5	12,7	11,5	0,6	0,8	25,4	1,7	76
3 % Li/цеолит Смешение	500	4,3	2,2	8,3	11,5	1,4	1,2	20,0	3,0	51
	550	9,5	3,4	11,6	14,5	1,4	1,6	27,3	4,5	80
	600	16,7	4,9	17,7	17,8	3,6	3,2	37,7	7,2	83

Исследование конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на образцах катализаторах на основе природного цеолита, модифицированных различными способами литием (таблица 3), показали наличие корреляции между кислотными и каталитическими свойствами. Так, например, Li/Н-цеолит, приготовленный методом пропитки, имеет очень низкую активность; если у исходного Н-цеолита при 600 °C конверсия пропан-бутановой фракции составляет 80 %, то у Li/Н-цеолит (3 % Li<sub>2</sub>O, пропитка) она равна 76 %. На катализаторе, модифицированном литием механическим смешением, конверсия алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> при 600 °C составляет 83%.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в Н-цеолитсодержащий катализатор лития влияет на механизм процесса конверсии углеводородов, значительно уменьшая протекание вторичных реакций, за счет этого снижается выход ароматических углеводородов и увеличивается селективность образования низших олефинов. Показано, что наиболее эффективным способом введения лития в катализатор является механическое смешение.

### Литература

1 Ерофеев В.И., Шабалина Л.Б., Коваль Л.М., Минакова Т.С. Влияние модифицирования пентасилов щелочноземельными металлами на их кислотные и каталитические свойства в сопряженном процессе конверсии метанола и пропан-бутановой фракции // Ж. прикл. химии. – 2002. – Т.75., № 5. – С. 770-772.

2 Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ramoa Ribeiro F. Activation of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // Journal of Molecular Catalysis A-chemical. – 2006. – Vol. 255(1). – 131-158.

3 Мойса Р.М., Василина Г.К., Жубанов К.А. О формировании кислотных центров катализаторов ароматизации на основе модифицированных природных цеолитов // Вестник КазНУ, серия химическая. – 2009. – №3(55). – С. 163-168.

4 Трофимова А.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76, №6. – С. 1034-1037

5 Шакун А.Н., Ильичева Л.Ф., Воробьев Б.Л., Никитина Н.Л., Федоров В.А. Металлцеолитные катализаторы ароматизации углеводородных газов // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе». – М.: Наука, 1989. – С. 169-171.

6 Паренаго О.О., Лебедева О.Е., Иванова И.И., Вильярваль Н.Э., Латышева Л.Е., Скорникова С.А., Ченец В.В., Лунина Е.В. Кислотность и устойчивость к механическому воздействию модифицирующих покрытий внешней поверхности цеолитов типа ZSM-5 // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34, № 1. – С. 162-165.

7 Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Исаев С.А. ИК-спектроскопическое исследование влияния связующего на кислотные свойства цеолита в композициях оксид алюминия-пентасил // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 1. – С. 242-245.

Г.К. Василина, Р.М. Мойса

### **МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ТАБИҒИ КЛИНОПТИЛОЛИТТЕ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНДАРДАН ТӨМЕН ОЛЕФИНДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ**

Төмен молекулалық алкандардың конверсиясы процесінде табиғи цеолит негізіндегі катализатордың қышқылдық қасиеттеріне промоторлаушы қоспаның (литий) және оны еңгізу тәсілінің әсері зерттелді. Цеолитқұрамды катализаторды литиймен модифицирлеу көбіне Бренстед қышқылдық орталықтарын улаудың нәтижесінде оның белсенділігін төмендетеді, арендердің шығымын азайтады және этилен мен пропилен бойынша селективтілігін арттырады. Катализаторға литийды еңгізудің тиімді тәсілі механикалық араластыру болып табылады.

*Түйін сөздер:* Цеолитқұрамды катализаторлар, төмен олефиндер, табиғи цеолит, төмен олефиндердің конверсиясы.

Vasilina G.K., Moisa R.M.

### **SYNTHESIS OF LOWER OLEFINS FROM C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ALKANE ON A MODIFIED NATURAL CLINOPTILOLITE**

The influence promoting additive (Li) and its way of insertion on acidic properties of the catalyst based on natural zeolite in the lower alkanes conversion process was studied. It was shown that the modification of zeolite catalysts with lithium reduces their activity by poisoning advantageously Bronsted acid centers, reduces arenes yield and increases selectivity to ethylene and propylene. The most effective way of introducing of lithium in the catalyst is mechanical mixing.

*Keywords:* Zeolite catalysts, lower olefins, natural zeolite, the conversion of lower alkanes.