

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМ. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

---

**На правах рукописи**

**САИДА АЛИ КЫЗЫ ДЖАМАЛОВА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИЕ  
ТОПЛИВА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ,  
МОДИФИЦИРОВАННОМ Ni, Co, Cr**

**3349.01 – Химия и технология процессов газопереработки и  
2316.01 – Химическая кинетика и катализ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

*диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук*

**Баку – 2015**

Работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

**Научный консультант:** *доктор технических наук,  
профессор Касимов А.А.*

**Официальные оппоненты:** *член-корр. АМЭА,  
профессор Меджидов .А.А.,  
доктор химических наук,  
профессор, заслуженный  
деятель науки Байрамов М.Р.,  
доктор технических наук,  
профессор Гусейнова А.Д.*

**Ведущая организация:** *Азерб. Государственный Университет  
Нефти и Промышленности, Кафедра  
«Физической и аналитической химии» и  
«Химия и технология переработки нефти  
и газа».*

Защита состоится « 20 » ноября 2015 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета Д\_01.031 в Институте нефтехимических процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева НАНА (Адрес: АЗ-1025, г.Баку, пр.Ходжалы,30).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева НАНА.

Автореферат разослан « 12 » октября 2015 г.

**Ученый секретарь Диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор** **М.Д.Ибрагимова**

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Одной из важнейших задач нефтепереработки как с экологической, так и экономической точек зрения является эффективное использование углеводородов НПЗ и предприятий химической промышленности для производства светлых нефтепродуктов и сырья для нефтехимии. С расширением процессов нефтепереработки возрастают ресурсы олефинсодержащих газов, рациональная переработка которых в ценные нефтепродукты занимают важное место в народном хозяйстве. Задача использования газов каталитического крекинга может в значительной степени решена внедрением в нефтепереработку новых процессов алкилирования на цеолитсодержащих катализаторах.

В связи этим возникает задача расширения производства бензина-алкилата, на долю которого в настоящее время приходится приблизительно седьмая часть общего объема производимого в мире бензина.

Большую часть бензинового алкилата получают взаимодействием изобутана с олефинами  $C_2-C_5$  в присутствии  $H_2SO_4$ ,  $HF$ ,  $H_3PO_4$  в качестве катализатора. Недостатком этих производств является образование кислых гудронов, а также использование исключительно изопарафинов. В связи с этим возрастает важность разработки новых процессов с применением гетерогенных катализаторов. Разработка и внедрение процесса переработки газов НПЗ позволит вырабатывать дополнительное количество автомобильного бензина и резко сократить объем вредных выбросов в атмосферу, что будет способствовать улучшению экологической обстановки. Задачей настоящей диссертационной работы является разработка превращения  $C_3-C_4$  газов каталитического крекинга в высокооктановые бензиновые компоненты и выбор технологической схемы для осуществления этого процесса. Исследования, приведенные в диссертации выполнены в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХП НАНА (№ гос.регистрации 0106 AZ 00010; 0106 AZ 00018) ответственным, исполнителем является автор.

**Цель работы** заключается в разработке процесса получения высокооктанового компонента к бензинам из углеводородов  $C_3-C_4$ , содержащихся в газах каталитического крекинга на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах. Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- изучение реакции дегидрирования пропана и изобутана на модифицированных гетерогенных катализаторах;
- изучение изменения удельной поверхности и активности катализатора Ni,Cr,Sb,K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от времени и температуры прокалики;
- изучение пористо-структурной характеристики катализатора Ni,Cr,Sb,K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от условия приготовления катализатора;
- изучение магнитно-фазового состояния температуропроводности катализатора (Ni,Cr,Sb,K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в зависимости от температуры (400-750<sup>0</sup>C) и времени прокалики (1,5-6 часов);
- изучение магнитных и электронных свойств компонентов (Ni,Cr,Sb,K) оксидных катализаторов дегидрирования с целью выяснения их взаимодействия с носителем ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- изучение обменного взаимодействия между ионами Ni<sup>+2</sup> в Ni,Cr,Sb,K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в зависимости от температуры прокалики и исследование валентно-координационного состояния ионов Ni,Cr,Sb и K в составе катализатора дегидрирования;
- изучение фазового состава катализатора в зависимости от способа его приготовления;
- изучение влияния состава катализатора на его активность в реакции дегидрирования парафиновых углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>;
- изучение влияния состава исходного сырья на качество и количество образующихся жидких продуктов и определение их октановых чисел;
- составление материальных балансов получения жидких продуктов из ППФ, ББФ и газов каталитического крекинга;
- составление кинетической и математической модели реакции дегидрирования C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в присутствии кислорода воздуха;
- изучение влияния температуры, объемной скорости подачи сырья и количества вводимого кислорода на активность катализатора в реакции дегидрирования парафиновых углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>;
- изучение реакции образования жидких продуктов из газов каталитического крекинга на цеолитсодержащем катализаторе ОМНИКАТ-210П модифицированным Cr, Ni, Co;
- проведение технико-экономического обоснования процесса получения жидких продуктов из углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга;

- разработка технологической схемы процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, в высокооктановый компонент бензина.

#### **Научная новизна:**

- впервые установлено влияние приготовления модифицированного цеолита ОМНИКАТ-210П, приготовленного в условиях пониженного давления, на его активность в реакции алкилирования парафиновых углеводородов олефиновыми. Дегидрирование углеводородов протекает на металлах Cr, Ni, Co, нанесенных на цеолитсодержащие катализаторы. Наряду с дегидрированием парафиновых углеводородов наблюдается и изомеризация н-бутана в изобутилен, что способствует повышению октанового числа бензина до 94 п. по исследовательскому методу;

- впервые установлено, что катализатор, приготовленный в условиях пониженного давления, обладает узким распределением пор по радиусу, а наличие  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  обеспечивает высокую активность катализатора как в реакции дегидрирования, так и в реакции алкилирования. Для изучения реакции дегидрирования пропана и изобутана был разработан высокоактивный гетерогенный катализатор Cr, Co, Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- установлено, что при приготовлении катализатора в условиях пониженного давления образуются соединения  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , которые способствуют протеканию реакции дегидрирования парафинов;

- катализаторы полученные в условиях пониженного давления, содержат как окисленные ( $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), так и восстановленные ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Co}^0$ ) формы активных компонентов;

- установлено тормозящее влияние пропилена и водорода на скорость протекания реакции дегидрирования  $\text{C}_3\text{H}_8$  в присутствии кислорода воздуха. Установлено влияние парциального давления кислорода, углеводородов  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  и водорода на скорости образования пропилена и побочных продуктов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ), составлена кинетическая модель процесса;

- решение математической модели процесса дегидрирования пропана позволило установить перепад температуры по слою катализатора и концентрационные профили. Установлены условия протекания процесса в адиабатическом реакторе в присутствии кислорода воздуха и инертного разбавителя – азота.

**Практическая ценность:** Разработан процесс переработки олефинсодержащих газов, позволяющий вырабатывать дополнительное количество высокооктанового автомобильного бензина;

- в результате проведенных экспериментальных работ разработан высокоэффективный (Cr,Ni,Co,(Bi),K/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) катализатор дегидрирования пропана, изобутана, при котором выход олефинов достигал 60-65 % при селективности 90 %, что превышает соответствующие показатели современных промышленных процессов дегидрирования C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на 10-15 %. Установлены оптимальные условия проведения процесса (t=600-620°C, V=50-100 ч<sup>-1</sup>, τ<sub>k</sub>=1,9 с);

- разработана математическая модель процесса с учетом тепловых и материальных потоков дегидрирования пропана в присутствии кислорода воздуха. Установлены изменения концентрации исходных и конечных продуктов реакции дегидрирования пропана и температуры газового потока по высоте слоя катализатора. Результаты оптимизации процесса могут служить основой для промышленной реализации процесса;

- на основе проведенных исследований по изучению влияния технологических параметров процесса предложена предполагаемая схема протекания процесса превращения олефиновых и парафиновых углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга;

- представленный процесс надежный и не влияет отрицательно на окружающую среду, а предлагаемая технологическая схема позволяет превращать не только олефиновые углеводороды по одностадийной схеме, но и парафиновые углеводороды по двухстадийной схеме в жидкие продукты;

- при исходном сырье ППФ выход жидких продуктов на исходную фракцию составляет 82,9 % масс;

- при исходном сырье ББФ выход жидких продуктов на исходную фракцию составляет 72,2 % масс;

- выход жидких продуктов на сумму ППФ и ББФ фракции составил 77,5 % масс. Октановое число бензина по исследовательскому методу составляет 93-94 п, а по моторному методу 83 п.;

- качество целевого продукта и его состав определяли на Бакинском НПЗ им.Г.Алиева на что имеется акт испытания.

**Апробация работы:** Основные результаты диссертационной работы доложены:

- на II Бакинской Международной конференции им.акад.Мамедалиева по нефтехимии, июнь, 1996, Баку;

- на III Международной конференции, октябрь, 1998, Баку (2 тезиса);

- на II Международной конференции по Охране окружающей среды, май, 1999 г., Сумгаит;

- на V Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, сентябрь, 2002, Баку (2 тезиса);

- на Конференции «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий», Институт катализа им.Г.К.Борескова, СО РАН, сентябрь, 2005, Новосибирск;

- на Международной Российской конференции, сентябрь, 2008, Новосибирск;

- на Республиканской научной конференции, посвященной 85 летнему юбилею академика Т.Н.Шахтактинского, октябрь, 2011, Баку;

- на IV Российской Конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», посвященной 100-летию со дня рождения З.А.Дорогочинского, сентябрь, 2012, Звенигород;

- на II Российско-Азербайджанском Симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». С.Петербург, Россия, 17-19.09.2013;

- на Научной конференции, посвященной 105-летию со дня рождения акад.М.Ф.Нагиева, Институт Катализа и Неорганической Химии, 2013, Баку;

- на I Санкт-Петербургском Международном форуме, 2013, сент.

- на Научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения акад.С.Д.Мехтиева, 2014, Баку;

- на II Российском конгрессе по катализу «Роскатализ», 2014, Самара

- 2<sup>nd</sup>International Conference on Energy Regional Integrat on and Socio-Ekonomic Develoment. Baku, ECO-2014.

**Публикации:** По теме диссертации опубликовано 51 научных трудов, из них 33 статьи (10 статей в зарубежных изданиях, из 9 статей 5 опубликован за рубежом), 15 тезисов докладов на международных и республиканских конференциях и получено 2 патента, 1 заявка Азербайджана.

**Личное участие автора:** Соискателю принадлежат основные идеи, определение цели и направлений работы, непосредственное участие в постановке и проведении эксперимента, анализ, систематизация и обсуждение полученных результатов, формулировка основных выводов, научной и практической ценности диссертации.

**Объем и структура работы:** Диссертация состоит из введения, семи глав, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего – библиографические ссылки. Общий объем работы – 347 страниц, из них 72 таблицы и 69 рисунков.

**Первая глава** диссертации посвящена литературному обзору, в котором рассматривается современное состояние проблемы в области исследования и разработки процессов получения пропилена, изобутилена и алкилирования углеводов.

**Во второй главе** диссертации изложены методика эксперимента, анализ сырья, продуктов реакции и способы приготовления катализаторов.

**В третьей главе** приведены результаты анализов по изучению пористо-структурных, физико-химических характеристик катализаторов методами БЭТ, РФА, ЭСДО, магнитных характеристик и определена их электропроводность.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований влияния технологических параметров процесса на реакцию дегидрирования пропана.

**В пятой главе** представлены результаты влияния технических параметров исследований влияния технологических параметров на реакцию дегидрирования изобутана.

**В шестой главе** диссертации приведены результаты изучения кинетических закономерностей превращения пропана на синтезированных катализаторах в присутствии кислорода воздуха и разработана математическая модель процесса.

**Седьмая глава** диссертации посвящена превращению парафиновых и олефиновых углеводородов в газах каталитического крекинга на цеолитах, модифицированных различными металлами.

Диссертация завершается выводами, в которых резюмированы основные результаты исследований, и списком цитированной литературы.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ. КАТАЛИЗАТОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведен выбор оптимального катализатора для превращения низкомолекулярных углеводородов  $C_3$ - $C_4$  на гетерогенном катализаторе в безкислородном режиме и в присутствии кислорода воздуха. Исследование проведено в проточном реакторе из кварцевого стекла. Для проведения исследований использовали катализатор, в состав которого входят металлы, % мас.: Cr-10÷15; Co-2÷3; Ni-2,4÷ 4; Bi-3÷5; K-1÷3 и остальное 81,5-70% -  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Сушку ( $\sim 120^\circ C$ ) и прокалику ( $640$ - $650^\circ C$ ) катализатора проводили в условиях пониженного давления ( $P_{\text{ост.}}=0,013 \times 10^{-5}$  Па). Анализ контактного газа проводили на хроматографе ЛХМ-80, а фазовый состав катализатора определяли рентгенографическим методом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М.

В таблице 1 приводится состав оптимального образца катализатора и условия его приготовления.

**Таблица 1.**

**Характеристика Ni, Cr (Bi), Co, K/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  катализатора**

	Условия синтеза	
	Понижен.давление ( $P_{\text{ост.}}=0,013 \times 10^{-5}$ Па)	Атмосф.давление ( $P=1,01 \times 10^{-5}$ Па)
Размер гранул, мм	2-3	2-3
Удельная поверхность, $m^2/g$	125,2	60,0
Объем пор, $cm^3/g$	0,18	0,16
Насыпная масса, $g/cm^3$	0,714	0,84

Выход пропилена в присутствии приготовленного катализатора в условиях атмосферного и пониженного давления находится на уровне 37,3 и 48,5 при селективности 84,4 и 90,3 %.

Активность катализатора, приготовленного в условиях пониженного давления объясняется наличием в его составе таких соединений как  $K_2Cr_2O_7$ ,  $NiAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ , которые образуются в значительно больших количествах, чем в катализаторе приготовленным в условиях атмосферного давления.

В результате проведенных исследований было установлено, что образцы катализаторов, приготовленные в условиях пониженного давления, обладают большей активностью по сравнению с образцами катализаторов того же состава, но приготовленных в условиях атмосферного давления (таблица 2). В качестве оптимального катализатора выбран

образец № 9 состава Cr, Co, Ni(Bi), K/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный в условиях пониженного давления.

**Таблица 2.**

**Изменение концентрации углеводородов контактного газа и выхода C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в зависимости от состава и способа приготовления катализатора (температура - 590<sup>0</sup>C, время реакции-30 мин, V=400ч<sup>-1</sup>)**

№ обр	Усл. приг.	Состав контактного газа, % мол.					Выход C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % мол.	
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	на проп. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	на разл. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	A	14,63	2,22	4,26	65,74	13,15	14,46	52,2
	B	15,74	2,08	3,11	64,71	14,36	16,9	70,92
2	A	22,67	6,06	7,18	41,83	22,26	32,18	81,47
	B	25,1	4,37	4,8	41,33	24,4	35,23	87,37
3	A	25,1	7,14	10,74	33,64	23,38	36,66	77,59
	B	26,44	6,48	7,96	35,16	23,96	37,47	83,25
4	A	30,0	6,34	7,61	26,84	29,21	45,21	77,35
	B	30,15	5,32	5,97	28,89	29,67	46,23	84,07
5	A	29,94	2,30	1,57	38,09	28,10	40,12	87,95
	B	32,23	6,94	7,05	29,8	23,98	42,57	90,09
6	A	28,83	5,34	6,01	40,13	19,69	31,36	86,51
	B	29,44	6,01	6,17	36,23	22,15	35,64	85,36
7	A	29,7	5,23	5,38	36,66	23,03	36,05	84,28
	B	28,80	5,95	5,75	32,50	24,0	38,53	89,43
8	A	26,13	4,21	6,14	37,70	25,82	36,66	78,95
	B	33,4	7,4	8,98	24,74	25,48	46,23	83,57
9	A	26,53	5,42	4,72	37,91	25,42	37,27	84,41
	B	31,04	4,15	4,42	29,48	30,91	48,54	90,29

**A** – атмосферное давление;

**B** - пониженное давление.

### **Изучение пористо-структурных характеристик катализатора**

Изучены пористо-структурные характеристики Cr, Co, Ni, K/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в зависимости от способа их приготовления и влияние этих изменений на активность и селективность синтезировать

ванных катализаторов. В качестве опытных образцов взяты катализаторы, изготовленные в условиях пониженного и атмосферного давления.

В результате исследований установлено, что катализаторы, приготовленные в условиях пониженного давления, имеют большую удельную поверхность по сравнению с катализатором, приготовленным в условиях атмосферного давления. Катализатор, подвергнутый вакуумной обработке имеет удельную поверхность на 30-40% выше, чем катализатор приготовления при атмосферном давлении.

В катализаторе, приготовленном в условиях пониженного давления поры распределены в узком интервале радиусов. Объем пор катализатора, приготовленного в условиях пониженного давления по сравнению с катализатором, приготовленным в условиях атмосферы на 12-15% больше.

### **Изучение изменения магнитно-фазового состояния Ni-Cr-Sb-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора**

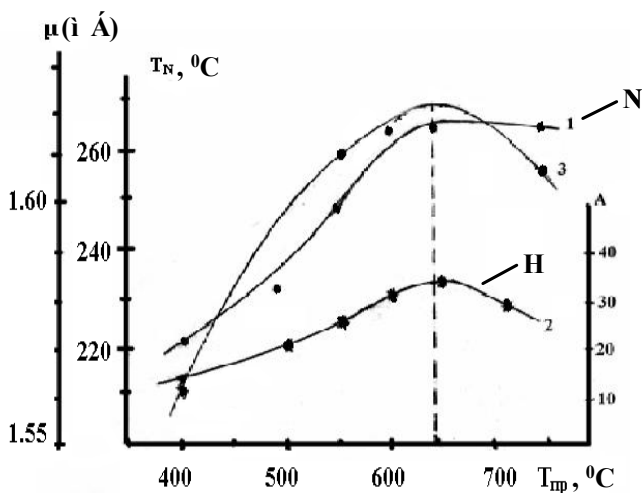
Проведены исследования по выявлению изменений происходящих в магнитных свойствах катализаторов в зависимости от условия синтеза, температуры прокалики и ее продолжительности, а также степени взаимодействия между ионами Ni<sup>2+</sup> с целью оценки влияния этих свойств на активность катализаторов в реакции дегидрирования пропана.

С точки зрения катализа особое значение при исследовании аналогичных катализаторов имеет вопрос о распределении NiO и ионов Ni<sup>2+</sup> на поверхности и в объеме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от концентрации никеля, условий приготовления и термической обработки катализаторов, а также влияния температуры прокалики, ее продолжительности и реакционной среды на температуру магнитного фазового перехода в точке Нееля.

Выше температуры Нееля энергия магнитного взаимодействия становится больше  $kT$  ( $E_{\text{магн.}} > kT$ ), при этом антиферромагнетизм разрушается, а система становится парамагнитной.  $kT$  – это энергия, необходимая для того, чтобы перевести вещество из состояния полной упорядоченности, в состояние, где исчезает порядок.

На рисунке 1 представлены изменения магнитного момента, температуры Нееля и каталитической активности (Cr-Ni-Sb-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) катализаторов дегидрирования пропана, полученных при пониженных давлениях.

С ростом температуры прокалики от 400 до 650<sup>0</sup>С  $T_N$  смещается в сторону высоких температур и увеличивается от 220 до 270<sup>0</sup>С.



**Рис. 1.** Зависимость температуры Нееля, магнитного момента и активности  $\text{Cr-Ni-Sb-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора от температуры прокалики: 1 - температура Нееля  $T_N$  ( $^\circ\text{C}$ ); 2 - активность катализатора, А (% мол); 3 - значение магнитного момента ( $\text{Cr-Ni-Sb-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) катализатора,  $\mu$  (мБ).

Наблюдается симбатное изменение  $T_N$  и активность в зависимости от  $T_{\text{пр.к}}$ . Смещение  $T_N$  в сторону высоких температур указывает на то, что усиливается степень антиферромагнитного взаимодействия между ионами металлов. С другой стороны, процесс формирования структуры катализатора может протекать с образованием новых магнитных фаз типа  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ . Симбатное изменение  $T_N$  и активность может быть обусловлено тем, что активными центрами являются аналогичные фазы, находящиеся не в антиферромагнитном состоянии.

Выше  $400^\circ\text{C}$  образовавшиеся антиферромагнитные фазы с ростом температуры прокалики разрушаются и выше  $T_N$  становятся парамагнитными. В области протекания реакции ( $T=500\text{-}600^\circ\text{C}$ ) катализатор находится в парамагнитном состоянии.

Выше  $650^\circ\text{C}$  температура Нееля остается постоянной и активность падает. Вероятно, это обусловлено формированием структуры катализатора и образованием новых антиферромагнитных фаз, приводящих к падению концентрации парамагнитных центров. С ростом  $T_{\text{пр}}$  от  $400$  до  $650^\circ\text{C}$  наблюдается рост  $\mu$ . В области температуры прокалики

( $T_{пр.}=750^{\circ}\text{C}$ ) обнаружено заметное снижение концентрации парамагнитных центров. В этой области  $T_N$  остается постоянной. Это указывает на то, что с упорядочением структуры катализаторов  $T_N$  остается неизменной, а активность уменьшается. Таким образом, резюмируя вышеизложенное, можно сделать заключение, что активные центры в реакции дегидрирования пропана парамагнитны и они образуются по мере увеличения температуры прокалики выше  $T_N$ .

### **Исследование валентного и координационного состояния ионов Ni, Cr, Co и K в составе катализатора**

В целях определения валентного и координационного состояния ионов металлов Cr, Ni, Co, и K в составе катализатора, приготовленного в условиях атмосферного и пониженного давления исследованы массивные и нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  системы.

Электронные спектры диффузного отражения в области  $50000\text{--}100000\text{ см}^{-1}$  сняты на спектрофотометре «Specord M40».

На основе спектрального (ЭСДО и РФА) исследования состояния ионов Cr, Co, Ni и K в составе массивных и нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксидных систем можно сделать следующие выводы:

- условия синтеза катализаторов (атмосферное давление или вакуум) определяющим образом влияют на валентное и координационное состояние ионов переходных элементов (Cr, Ni, Co), входящих в состав катализаторов;

- катализаторы, полученные при атмосферном давлении содержат окисленные формы ионов хрома, никеля и кобальта -  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_h)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)$ , и  $\text{Co}^{3+}(\text{Co}^{2+})$  входящие в состав фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiCo}_3\text{O}_4$ ;

- катализаторы, полученные в условиях вакуума, содержат как окисленные [ $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_h)$ ,  $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)$  и  $\text{Co}^{3+}(\text{Co}^{2+})$ ], так и восстановленные  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  формы активных компонентов. Можно констатировать факт сосуществования окисленных и восстановленных форм ионов переходных металлов как в 2-х, так и в 3-х компонентных оксидных системах;

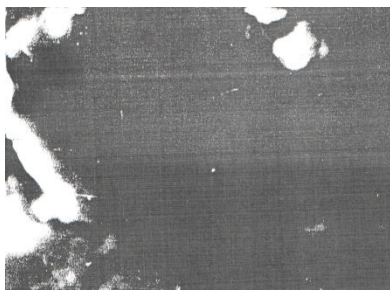
- в сочетании с переходным элементом ионы  $\text{V}^{3+}$  более устойчивы к восстановительным процессам и оказывают, в случае системы Ni-Vi, стабилизирующее воздействие на ионы  $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)$ , что проявляется в устойчивости ионов никеля к восстановительным процессам;

- в отличие от массивных систем при нанесении указанных элементов на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  протекают процессы образования химических соединений типа поверхностных шпинелей  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;

- сравнительно высокая каталитическая активность 4-х компонентных систем, полученных в условиях вакуума, связана, вероятно, с присутствием в системе как окисленных, так и восстановленных форм нанесенных элементов.

Проведена электронная микрофотография реплики со скопа образцов катализаторов приготовленных в обычных условиях и в условиях пониженного давления (рис.2). Данные кристаллики в наилучшей степени проявляются при увеличении в 5000 раз. На поверхности катализатора после вакуумной обработки образуются поры от 0,5 до 5 мк. Таких пор при обычной обработке совершенно не наблюдается. После вакуумной обработки на поверхности  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружены микрокристаллики размером от 0,2 до 2 мк. При обычной обработке на поверхности наблюдаются кристаллики от 0,2 до 0,3 мк, т.е. гораздо меньше, чем при вакуумной обработке. Катализатор состоит из квазиглобул различного размера. В результате касаний таких первичных частиц образуются поры, которые в свою очередь создают определенную работающую поверхность.

На снимках I и II наглядно видна разница в кристаллической структуре катализаторов приготовленных в условиях пониженного и атмосферного давления. На снимке I кристаллики четко обозначены, а на снимке II грани размыты. Причем количество кристалликов на снимке I значительно больше, чем на снимке II и кристаллики относительно равномерно распределены на поверхности катализатора.



II



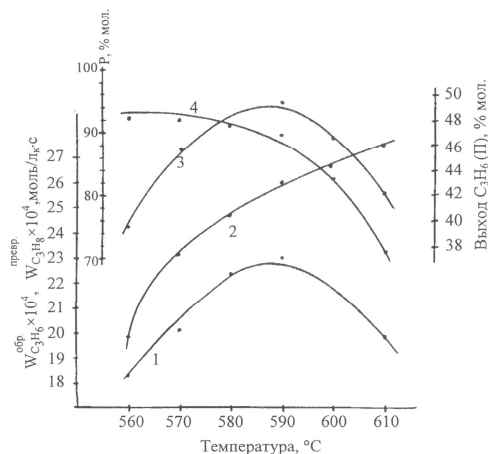
I

**Рис.2** Электронная микрофотография со скола образцов катализаторов, приготовленных в условиях пониженного (I) и атмосферного давления (II).

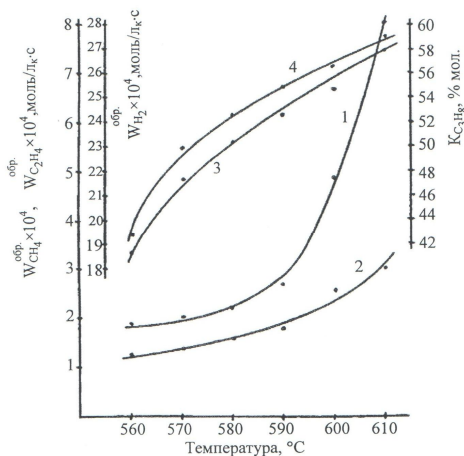
## Влияние технологических параметров процесса дегидрирования пропана и изобутана на оптимальном катализаторе

Влияние температуры изучено в пределах температур 560-610<sup>0</sup>С, при объемной скорости подачи сырья 400 ч<sup>-1</sup> в кварцевом реакторе, со стационарным слоем катализатора. Результаты приведенных экспериментов отобраны через 30 минут. В исходном сырье количество углерода составляет 8,16 г/час, водорода 1,815 г/час. По мере повышения температуры реакции, количества контактного газа растет от 7,2 л/ч при 560<sup>0</sup>С до 8,395 л/ч при 610<sup>0</sup>С. С увеличением температуры реакции увеличивается количество образующихся низкомолекулярных углеводородов С<sub>1</sub>-С<sub>2</sub> и водорода. Повышение температуры реакции от 560<sup>0</sup>С до 590<sup>0</sup>С способствует увеличению скорости образования пропилена от 18,38·10<sup>-4</sup> до 23,08·10<sup>-4</sup> моль/л<sub>к</sub>·с. При температуре реакции выше 590<sup>0</sup>С наблюдается падение скорости образования пропилена от 23,08·10<sup>-4</sup> при 590<sup>0</sup>С до 19,84·10<sup>-4</sup> моль/л<sub>к</sub>·с при 610<sup>0</sup>С. Однако скорость превращения пропана в интервале 560-610<sup>0</sup>С постоянно растет (рис.3) от 19,87·10<sup>-4</sup> при 560<sup>0</sup>С до 27,75·10<sup>-4</sup> моль/л<sub>к</sub>·с при 610<sup>0</sup>С. Причем, в пределах температуры 560-570<sup>0</sup>С наблюдается резкое повышение скорости превращения пропана от 19,87·10<sup>-4</sup> при 560<sup>0</sup>С до 23,29·10<sup>-4</sup> моль/л<sub>к</sub>·с при 570<sup>0</sup>С. Таким образом, повышение температуры реакции лишь на 10<sup>0</sup>С (560-570<sup>0</sup>С) приводит к увеличению скорости превращения пропана на 3,42 моль/л<sub>к</sub>·с, тогда как повышение температуры от 570<sup>0</sup>С до 610<sup>0</sup>С (на 40<sup>0</sup>С) приводит к повышению скорости превращения пропана на 4,46 моль/л<sub>к</sub>·с. Это свидетельствует о том, что наибольшая степень превращения пропана приходится на 570<sup>0</sup>С. Некоторое превышение скорости образования водорода над скоростью образования пропилена означает, что часть пропилена подвергается вторичным реакциям крекинга, что приводит к образованию низкомолекулярных углеводородов С<sub>1</sub>-С<sub>2</sub>.

Выход пропилена при повышении температуры от 560<sup>0</sup>С до 590<sup>0</sup>С повышается (рис.3,кр.3) от 39,32 до 49,5 % моль (таблица 4). Дальнейшее повышение температуры от 590<sup>0</sup>С до 610<sup>0</sup>С приводит к снижению выхода пропилена до 42,36 % мол. Селективность процесса дегидрирования при повышении температуры от 560 до 610<sup>0</sup>С снижается (рис.3, кр.4) от 92,4 до 71,47 %. При этом скорости образования СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> при температурах выше 590<sup>0</sup>С резко растут (рис.4,кр.1 и 2), а селективность процесса при этом уменьшается в значительных пределах от 90,03 до 71,47 %, скорость образования Н<sub>2</sub> (рис.4,кр.3) по мере повышения температуры 560-610<sup>0</sup>С растет.



**Рис.3.** Изменение выхода  $C_3H_6$  и скорости образования  $C_3H_6$  и превращения  $C_3H_8$  в зависимости от температуры реакции: 1–скорость образования  $C_3H_6$  ( $W_{C_3H_6}^{обр.}$ ), 2–скорость превращения  $C_3H_8$  ( $W_{N_3I_6}^{i\ddot{a}\ddot{a}\ddot{a}\ddot{a}}$ ), 3 – выход  $C_3H_6$ , % мол., 4 – селективность образования  $C_3$ , % мол.



**Рис.4.** Изменение скоростей образования  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2$  и конверсии  $C_3H_8$  (% мол.) от температуры реакции: 1–скорость образования  $CH_4$  ( $W_{NI_4}^{i\ddot{a}\ddot{a}}$ ), 2–скорость образования  $C_2H_4$  ( $W_{N_2I_4}^{i\ddot{a}\ddot{a}}$ ), 3–скорость образования  $H_2$  ( $W_{I_2}^{i\ddot{a}\ddot{a}}$ ), 4–конверсия  $C_3H_8$ ,  $K(C_3H_8)$



Суммарная конверсия пропана растет (рис.4,кр.4) в пределах температур от 560 до 610<sup>0</sup>С от 42,56 до 59,27 % моль (таблица 3). Снижение концентрации пропилена и пропана означает, что наряду с дегидрированием пропана до пропилена, имеет место расщепление пропана и пропилена до низкомолекулярных углеводородов. Причем, снижение концентрации пропилена в зависимости от температуры происходит несколько быстрее, чем изменение концентрации пропана, что свидетельствует о превышении скорости распада пропилена над скоростью распада пропана при повышении температуры.

Таблица 3.

**Изменение количества и состава контактного газа в зависимости от температуры реакции, при объемной скорости подачи сырья 400 час<sup>-1</sup>**

t, °С	Состав контактного газа, % мол.					Количество контактного газа, л/ч	Селективность, %	Конверсия, %
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			
560	26,94	4,58	2,50	39,17	26,81	7,200	92,40	42,56
570	29,95	4,99	2,77	32,59	29,70	7,578	92,00	49,69
580	31,30	5,17	2,95	30,03	30,55	7,728	91,20	52,70
590	32,20	5,62	3,14	28,12	30,92	7,858	90,03	54,98
600	32,77	8,28	4,30	26,34	28,31	8,086	82,30	56,60
610	34,90	12,03	4,47	23,82	24,78	8,395	71,47	59,27

Увеличение объемной скорости подачи C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> от 100 до 500 ч<sup>-1</sup> приводит к повышению линейной скорости газового потока (t=590<sup>0</sup>С) от 0,351 до 1,829 см/с, при снижении времени контакта от 12,53 до 2,41 с.

С увеличением объемной скорости подачи сырья выход пропилена растет от 41,5% при объемной скорости 100 ч<sup>-1</sup> до 49,5 % при объемной скорости 400 ч<sup>-1</sup>. Дальнейшее повышение объемной скорости подачи пропана приводит к снижению выхода пропилена до 48,3 % при объемной скорости 500 ч<sup>-1</sup>(таблица 4). При оптимальной объемной скорости подачи пропана 400 ч<sup>-1</sup> время контакта составляет 2,99 с. При этом конверсия пропана находится на уровне 55 % при селективности процесса 90 %.

Снижение конверсии пропана от повышения объемной скорости подачи сырья (100-500 ч<sup>-1</sup>) сопровождается повышением селективности протекания процесса от 71,4 до 91,4 % (таблица 4). Это хорошо согласуется с тем, что при повышении объемной скорости подачи сырья (снижение времени контакта), хотя конверсия пропана значительно

снижается (от 58,1 до 52,8 %), однако выход пропилена еще достаточно высок и составляет 48,25 % моль при объемной скорости 500 ч<sup>-1</sup>.

Таблица 4.

**Изменения скоростей образования продуктов реакции превращения C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> от величины объемной скорости подачи сырья при 590<sup>0</sup>C**

V, час <sup>-1</sup>	Скорость образования C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , W·10 <sup>4</sup> , моль/л·с				Скорость превращения C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , W·10 <sup>-4</sup> , моль/л·с	Выход C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % моль	Селективность, %
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>			
100	6,19	1,20	0,60	4,65	6,82	41,48	71,4
200	12,59	2,01	1,49	10,41	13,25	44,5	78,5
300	18,16	2,61	1,85	16,37	19,51	46,64	83,6
400	24,14	2,4	1,55	23,08	26,0	49,5	90,0
500	29,91	2,66	1,7	28,25	30,92	48,25	91,4

В таблице 5 приведен материальный баланс процесса дегидрирования пропана на Cr, Co, Ni, K/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, при оптимальных условиях проведения процесса (t=590<sup>0</sup>C, V=400 ч<sup>-1</sup>). Исследования по дегидрированию изобутана проведены в изотермическом реакторе проточного типа (таблица 6).

Таблица 5.

**Материальный баланс процесса дегидрирования пропана на Cr, Co, Ni, K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, при оптимальных условиях (t=590<sup>0</sup>C, V=400ч<sup>-1</sup>)**

C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Подано, г·ч <sup>-1</sup>			% масс	Получено, г·ч <sup>-1</sup>			% масс
	Σ	C	H		Σ	C	H	
H <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,225	-	0,225	2,26
CH <sub>4</sub>	0,121	0,091	0,030	1,21	0,315	0,237	0,078	3,16
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,087	0,075	0,012	0,88	0,309	0,265	0,044	3,10
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	-	4,556	3,906	0,650	45,67
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	9,640	7,887	1,753	96,64	4,340	3,551	0,789	43,51
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,075	0,064	0,011	0,75	-	-	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,052	0,043	0,009	0,52	-	-	-	-
«C»	-	-	-	-	0,201	0,201	-	2,01
«H»	-	-	-	-	0,029	-	0,029	0,29
Σ	9,975	8,160	1,815	100	9,975	8,160	1,815	100

Влияние температуры процесса дегидрирования изобутана изучены в пределах 560<sup>0</sup>С-620<sup>0</sup>С, при объемной скорости подачи сырья 430 ч<sup>-1</sup> в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора

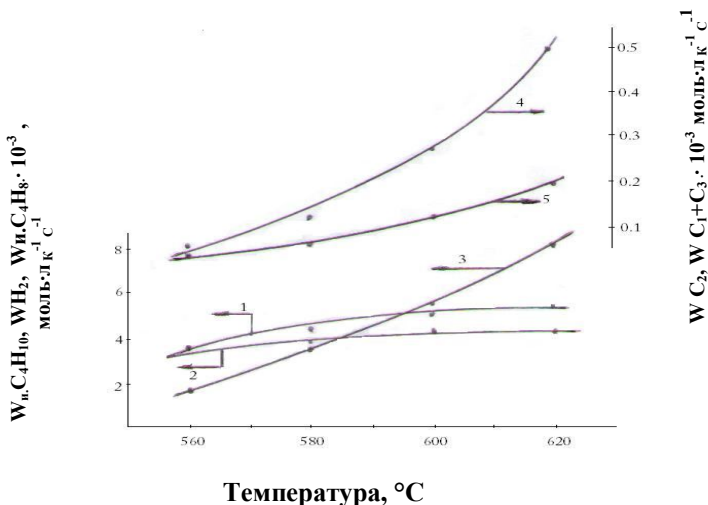
Таблица 6.

Изменение скоростей реакции в зависимости от температуры процесса дегидрирования изобутана:  
(расход изобутана — 3,002 л/ч; V<sub>кат.</sub>=7 см<sup>3</sup>; V<sub>об.ск.</sub>=430 ч<sup>-1</sup>)

Угле- водо- роды	Тем- пера- тура, °С	Количес- тво углево- дородов V·10 <sup>-2</sup> , моль·ч <sup>-1</sup>	Скорость реакции W·10 <sup>-3</sup> , моль·л <sub>к</sub> <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Концент- рация углево- дородов С·10 <sup>-3</sup> , моль·л <sup>-1</sup>	S, %	K, %	A, %
и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	560	6,23	-2,845	5,46	94,2	53,5	50,3
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>		6,80	2,698	5,95			
ΣС <sub>2</sub>		0,40	0,159	0,35			
Σ(С <sub>1</sub> +С <sub>3</sub> )		0,34	0,137	0,30			
Н <sub>2</sub>		4,50	1,786	3,94			
и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	580	5,50	-3,120	4,210	93,4	58,6	54,7
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>		7,33	2,910	5,560			
ΣС <sub>2</sub>		0,56	1,122	0,420			
Σ(С <sub>1</sub> +С <sub>3</sub> )		0,41	0,163	0,311			
Н <sub>2</sub>		6,89	2,730	5,220			
и .С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	600	4,60	-3,492	3,07	90,3	65,7	59,3
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>		7,95	3,155	5,31			
ΣС <sub>2</sub>		0,93	0,369	0,62			
Σ(С <sub>1</sub> +С <sub>3</sub> )		0,56	0,222	0,37			
Н <sub>2</sub>		0,09	3,570	6,01			
и .С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	620	4,24	-3,635		85,3	68,4	58,4
и .С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>		7,81	3,100	2,400			
ΣС <sub>2</sub>		1,48	0,587	4,420			
Σ(С <sub>1</sub> +С <sub>3</sub> )		0,73	0,289	0,839			
Н <sub>2</sub>		12,50	4,960	0,414			

Активность катализатора растёт от 50,3 % при температуре 560<sup>0</sup>С до 59,3 % при температуре 600<sup>0</sup>С, а затем снижается до 58,4% при температуре 620<sup>0</sup>С. Селективность реакции снижается от 94,2 до 85,3%. Оптимальная температура является 600<sup>0</sup>С, при которой конверсия находится на уровне 65,7 % при селективности 90,3 %, а активность катализатора находится на уровне 59,3 %. В области

температур 560-600<sup>0</sup>С наблюдается увеличение скорости реакции превращения изобутана от  $2,85 \cdot 10^{-3}$  до  $3,49 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. В пределах температуры 560-620<sup>0</sup>С наблюдается увеличение скорости расщепления изобутана и изобутена (рис.5,кр.1) в пределах температуры 560-600<sup>0</sup>С скорость образования изобутена увеличивается с  $2,7 \cdot 10^{-3}$  до  $3,1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Причем превращения изобутана при температуре 600<sup>0</sup>С и выше растет значительно быстрее, чем скорость образования изобутена (рис.5,кр.2), что, по-видимому, связано с тем, что при этой температуре и выше наблюдается увеличение скорости расщепления изобутана (рис.5,кр.5) и изобутена. Образование низкомолекулярных углеводородов (С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>) приводит к снижению селективности процесса (таблица 6). Повышение скорости образования Н<sub>2</sub> при температуре выше 600<sup>0</sup>С связана с увеличением скорости дегидрирования (рис.5,кр.3).



**Рис.5. Изменение скорости превращения изобутана и образования продуктов реакции Н<sub>2</sub>, изоС<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>2</sub> и С<sub>1</sub>+С<sub>3</sub> от температуры:**

1-скорость превращения изоС<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> ( $\bar{W}_{\text{эф}} \bar{N}_{4\text{H}_{10}}$ ); 2-скорость образования изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> ( $W_{\text{эф}} \bar{N}_{4\text{H}_8}$ ); 3-скорость образования Н<sub>2</sub> ( $W_{\text{H}_2}$ ); 4-скорость образования С<sub>2</sub> ( $W_{\text{C}_2}$ ); 5 - скорость образования С<sub>1</sub>+С<sub>3</sub> ( $W_{\text{C}_1+\text{C}_3}$ ).

На катализаторе, приготовленном в условиях пониженного давления, изучено влияние объемной скорости подачи и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> на активность катализатора при температуре 600<sup>0</sup>С.

Таблица 7.

Изменение состава контактного газа в зависимости от объемной скорости подачи и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> (t=600<sup>0</sup>С)

Углеродородный состав контактного газа	Объемная скорость подачи и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> время ч. <sup>-1</sup>	Время контакта τ, с	Концент. углеводов., С×10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup>	Колич. углеводов. V×10 <sup>-2</sup> моль·ч <sup>-1</sup>	Скорость реакции, W×10 <sup>-3</sup> моль·л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	250	2,17	0,01830	5,659	2,250
C <sub>2</sub>			0,00178	0,550	0,218
C <sub>1</sub> +C <sub>3</sub>			0,00096	0,296	0,117
и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>			0,00884	2,733	- 2,010
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>			0,01478	4,570	1,810
H <sub>2</sub>	860	0,52	0,0156	15,010	5,960
C <sub>2</sub>			0,00174	1,670	0,660
C <sub>1</sub> +C <sub>3</sub>			0,00074	0,7160	0,284
и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>			0,0121	11,60	- 6,07
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>			0,0145	13,99	5,550
H <sub>2</sub>	1540	0,296	0,0144	23,77	9,430
C <sub>2</sub>			0,00165	2,720	1,080
C <sub>1</sub> +C <sub>3</sub>			0,00055	0,914	0,363
и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>			0,0146	24,05	- 9,55
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>			0,0134	22,08	8,76
H <sub>2</sub>	1860	0,26	0,014	27,33	10,85
C <sub>2</sub>			0,00139	2,710	1,080
C <sub>1</sub> +C <sub>3</sub>			0,00051	0,997	0,395
и.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>			0,0156	30,44	-10,98
и.С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>			0,01314	25,64	10,20

(V<sub>кат.</sub>=7,0см<sup>3</sup>, h<sub>кат.</sub>=1,1см, S<sub>р-ра</sub>-5,15см<sup>2</sup>)

- отбор проб для анализа осуществляли через 25 мин. от начала работы катализатора.

В таблице 7 представлены зависимости изменения состава контактного газа от величины объемной скорости подачи и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>. По мере

повышения объемной скорости подачи и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> от 250 до 1860 ч<sup>-1</sup> конверсия и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> снижается от 65,2 до 47,6% при повышении селективности процесса от 89,6 до 92,7 % По мере уменьшения времени контакта от 2,17 до 0,26 с или при повышении объемной скорости изо-С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> от 250 до 1860 ч<sup>-1</sup>, скорость превращения и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> растет 2,01·10<sup>-3</sup> до 10,98·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, скорость образования и.С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> повышается от 1,81·10<sup>-3</sup> до 10,2·10<sup>-3</sup>, а скорость образования Н<sub>2</sub> изменяется от 2,25 до 10,85 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

С увеличением объемной скорости подачи и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> скорости образования С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> и (С<sub>1</sub>+С<sub>3</sub>) заметно растут, а затем стабилизируются в пределах объемной скорости 1500 ч<sup>-1</sup>.

В присутствии кислорода воздуха происходит выжиг коксовых отложений с поверхности катализатора, что обеспечивает высокую активность катализатора и позволяет осуществлять процесс в непрерывных условиях. Селективность С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> при повышении температуры реакции дегидрирования постоянно снижается от 96,7 % при 560<sup>0</sup>С до 83,0 % моль при 640<sup>0</sup>С. Оптимальной температурой является температура 620<sup>0</sup>С, при котором выход составляет 63,0 %, а селективность 90,6 % моль.

На модифицированном алюмохромовом (Ni, Co, Cr, K) катализаторе проведены исследования по изучению реакции дегидрирования и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> в присутствии кислорода. При температуре 600<sup>0</sup>С, объемной скорости подачи и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>=170 ч<sup>-1</sup> и при мольном соотношении и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>:О:N<sub>2</sub>= 1:0,1:15 конверсия и.С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> находится на уровне 62% моль при селективности 87,5% моль.

### **Изучение кинетических закономерностей превращения пропана в пропилен на Cr, Co, Ni (Bi), K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в присутствии кислорода воздуха и разработка математической модели**

Исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования пропана проведены в лабораторном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве исходного сырья использовали пропан чистотой 94,4 % моль. Исследования проводили в интервале температур 560-640<sup>0</sup>С, с объемной скоростью подачи сырья 100-500 ч<sup>-1</sup>, при различных начальных концентрациях пропана. Изменение времени контакта осуществляли путем догрузки определенного количества катализатора в реактор. Реакцию осуществляли в изотермических условиях. Полученные закономерности позволили устано-

вить предполагаемый механизм протекания процесса дегидрирования  $C_3H_8$  в присутствии кислорода воздуха, на основании которого были составлены стехиометрические соотношения. Исходя из схемы реакции на основе закона действующих масс кинетическую модель можно выразить следующей системой дифференциальных уравнений.

В соответствии с законом действующих масс кинетическую модель можно описать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{d\tau} &= -(k_1 \cdot C_7^{n_2} + k_2 + k_3 + k_6 \cdot C_7^{n_2}) \cdot C_1^{n_1} \\ \frac{dC_2}{d\tau} &= (k_2 + k_6 \cdot C_7^{n_2}) \cdot C_1^{n_1} - (k_4 \cdot C_7^{n_2} + \frac{2}{3} \cdot k_5) \cdot C_2^{n_3} \\ \frac{dC_3}{d\tau} &= (\frac{1}{3} k_1 \cdot C_1^{n_1} + \frac{1}{3} k_4 \cdot C_2^{n_3} + \frac{1}{2} k_7 \cdot C_5^{n_4} + k_8 \cdot C_6^{n_5}) \cdot C_7^{n_2} \\ \frac{dC_4}{d\tau} &= (\frac{1}{4} k_1 \cdot C_1^{n_1} + \frac{1}{3} k_4 \cdot C_2^{n_3} + k_6 \cdot C_1^{n_1} + \frac{1}{2} k_7 \cdot C_5^{n_4} + \frac{1}{2} k_8 \cdot C_6^{n_5}) \cdot C_7^{n_2} \\ \frac{dC_5}{d\tau} &= k_3 \cdot C_1^{n_1} + \frac{3}{2} k_5 \cdot C_2^{n_3} - k_7 \cdot C_5^{n_4} \cdot C_7^{n_2} \\ \frac{dC_6}{d\tau} &= k_3 \cdot C_1^{n_1} - k_8 \cdot C_6^{n_5} \cdot C_7^{n_2} \\ \frac{dC_7}{d\tau} &= -(5 \cdot k_1 \cdot C_1^{n_1} + 4,5 \cdot k_4 \cdot C_2^{n_3} + 0,5 \cdot k_6 \cdot C_1^{n_1} + 3k_7 \cdot C_5^{n_4} + 2 \cdot k_8 \cdot C_6^{n_5}) \cdot C_7^{n_2} \\ \frac{dC_8}{d\tau} &= k_2 \cdot C_1^{n_1} \end{aligned}$$

где  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$  и  $C_8$  – концентрации пропана, пропилена,  $CO_2$ , воды, этилена, метана, кислорода воздуха, водорода;  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$  – константы скорости по отдельным маршрутам реакции;  $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$ , порядки по каждому компоненту;  $\tau$  – время контакта.

Определены константы скорости  $k_i$  и порядков  $n_i$  в системе дифференциальных уравнений. Исследование кинетических закономерностей процесса дегидрирования пропана при участии кислорода воздуха проведены в лабораторном реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора, в интервале температур  $560 \div 640^\circ C$ , объемной скорости подачи газовой смеси (сумма пропана, кислорода и азота) в пределах  $1440-7200 \text{ ч}^{-1}$  при мольном соотношении кислорода, пропана и азота, равном  $0,1:1:15$ . Реакцию осуществляли в изотермии-

ческих условиях. Выход целевого продукта-пропилена – при температуре 620<sup>0</sup>С составил 60-63 моль %, а селективность процесса – 90-91 % моль. Значения констант скоростей ( $K_i$ ), энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциальные множители ( $K_0$ ) приведены в таблице 8.

Таблица 8.

**Кинетические параметры процесса дегидрирования пропана при участии кислорода воздуха**

Константа, $K_i$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Температура, <sup>0</sup> С					$E_a$ , ккал/моль	К
	560	580	600	620	640		
$k_1$ , сек <sup>-1</sup>	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$0,57 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	51,35	$0,41 \cdot 10^{10}$
$k_2$ , сек <sup>-1</sup>	0,16	0,22	0,31	0,42	0,55	23,38	$0,22 \cdot 10^6$
$k_3$ , сек <sup>-1</sup>	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$0,79 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	57,65	$0,46 \cdot 10^{13}$
$k_4$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$0,84 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	26,70	$0,85 \cdot 10^5$
$k_5$ , сек <sup>-1</sup>	$0,46 \cdot 10^{-4}$	$0,85 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	42,98	$0,87 \cdot 10^7$
$k_6$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-3}$	$0,85 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	32,02	$0,88 \cdot 10^5$
$k_7$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,155 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,52 \cdot 10^{-3}$	31,18	$0,15 \cdot 10^5$
$k_8$ , л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	1,57	1,88	2,23	2,63	3,1	12,52	$0,3 \cdot 10^4$

Разработанная кинетическая модель процесса дегидрирования пропана при участии кислорода воздуха может быть принята в качестве основы для проектирования опытно-промышленного реактора, работающего в адиабатическом режиме. Для математического описания реактора кинетическую модель необходимо дополнить уравнениями теплового баланса и гидродинамики:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{1}{C_p(T)} \sum \Delta H_i \frac{dC_i}{d\tau}$$

$$\frac{dP}{d\tau} = -\left(\frac{150}{Re} + 1,75\right) \frac{\rho_{газ} \cdot U_0^2 \cdot (1-\varepsilon)}{d_p \cdot g \cdot \varepsilon^3} \cdot 0,987 \cdot 10^{-5}$$

здесь  $Re$  – критерий Рейнольдса,  $\frac{d_p \cdot \rho_{газ} \cdot U_0}{\mu(1-\varepsilon)}$ ;  $\rho_{газ}$  – плотность газа, г/м<sup>3</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $U_0$  – линейная скорость потока газа м/с;  $d_p$  – эквивалентный диаметр частиц, м,  $\varepsilon$  – порозность (безразмерная величина),  $\mu$  – вязкость газа, кг·м<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $\Delta H_i$  – тепловой эффект  $i$ -ой реакции (кал/моль),  $C_p$  – средняя теплоемкость реагентов, кал моль<sup>-1</sup>·к<sup>-1</sup>;  $T$  – температура газовой смеси, <sup>0</sup>С;  $C_i$  – концентрация компонентов, моль·л<sup>-1</sup>.



## **Превращения парафиновых и олефиновых углеводородов на цеолитных катализаторах модифицированных металлами Co, Ni, Cr**

Для проведения исследования в качестве сырья использовали пропан, пропилен, пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции с установки каталитического крекинга. Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе «Avto System XL DNA» сорбентом является жидкая фаза поливинилсилоксан, газ носитель-гелий. Длина колонки 100 м., диаметр 0,25 мм.

В реактор загружен цеолитсодержащий катализатор ОМНИ-КАТ-210П, на который нанесены оксиды Ni, Co, Cr, а в качестве связующего использовали  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ni,Co,Cr-10-12%,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -10%, остальное цеолит). После проведения цикла реакции, реактор переводился на режим десорбции (азотом или водяным паром), сушки и регенерации катализатора. Десорбцию углеводородов с поверхности катализатора проводили водяным паром при 350°C в течении 3-х часов. Десорбирующиеся углеводороды собирались в приемную емкость, которую охлаждали льдом до температуры 2-3°C. Подъем температуры до 350°C осуществляется в присутствии водяного пара.

### **Изучение влияния состава исходного сырья на качество количество образующихся жидких продуктов**

Для проведения исследований по влиянию состава исходного сырья на выход жидких продуктов реакции использовали пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую фракцию пропан и пропилен. Углеводородный состав фракций приведен в таблице 9. Процесс проводили на цеолитсодержащем катализаторе при температуре реакции 280°C и объемной скорости подачи сырья 300-400 ч<sup>-1</sup>, при этом наблюдалась 100 % превращение олефиновых углеводородов и ~20-30% превращение парафиновых углеводородов. С целью определения возможности катализатора превращать парафиновые и олефиновые углеводороды в жидкие продукты были использованы чистый пропан и пропилен. Съем жидких продуктов составляет 0,226 г с единицы объема катализатора (1 см<sup>3</sup>).

Таблица 9.

## Состав исходного сырья

Состав исходного сырья, % масс	ППФ	ББФ	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
ΣC <sub>2</sub>	5,45	0,6	0,5	0,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	10,01	6,8	99,5	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	35,77	5,0	-	99,5
и.С <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7,18	14,3	-	-
н-С <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,01	8,8	-	-
α.С <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9,06	10,64	-	-
и.С <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,39	6,42	-	-
цис.С <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2	3,68	4,31	-	-
транс-С <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2	7,36	8,53	-	-
и.С <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	9,45	13,24	-	-
н-С <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,64	12,26	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-	0,3	-	-
ΣC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	-	8,8	-	-
Σ	100	100	100	100
Σ олефинов	65,71	35,5	0,5	99,5

Объемная скорость подачи углеводородов в реактор, содержащий цеолитсодержащий катализатор составило 200 ч<sup>-1</sup>. Процесс осуществлен при температуре 280°С.

Как следует из таблиц 9-11, по мере повышения количества олефиновых углеводородов в сырье увеличивается выход жидких продуктов. В ППФ количество олефиновых углеводородов составляет 65,71 %, а в ББФ 35,5 %. Поэтому выход жидких из ППФ составил 82,9 % на исходное сырье, а из ББФ - 72,2 % масс. Однако вследствие того, что ББФ имеет в составе н.С<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и изо.С<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (23,1 %), то происходит их алкилирование.

В ППФ количество и.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> и н.С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> составил 13,2 % масс.

Таблица 10.

**Материальный баланс процесса превращения углеводородов,  
содержащихся в пропан-пропиленовой фракции (ППФ)  
на промышленном цеолитсодержащем катализаторе  
типа ОМНИКАТ-210П модифицированном металлами Ni,Co,Cr**

<b>Подано ППФ:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	
$\Sigma C_2H_4$	0,698	5,45	
$C_3H_8$	1,285	10,01	
$C_3H_6$	4,579	35,77	
$\Sigma C_4H_8$	3,135	24,49	
н. $C_4H_{10}$	0,769	6,01	
и. $C_4H_{10}$	0,917	7,18	
$\Sigma C_5H_{12}$	1,418	11,09	
$\Sigma$	12,801	100	
<b>Контактный газ:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	<b>% масс</b>
$\Sigma C_2H_4$	0,075	3,43	0,59
$C_3H_8$	0,208	9,51	1,63
$C_3H_6$	0,105	4,81	0,82
$\Sigma C_4H_8$	0,558	25,5	4,36
н. $C_4H_{10}$	0,344	15,73	2,68
и. $C_4H_{10}$	0,284	12,99	2,22
$\Sigma C_5H_{12}$	0,613	28,03	4,79
$\Sigma$	2,187	100	17,09
<b>Жидкие продукты реакции</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	<b>% масс</b>
и. парафины	6,07	57,2	47,41
н. парафины	1,994	18,8	15,6
нафтены	1,482	14,0	11,61
ароматика	0,923	8,6	7,13
олефины	0,145	1,4	1,16
изоолефины	-	-	-
$\Sigma$	10,614	100	82,91
Итого:	12,801		100

**Выход жидких продуктов, % масс: на ППФ – 82,9;**

**$V_{\text{ППФ}}=6,0$  л/ч;  $V_{\text{об.ск.}}=200$  ч<sup>-1</sup>;  $V_{\text{кат.}}=30$  см<sup>3</sup>;  $t=280^{\circ}\text{C}$ .**

Таблица 11.

**Материальный баланс процесса превращения углеводородов  
содержащихся в бутан-бутиленовой фракции (ББФ)  
на промышленном цеолитсодержащем катализаторе  
типа ОМНИКАТ-210П модифицированного металлами Ni,Co,Cr**

<b>Подано ББФ:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	
$\Sigma C_2H_4$	0,1	0,6	
$C_3H_8$	1,05	6,8	
$C_3H_6$	0,765	5,0	
$\Sigma C_4H_8$	4,68	29,9	
н. $C_4H_{10}$	1,38	8,8	
и. $C_4H_{10}$	2,25	14,3	
$\Sigma C_5H_{12}$	5,464	34,6	
$\Sigma$	15,686	100	
<b>Контактный газ:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	<b>% мас</b>
$\Sigma C_2$	0,01	0,23	0,064
$C_3H_8$	0,17	3,91	1,085
$C_3H_6$	0,018	0,41	0,114
$\Sigma C_4H_8$	0,702	16,12	4,476
н. $C_4H_{10}$	0,39	8,96	2,487
и. $C_4H_{10}$	0,7	16,8	4,464
$\Sigma C_5H_{12}$	2,364	54,29	15,07
$\Sigma$	4,354	100	27,76
<b>Жидкие продукты реакции:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	<b>% мас</b>
и.парафины	6,772	59,76	43,171
н.парафины	4,00	35,3	25,5
нафтены	-	-	-
ароматика	-	-	-
Солефины	0,56	4,94	3,569
изоолефины	0,132	1,16	0,838
$\Sigma$	11,332	100	72,24
Итого:	15,686	-	100

**Выход жидких продуктов, % масс: на ББФ – 72,2;**

**$V_{\text{ББФ}}=6,0$  л/ч;  $V_{\text{об.ск.}}=200$  ч<sup>-1</sup>;  $V_{\text{кат.}}=30$  см<sup>3</sup>;  $t=280^{\circ}\text{C}$ .**

Как видно из таблицы 12 выход жидких 77,5 % масс.

Таблица 12.

**Материальный баланс процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга на промышленном цеолитсодержащем катализаторе типа ОМНИКАТ-210П, модифицированном металлами Ni,Co,Cr**

<b>Подано ППФ+ББФ:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>% мас</b>	
$\Sigma C_2$	0,4	2,8	
$C_3H_8$	1,167	8,19	
$C_3H_6$	2,672	18,75	
$\Sigma C_4H_8$	3,908	27,43	
н. $C_4H_{10}$	1,075	7,55	
и. $C_4H_{10}$	1,587	11,14	
$\Sigma C_5H_{12}$	3,439	24,14	
$\Sigma$	14,248	100	
<b>Контактный газ:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	<b>% мас</b>
$\Sigma C_2$	0,02	0,62	0,14
$C_3H_8$	0,187	5,84	1,32
$C_3H_6$	0,117	3,65	0,82
$\Sigma C_4H_8$	0,473	14,77	3,32
н. $C_4H_{10}$	0,243	7,59	1,72
и. $C_4H_{10}$	0,477	14,9	3,35
$\Sigma C_5H_{12}$	1,685	52,63	11,8
$\Sigma$	3,202	100	22,47
<b>Жидкие продукты реакции:</b>			
	<b>г/ч</b>	<b>%</b>	<b>% мас</b>
и. парафины	8,951	81,0	62,8
н. парафины	0,82	7,46	5,78
нафтены	-	-	-
ароматика	0,060	0,54	0,42
олефины	1,215	11,0	8,53
изоолефины	-	-	-
$\Sigma$	11,046		77,53
Итого:	14,248	100	100

**Выход жидких продуктов, % масс: на поданные газы – 77,5;**

**$V_{\text{ППФ+ББФ}}=6,0$  л/ч;  $V_{\text{об.ск.}}=200$  ч<sup>-1</sup>;  $V_{\text{кат.}}=30$  см<sup>3</sup>;  $t=280^{\circ}\text{C}$ .**

Наименьшее значение октанового числа имеют жидкие продукты реакции, где в качестве исходного сырья использован пропилен (таблица 13).

Таблица 13.

**Изменение состава жидких продуктов реакции  
в зависимости от состава сырья**

Состав жидких продуктов реакции	Исходное сырье, % масс				
	ППФ	ББФ	ΣППФ и ББФ	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
и.парафины	57,2	59,8	81,0	65,2	26,2
н.парафины	18,8	35,3	7,46	10,6	4,2
и.олефины	-	3,70	0,54	-	14,60
н.олефины	1,4	1,2	10,46	0,5	46,10
нафтены	14,0	-	-	14,5	2,4
ароматика	8,6	-	0,5	9,2	6,5
Σ	100	100	100	100	100
Октановое число по исслед.методу	90,3	92,5	93,2	90,1	89,1

Ниже в таблице 14 приведены сравнительные данные по степени превращения углеводородов, содержащихся во фракции и.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> на катализаторе, подвергнутых обработке в условиях пониженного и атмосферного давлений.

Таблица 14.

**Степень превращения углеводородов, содержащихся во фр. и.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, в зависимости от способа приготовления катализатора**

C <sub>n</sub> H <sub>2n+m</sub>	Катализатор приготовлен по методу			
	стандартному		ИНХП НАН Азербайджана	
	конверсия, % масс	выход на поданный и.C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % масс	конверсия, % масс	выход жидких на исходный и.C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % масс
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Σ(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	-	5,8	-	6,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	2,5	-	3,5
и.C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	32,3	-	61,9	-
н.C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	5,3
α.C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	40,2	-	81,1	-
и.C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	18,3	-	24,2	-

Продолжение таблицы 14.

1	2	3	4	5
цис. $C_4H_8$ - 2	28,6	-	57,3	-
транс. $C_4H_8$ - 2	25,8	-	49,5	-
и. $C_5H_{12}$	-	2,4	-	3,24
н. $C_5H_{12}$	-	1,91	-	8,45
Выход жидких на фракцию и. $C_4H_{10}$ , % масс	12,7		29,7	
Выход катализата на олефины $\sum(C_2=C_4)$ , % масс	66,9		156,5	

Ниже приводится предполагаемая схема протекания процесса превращения углеводородов в газах крекинга на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе. Как следует из предполагаемого механизма протекания процесса (рис.6) наряду с образованием димеров олефиновых углеводородов наблюдается изомеризация н. $C_4H_{10}$  в и. $C_4H_{10}$  и реакция алкилирования и.бутана олефиновыми углеводородами. Этот механизм подтверждается наличием в катализатах значительного количества изопарафиновых углеводородов.

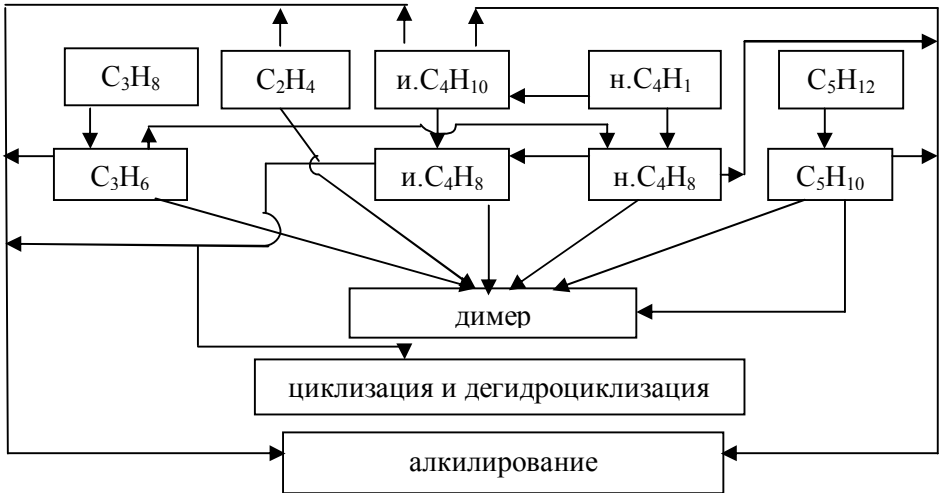


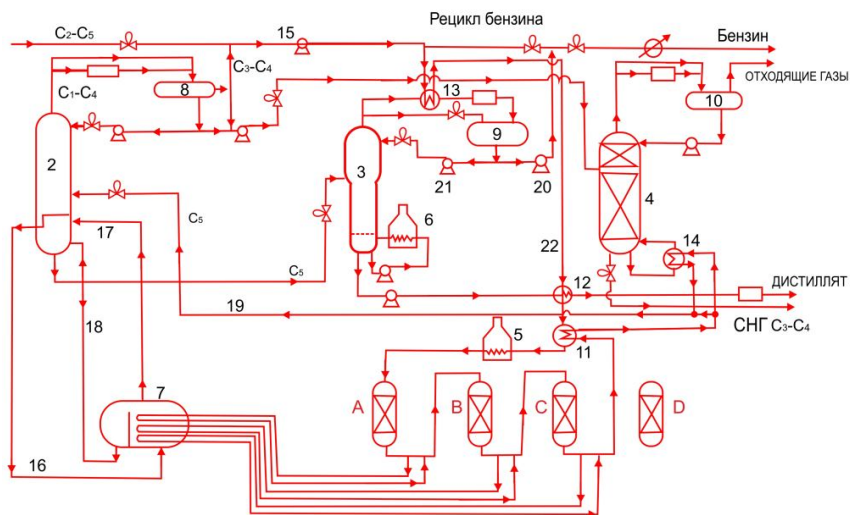
Рис.6. Предполагаемый механизм протекания процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе.



## Разработка принципиальной технологической схемы процесса превращения углеводородов в олефинсодержащих газах

В результате проведенных исследований установлено, что на промышленном цеолитсодержащем катализаторе ОМНИКАТ-210П, модифицированный Ni, Co, Cr,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход светлых нефтепродуктов, при использовании фракции каталитического крекинга достигает до 130-150 % на сумму олефинов.

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема. Разработанный процесс представляет собой надежный, не представляющий опасности для окружающей среды метод использования нефтезаводских газов. Предложен непрерывный процесс (рис.7) получения жидких продуктов реакции из газов каталитического крекинга.



**Рис.7.** Технологическая схема процесса превращения углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> на цеолитсодержащем катализаторе модифицированном металлами Co, Ni, Cr: 1-реакторный блок (А,Б,С,Д), 2-дебутанизатор, 3-ректфикационная колонка, 4-деэтансизатор, 5,6-печь, 7-ребойлер, 8,9,10-ёмкости, 11,12,13,14-теплообменники, 15,20,21-насосы.

## Выводы

1. Впервые с целью увеличения ресурсов высокооктановых автомобильных бензинов и улучшения экологии окружающей среды проведены исследования по превращению фр. C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> процесса каталитического крекинга на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных Ni, Co, Cr.

Изучены: пористо-структурные характеристики, изменение фазового состава, удельной поверхности в зависимости от условий приготовления катализатора и проведения процесса превращения фр. C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> каталитического крекинга.

2. Установлено, что катализаторы полученные при пониженном давлении обладают более высокой каталитической активностью в процессе превращения фр. C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> каталитического крекинга по сравнению с катализаторами, приготовленными при атмосферном давлении.

3. Впервые установлено, что понижение давления способствует увеличению объема пор от 0,16 см<sup>3</sup>/г до 0,18 см<sup>3</sup>/г, удельной поверхности катализатора от 60 м<sup>2</sup>/г до 125 м<sup>2</sup>/г.

4. Впервые установлено, что условия приготовления катализатора влияют на валентное и координационное состояния переходных металлов (Cr, Co, Ni) в составе катализатора. Катализатор, приготовленный в условиях атмосферного давления содержит в своем составе только окисленные формы ионов Cr<sup>+5</sup>, Cr<sup>+3</sup>, а в условиях пониженного давления содержит как окисленные, так и восстановленные формы активных компонентов (Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>0</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>).

5. Изучено влияние кислорода воздуха в процессе превращения фр. C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> каталитического крекинга и установлено, что происходит переход ионов Cr<sup>3+</sup> и Cr<sup>0</sup>.

Установлено изменение магнитной восприимчивости при температуре точки Нея.

6. Впервые установлено, что катализатор, приготовленный при пониженном давлении обладает высокой активностью, по сравнению с катализаторами, приготовленными при атмосферном давлении и в составе этих катализаторов обнаружено значительное количество  $K_2Cr_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ .
7. Катализатор, приготовленный при атмосферном давлении обладает большим магнитным моментом, что связано с числом неспаренных электронов, которые влияют на активность катализатора.
8. Установлено, что дегидрирование пропана на разработанных катализаторах протекает в кинетической области и что продукты реакции (пропилен и водород) оказывают тормозящее влияние на скорость протекания дегидрирования пропана. Введение от 10 до 40% пропилена в исходное сырье приводит к снижению выхода последнего на 30%. Наличие водорода снижает выход пропилена на 6-10%, но при этом увеличивается длительность работы катализатора от 90 до 150 минут, так как снижается коксообразование.
9. Определены основные кинетические параметры процесса дегидрирования фр.  $C_3$ - $C_4$  в режиме присутствия кислорода воздуха и без кислорода воздуха. Определены энергия активации ( $E$ ), теплота абсорбции ( $Q$ ), предэкспотенциальные множители ( $K_0$ ) по отдельным маршрутам. Константы скорости образования  $C_3H_6$  при температуре 863 К составляет 5,83 моль /л.с., энергия активации – 63 кДж/моль, перепад температуры по слою катализатора составляет 23<sup>0</sup>С. Составлен предполагаемый механизм протекания реакции дегидрирования пропана.
10. Впервые разработана технологическая схема получения высокооктанового компонента автомобильного бензина с использованием фр.  $C_3$ - $C_4$  каталитического крекинга и цеолитсодержащего катализатора, модифицированного Ni, Co, Cr, где в качестве связующего использован  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

11. Впервые установлено, что на цеолитсодержащем катализаторе, модифицированном Ni, Co, Cr протекают реакции дегидрирования, алкилирования и изомеризации.
12. Проведено технико-экономическое обоснование процесса дегидрирования пропана и установлено, что эффективность предлагаемого процесса по сравнению с существующим производством составит 7 млн. манат в год, а в процессе алкилирования 4 млн. манат в год.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Джамалова С.А., Новрузов О.Н., Касимов А.А. и др. Исследование влияния температуры прокалики на температуропроводность и активность Ni, Sb, Cr, K-O /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов дегидрирования пропана, полученных при термовакuumной обработке //Материалы II Бакинской международной нефтехимической конференции посв. акад. Ю.Г.Мамедалиеву, 1996, с.190
2. Джамалова С.А., Новрузов О.Н., Касимов А.А., Гусейнова М.В., Сеид-Рзаева М.М. Исследование влияния условий приготовления Ni-Cr-Sb-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на пористо структурные характеристики и на коэффициент температуропроводности //Известия НАН Азерб. журнал «Физика», 1998, т.4, № 1, с.40-45
3. Джамалова С.А., Касимов А.А., Новрузов О.Н. Изучение пористо-структурных и магнитных характеристик оксидных катализаторов, синтезированных в различных условиях //Материалы III Бакинской Международной Нефтехимической конференции, 1998, с.216
4. Джамалова С.А., Касимов А.А., Новрузов О.Н. Изучение магнитных и электронных свойств компонентов Ni, Sb, Cr, K катализаторов дегидрирования с целью выяснения их взаимодействия с носителем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и между собой при образовании фаз //Материалы III Бакинской Международной Нефтехимической конференции, 1998, с.227
5. Катализатор для получения изобутилена Патент Азербайджана № пер. 1541п, 1998, заявка № 98/00 1102, 1998
6. Джамалова С.А., Касимов А.А., Муталлибова Ш.Ф. Изучение процесса дегидрирования изобутана на промотированном алюмохромовом катализаторе //АНХ, 1998, № 12, с.38-40

7. Джамалова С.А., Касимов А.А., Новрузов О.Н., Influence of catalyst preparation conditions on its physice – chemical charasteristics //АХЖ, 1999, № 2, с.16
8. Джамалова С.А., Новрузов О.Н., Касимов А.А. и др. Обменное взаимодействие между ионами Ni, Cr, Sb, K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в зависимости от температуры прокалки //Журнал «Физика» НАНА, 1999, т.5, № 3, с.72-75
9. Патент Азербайджана № 990075, 1999 Способ получения гетерогенного катализатора
10. Ахвердиев Р.Б., Касимов А.А., Джамалова С.А., Зейналова С.А., Мустафаева К.Н., Зарбалиев Р.Р. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) Ni-Cr-Sb-K содержащих оксидных катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов //АХЖ, 2002, № 3, с.147-152
11. Джамалова С.А., Нуриев Ш.А. Превращения углеводородов, в олефинсодержащихся газах, на цеолитсодержащем катализаторе типа ZSM– глина //Материалы V Бакинской Международной Нефтехимической конференции, 2002, с.236
12. Джамалова С.А. Превращение углеводородов, входящих в состав пропан-пропиленовой фракции, на цеолитсодержащем катализаторе ZSM+глина //АХЖ, 2002, № 4, с.71-74
13. Джамалова С.А., Касимов А.А., Зейналова С.Х. и др. Исследование процесса дегидрирования парафинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на Ni, Sb, Cr, K-O/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе //Материалы V Бакинской Международной Нефтехимической конференции, 2002, с.211
14. Jamalova S.A. The study of magneticphazc state of (Ni, Sb, Cr, K)  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and electron properties of promotors in propan dehydrogenation reaction //Журнал Физика НАН Азербайджана, 2003, № 1, с.51-53
15. Джамалова С.А. Исследование процесса дегидрирование изобутана на Ni, Cr, Bi, K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2003, № 1, с. 67-73
16. Джамалова С.А., Касимов А.А., Гарабаглы Х.А., Гейдарова Г.С., Алиев Н.А., Исмаилова З.Р. Изучение некоторых закономерностей реакции дегидрирования парафинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на Ni, Cr, Bi, (Sb), Na/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе //АХЖ 2003, № 4, с.81-86
17. Джамалова С.А. Алкилирование изобутана бутиленами на цеолитсодержащем катализаторе ZSM+глина //АНХ, 2003, № 3, с.39-43

18. Aliev N.A., Jamalova S.A., Akhverdiev R.B., Faradjeva S.G., Gadjizade S.M., Kasimov A.A. The investigation of states of ion Ni, Cr, Co, Bi and K in the composition of dehydrogenation catalysts //Журнал «Физика» НАНА, 2004, № 4, с.21-24
19. Aliev N.A., Jamalova S.A., Akhverdiev R.B., Faradjeva S.G., Allahyarova T.F., Kasimov A.A. The investigation of the states of Cr, Co, Ni, Bi and K ions, deposited on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the composition of the dehydrogenation catalyst by esdo and rentgenography methods //Журнал «Физика» НАНА 2005, № 3, с.65-69
20. Алиев Н.А., Джамалова С.А., Зейналова С.Х., Гейдарова Г.С., Касимов А.А. Изучение влияния температуры и объемной скорости подачи сырья на реакцию дегидрирования пропана на алюмохромовой катализаторе, промотированном оксидами Co, Ni, Bi, K //АХЖ 2005, № 3, с.128-132
21. Алиев Н.А., Джамалова С.А., Касимов А.А., Джафаров Р.П. Разработка математической модели кинетики процесса дегидрирования пропана на Cr,Ni,Bi,Co,K-O/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе. //Материалы по «Фундаментальной науке в интересах развития критических технологии». Институт катализа им.Барескова Г.К. СО РАН, г. Владимир, Новосибирск, 2005, с.161-162
22. Aliev N.A., Jamalova S.A., Jafarov R.P., Kasimov A.A., Mathematical modellinc of dehydrogenation process over Cr, Co, Ni, K/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. //Process of petro chemistry and oil refining 2006, 2/(25), с.111-116
23. Джамалова С.А., Гарабаглы Х.А., Исмаилова З.Р., Алиев Н.А., Касимов А.А. Технологическая схема превращение углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, в светлые нефтепродукты на цеолитсодержащем катализаторе ZSM +10% глины //АХЖ. 2006, № 2, с.73-76
24. Джамалова С.А. Изучение пористо-структурных характеристик Ni-Cr-Sb-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем //Грузинский Химический Журнал. 2007, № 7, с.176
25. Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Аллахярова Т.Ф., Касимов А.А. Изучение влияние концентрации C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в исходном сырье на выход C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в присутствии кислорода воздуха // Грузинский Химический Журнал. 2007, 7 (4) с.381-384

26. Исмайылова З.Р., Джамалова С.А., Зейналова С.А., Гаджизаде С.М., Касимов А.А. Изучение влияния технологических параметров процесса превращения пропан-пропиленовой фракции на выход жидких продуктов реакции на промотированном цеолитсодержащем катализаторе ОМНИКАТ //АХЖ, 2007, № 3, с.198-203
27. Тагиева Ш.Ф., Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А. Влияние способа приготовления Ni содержащего катализатора на его кислотно-основные свойства и корреляция с активностью в реакции дегидрирование пропана //АХЖ, 2008, № 3, с.97-100
28. Касимов А.А. Джамалова С.А., Алиев Н.А., Гаджизаде С.М., Джафаров Р.П. и др. Исследование и разработка процессов дегидрирования C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> углеводород //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2008, 3-4 (35-36) с.7-11
29. Гаджизаде С.М., Джамалова С.А. и др. Изучение влияния температуры на реакцию дегидрирования C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в присутствии кислорода воздуха и разбавителя N<sub>2</sub> и Ni, Cr, (Bi), Co, K /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе //АХЖ, 2008, № 2, с.136-140
30. Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А. Окислительное дегидрирование C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> на Ni, Cr, (Bi), Co, K /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе //АНХ, 2008, № 10, с.52-57
31. Гаджизаде С.М., Алиев Н.А., Джамалова С.А. и др. Изучение влияние концентрации кислорода на выход C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в реакции дегидрирования C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. //ГХЖ, 2008, № 1, т.8, с.39-42
32. Способ получения пропилена из пропана окислительным дегидрированием. Патент Азербайджана № 20060155, 2008
33. Гаджи-заде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А. Дегидрирование пропана на Cr, Ni, Bi, Co, K-O /  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в присутствии кислорода воздуха //Материалы Международной Российской конференции. Новосибирск, 2008, с.139
34. Касимов А.А., Джамалова С.А. Сборник трудов ИНХП НАНА им.ак.Ю.Г.Мамедалиева, Баку, Элм, 2009, с.395
35. Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А., Изучение реакции дегидрирования C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> на алюмохромовом катализаторе в присутствии кислорода воздуха //Естественные и технические науки, 2009, № 6, с.79-86

36. Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А. Изучение реакции дегидрирования пропана на Cr, Co, Ni, (Bi), K /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в присутствии кислорода воздуха //Журнал прикладной химии. 2009, т.82, вып.5, с.826-829
37. Джамалова С.А. Изучение магнитных характеристик алюмохромового катализатора, модифицированного Ni, Sb, K, в реакции дегидрирования пропана. //Журнал прикладной химии, 2010, т.83, вып.12, с.2025-2030
38. Р.П.Джафаров, С.М.Гаджизаде, С.А.Джамалова, Н.А.Алиев, А.А. Касимов. Моделирование и оптимизация процесса дегидрирования пропана при участии кислорода на Cr, Co, Ni, (Bi) и K/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе //Материалы Республиканской Научной конференции, посвященной 85 летнему юбилею акад.Т.Н.Шахтахтинского, Баку, 2011, с.152-155
39. Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Джафаров Р.П., Тагиев Ш.Ф., Зейналова С.Х., Касимов А.А. Дегидрирование пропана и изобутана при участии кислорода воздуха на алюмохромовом катализаторе // Материалы IV Российской конференции Актуальные проблемы нефтехимии посв.100 летию со дня рожд. проф. З.А.Дорогочинского,г.Звенигород, 18-21 сентябрь 2012. с.367-368
40. Джамалова С.А. Дегидрирование изобутана на алюмохромовом катализаторе модифицированном Ni, Bi, K //Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, № 2, с.15-19
41. Джамалова С.А. Окислительное дегидрирование парафиновых углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. //Хим.технология, 2012, № 6, с.340-344.
42. Джафаров Р.П., Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Алиев Н.А., Касимов А.А. Математическое моделирование процесса дегидрирования пропана при участие кислорода на алюмохромовом катализаторе, промотированном оксидами Co, Ni, Bi и K //Кинетика и катализ, 2012, т.53, № 2, с.1-6
43. Джамалова С.А. Изучение процесса дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе //АНХ, 2013, № 1, с.52-57
44. Касимов А.А.,Джафаров Р.П.,Гаджизаде С.М.,Джамалова С.А. Зейналова С.Х.,Нуриев Ш.А.,Тагиева Ш.Ф. Расчет адиабатического реактора для процесса окислительного дегидрирование пропана на алюмохромовом катализаторе, промотированном оксидами кобальт, никель, висмут, калия //Материалы конференции, посвященные 105-летию со дня рождения акад.М.Ф.Нагиева, Баку, 2013, с.14-16



45. Джамалова С.А., Пириева Х.Б., Касимов А.А., Азизов А.Г., Гаджи-заде С.М., Нуриев Ш.А. Получение высокооктанового бензина из олефинсодержащих газов на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе //Тезисы докладов II Российско-Азербайджанского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Санкт-Петербург, Россия. 17-19 сентября, 2013, с.74
46. Касимов А.А., Джамалова С.А., Гаджи-заде С.М., Пириева Х.Б., Зейналова С.Х., Нуриев Ш.А., Тагиева Ш.Ф. Превращения углеводородов содержащихся в газах в высокооктановый компонент бензина на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе, //I Санкт-Петербургский Международный форум, 24-25 сентября 2013 г., с.219-228
47. Пириева Х.Б., Касимов А.А., Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х., Нуриев Ш.А., Изучение влияние количества олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в исходном сырье на изменения выхода жидких продуктов реакции. //Тезисы докладов Республиканской Научной конференции, посв.100-лет-нему юбилею академика С.Д.Мехтиева, 1 том, Баку, 2014, с.77-78
48. Pirieva X.B., Kasimov A.A., Azizov A.G., Jamalova S.A., Gadjizade S.M. The Character of Chage of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> parafin and olefin hydrocarbons on zeolite catalust modified by Ni, Cr, Co depending on the reaction conditions. //ECO-2014, 2<sup>nd</sup>International Conference on Energy Regional Integrat on and Socio-Ekonomik Develoment, Baku, 2014, p.57-58
49. Касимов А.А., Азизов А.Г., Джамалова С.А., Пириева Х.Б., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х. Синтез высокооктановых компонентов к бензинам на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе. //Российский конгресс по катализу «Росскатализ», г.Самара, 2014, 205 октября, Сборник тезисов II том, с.124
50. Джавадова М.И., Джамалова С.А., Пириева Х.Б., Гаджизаде С.М., Худиева И.А., Урбан О.Б., Эльдарова С.Г. Процесс получения высокооктанового компонента бензинов на базе газов каталитического крекинга. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, том 16, № 1(61), с.64-69, Баку, 2015
51. Saida Jamalova, The study of the effect of the concentration of propylene in the PPF to the liquid yield of the reaction. //Journal of Advances in Chemistry vol.11, No 10, p.3821-3827, USA, 2015

Cr, Ni, Co ilə modifikasiya olunmuş seolittərkibli katalizator üzərində C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenlərinin maye yanacağa çevrilməsi proseslərinin tədqiqi və işlənməsi

S.Ə.Camalova

## X Ü L A S Ə

Dissertasiya böyük elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edən C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi üçün aşağı təzyiqlik şəraitində yüksək aktivliyə malik Cr, Ni, Co, K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru hazırlanmışdır.

Bu katalizatora propilenin çıxımı 50%, izobutanın 62% - hər iki prosesin selektivliyi 90% mol təşkil edir.

C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenlərinin oksigen iştirakı ilə dehidrogenləşməsi prosesi yuxarıda göstərilən katalizator ilə həyata keçirilmişdir. Aşağı təzyiqlik şəraitində hazırlanan katalizatorun məsamələrinin daha sıx radius intervalında yerləşməsi prosesin aktivlik və selektivliyini (10-15%) üstələyir. Təyin edilmişdir ki, oksigen iştirakı ilə gedən proseslər fasiləsiz iş rejimində işləyir. C<sub>3</sub> üçün 63-65%, C<sub>4</sub> üçün 62% mol təşkil edir. Aşağı təzyiqlik şəraitində sintez olunan katalizatorun fiziki-kimyəvi xassələri (məsamələrin həcmi 0,18 sm<sup>3</sup>/q, xüsusi səthi 125,2 m<sup>2</sup>/q, məsamələrin radiusu 6÷12 nm), prosesin optimal getmə şəraiti müəyyən edilmişdir (t=620°C, V=50-100 s<sup>-1</sup>, τ<sub>k</sub>=1,9 s). Atmosfer təzyiqində hazırlanmış katalizatorların tərkibində əsasən oksidləşmiş, aşağı təzyiqlik şəraitində hazırlanan katalizatorlarda isə həm oksidləşmiş, həm də reduksiya edilmiş ionların formaları mövcuddur. Təcrübələr nəticəsində alınan məhsulların və katalizatorların fiziki-kimyəvi xassələri (xromatoqrafiya, DƏFS, RFA, BET və s.) ilə sübuta yetirilib. Bu katalizator üzərində prosesin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir və ehtimal olunan mexanizm təklif olunmuşdur. Material və istilik balansları əsasında prosesin riyazi modeli verilmişdir. Tərtib olunmuş model sənaye tərtibinin əsasını təşkil edə bilər.

Dissertasiya materiallarında Cr, Ni, Co ilə modifikasiya olunmuş seolitərkibli (OMNİKAT-210Π) katalizatorunda C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenlərinin maye yanacağa (benzinə) çevrilməsi texnologiyası da verilmişdir.

Sintez olunan katalizator ilə krekinq qazları tərkibindəki parafin və olefinlərin maye yanacağa çevrilməsi prosesinin mexanizmi müəyyən edilmişdir. Parafinlərin olefinlərlə alkilləşməsi ilə yanaşı bu prosesdə həmçinin xammalın tərkibində olan parafin karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi də gedir. Bu da öz növbəsində təklif olunan prosesdə maye yanacağın daha çox alınmasına imkan verir. Proses atmosfer təzyiqində 280°C-də aparılmışdır. Prosesin mexanizmi təklif olunub. Tədqiq olunan prosesdə alkilləşmə və dehidrogenləşmə ilə parallel tsiklləşmə, izomerləşmə reaksiyaları da gedir. Prosesdə gedən izomerləşmə reaksiyası n.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> çevrilməsi, öz növbəsində asanlıqla n.C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-ə çevrilərək alkilləşir.

Bütün bu reaksiyaların birgə getməsi oktan ədədi motor üsulu ilə 83n, tədqiqat üsulu ilə isə 93-94n olan motor yanacaqlarının alınması təkan verir. Maye məhsullarının qaynama temperaturu 60-210°C. Reaksiyada olan maye məhsullarının çıxımına görə prosesin texnoloji parametrlərindən asılılığı və təsiri öyrənilmişdir.

Açıq neft məhsullarının çıxımı:

- PPF tərkibində fraksiyaya görə çıxım 83%-dir;
- BBF tərkibində fraksiyaya görə çıxım 72,2%-dir;
- PPF və BBF tərkibində fraksiyaya görə isə çıxım 77,5% təşkil

edir.

Prosesin tam texnoloji sxemi və təcrübə-sənaye qurğusunun layihələşdirilməsi təklif olunmuş, yüksəkoktanlı benzin komponentinin alınmasında TEG, məhsulun maya dəyəri hesablanmışdır.

1 ton propilenin alınmasının maya dəyəri 346,27 manatdır. Prosesin effektivliyi sənaye ilə müqayisədə ~7 mln.manat/il, alkilləşmə prosesində isə 1 ton məhsulun istehsalı üçün gəlir 40-60 manat olmaqla ildə 4 mln.manat təşkil edir.

## Research and development of conversion processes of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons into liquid consumption on the zeolite catalyst modified by Ni, Co, Cr

### R E S U M E

As a result of the above studies have established that on the catalyst containing Ni, Co, Cr, which deposited on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an amount of 80% occurs the dehydrogenation reaction of paraffins C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, and catalytic activity in the dehydrogenation reaction of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> is at the level 50%, and in the dehydrogenation i.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> at the level 62%. The selectivity of the process is at the level of 90-92%. It was established that in the presence of oxygen in the process of the dehydrogenation of paraffins takes place in continuous conditions at the process selectivity of 62.5%.

Is compiled the mathematical model of the process the dehydrogenation of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> taking into account the material and heat flows. We were compared calculation results with the extreme data. Error is not more than 10%. Ni, Co, Cr were plotted on industrial zeolite catalyst that allowed the use of the proposed catalyst in the preparation of high-octane component to gasolines. On the recommended catalyst is installed the mechanism conversion of gases of catalytic cracking into liquid products. Found that along with the alkylation reaction of paraffin and olefin hydrocarbons observed dehydrogenation reaction of paraffins contained in the gases. As a result, olefinic and paraffinic hydrocarbons are involved in a significant amount into the formation process of liquid products. The reaction temperature does not exceed 280°C. The mechanism of the process is composed. Found that along with the alkylation dehydrogenation reactions is observed cyclization, isomerization and dehydrocyclization reactions. Isomerization reaction allows isomerization n.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> into i.C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, which in turn is easily dehydrated and also up to i.C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> easily enters into the alkylation reaction.

Joint flow of all these reactions allows to obtain liquid products with octane number RON. Low of boiling liquid products is within the 60-210°C. The composition of the liquid products of the reaction: with PPF feedstock the yield of liquid for the initial fraction is 82.9 wt%, for converted olefins amount is 138.8wt%, with BBF feedstock the yield of liquid for the initial fraction is 72.2%, for amount of converted olefins C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>235.4wt%.

Based on the studies offer a complete process flow diagram of a pilot plant for obtaining high-octane component to gasolines and conducted a feasibility study process. The feasibility study of the propane dehydrogenation process was conducted. The cost prime per ton of propylene is 346,27 man. The effectiveness of the proposed process (compared to existing production) is about 7 million manats per year, but in the alkylation process profit is 40-60 manats per ton or 4 million manats per year.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
AKADEMİK Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA  
NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

**Əlyazma hüququnda**

**CAMALOVA SƏİDƏ ƏLİ QIZI**

**NI, CO, CR İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ  
SEOLİTTƏRKİBLİ KATALİZATOR ÜZƏRİNDƏ C3-C4  
KARBOHİDROGENLƏRİNİN MAYE YANACAĞA ÇEVRİLMƏSİ  
PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI VƏ İŞLƏNİLMƏSİ**

**3349.01 - Qaz emalı proseslərinin kimyası və texnologiyası  
və 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz**

*Texnika elmləri doktoru  
elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın*

**A V T O R E F E R A T I**

**Bakı – 2015**