

## РАЗРАБОТКА ЦИНК, ЦИРКОНИЙ ПРОМОТИРОВАННОГО ЦЕОЛИТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

**Бобомуродова Санобар Юнусовна**

преподаватель химии Джизакского политехнического института,  
Узбекистан, г Джизак

**Матчанова Мухаббат Ботировна**

преподаватель химии Джизакского политехнического института,  
Узбекистан, г Джизак

**Холмунинова Дилором Анваровна**

преподаватель химии Джизакского политехнического института,  
Узбекистан, г Джизак

E-mail: [bekhruzjon\\_omanov509@inbox.ru](mailto:bekhruzjon_omanov509@inbox.ru)

## DEVELOPMENT OF ZINC, ZIRCONIUM PROMOTED ZEOLITE CATALYST FOR PROPANE-BUTANE FRACTION CONVERSION

**Sanobar Bobomurodova**

A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,  
Uzbekistan, Jizzakh City

**Mukhabbat Matchanova**

A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,  
Uzbekistan, Jizzakh City

**Dilorom Kholmuminova**

A chemistry teacher, Jizzakh Polytechnical Institute,  
Uzbekistan, Jizzakh City

### АННОТАЦИЯ

В ходе исследования изучалась каталитическая ароматизация пропан-бутановых фракций и каталитическая активность катализатора Zn-Zr / ВКЦ на выход реакции в реакции ароматических углеводородов и жидких топлив. Исследования проводились в проточной каталитической установке в неподвижной фазе катализатора (объем катализатора 6 см<sup>3</sup>), при температуре 450-600 °С, нормальном атмосферном давлении (P = 0,1 МПа) и объемной скорости пропан-бутановой фракции 400-600 ч<sup>-1</sup>. В данной работе определены оптимальные условия реакции ароматизации в присутствии каталитической системы, содержащей (MoO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(ZnO)<sub>y</sub>·(ZrO<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, путем изменения условий реакции (температуры, времени контакта, парциальных давлений реагентов).

### ABSTRACT

In the study, the catalytic aromatization of propane-butane fractions and the catalytic activity of the catalyst Zn-Zr / HCZ on the reaction yield in the reaction of aromatic hydrocarbons and liquid fuels were studied. The studies were carried out in a flow catalytic device in the stationary phase of the catalyst (catalyst volume 6 cm<sup>3</sup>), at 450-600°C, at normal atmospheric pressure (P = 0.1 MPa), under volumetric velocity of propane-butane fraction 400-600 h<sup>-1</sup>. In this study, the optimal conditions for the aromatization reaction in the presence of a catalytic system containing (MoO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(ZnO)<sub>y</sub>·(ZrO<sub>2</sub>)<sub>z</sub> by changing the conditions of the reaction (temperature, contact time, partial pressures of reagents) were determined.

**Ключевые слова:** пропан-бутановая фракция, ароматизация, выход реакции, конверсия, кислотный центр, степень кристалличности, мельница.

**Keywords:** propane-butane fraction, aromatization, reaction yield, conversion, acidity center, crystallinity level, mill.

### Введение

Процесс ароматизации компонентов пропан-бутановой фракции протекает в присутствии различных каталитических систем, среди которых наиболее

эффективными оказались высококремнеземные цеолиты [1-3].

Природа носителя, содержание активного металлического компонента, способ и условия приготовления катализатора являются основными факторами,

определяющими его активность и селективность в процессе неокислительной конверсии компонентов пропан-бутановой фракции [2-4]. Одним из недостатков процесса неокислительной конверсии компонентов пропан-бутановой фракции, протекающего при высоких температурах (700–800 °С), является быстрая дезактивация катализаторов в результате интенсивного коксообразования [5-6].

Наиболее активны в этой реакции высокоремнеземные (ВК) цеолиты, содержащие Zn, Ga, Pt [5-8]. При ароматизации пропан-бутановой фракции на ВК-цеолите, промотированном металлами, не нужно очищать сырье от влаги и серосодержащих соединений, а также использовать циркулирующий водород. К основным недостаткам каталитического действия этих систем относятся образование значительных количеств метана и высокомолекулярных АРУ (нафталина и его производных). В результате сокращается время стабильной работы катализаторов.

#### Экспериментальная часть

ВКЦ, полученные из каолина в Пахтачинском районе Республики Узбекистан, были использованы в качестве пористых носителей [9-11]. Катализатор готовили следующим образом: 30% раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  в 100 г ВКЦ заглаживали в течение 12 часов. Затем катализатор отделяли от раствора и сушили при 350-400 °С в потоке азота в течение 3 часов и уменьшали до размера гранул 5-7 мм.

Образец катализатора ( $V = 1,0 \text{ см}^3$ ) помещали в трубчатый реактор из кварцевого стекла диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали до 750 °С в потоке гелия и выдерживали 30 мин, затем пропан-бутановую фракцию с объемной скоростью 1000  $\text{ч}^{-1}$ .

Исследования проводились в проточной каталитической установке в неподвижной фазе катализатора (объем катализатора 6  $\text{см}^3$ ), при температуре 450-600 °С, при нормальном атмосферном давлении ( $P = 0,1 \text{ МПа}$ ), в условиях объемной скорости пропан-бутановой фракции 400-600  $\text{ч}^{-1}$  [12-15].

Качественный и количественный состав пропан-бутановой фракции и продуктов реакции анализировали на хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000М» при следующих оптимальных условиях: разделение газообразных продуктов в колоночном детекторе теплопроводности (ДТП) длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненном 8%  $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  было выполнено [16].

Разделение жидких продуктов проводили в капиллярной кварцевой колонке ДВ-1 (30 м x 0,25 мкм), а детектирование - пламенно-ионизационным детектором [17-21].

#### Результаты и их обсуждение

В процессе каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции высококремниевые цеолиты обладали высокой каталитической активностью, конверсией пропан-бутановой фракции и увеличением выхода ароматических углеводородов в присутствии 5,0% Мо / катализатора ЮКЦ. Затем были протестированы промоторные свойства различных металлов в катализаторе на основе молибдена. В результате самые высокие результаты были получены при добавлении циркония в катализатор на основе молибдена.

Бентонитовый катализатор, содержащий 1,0% Zr и 5,0% Мо, обладает высокой каталитической активностью. Затем, когда мы изменили содержание циркония в катализаторе на основе Мо в диапазоне от 0,25% до 2%, лучший результат был получен при содержании циркония 1,0%. Для дальнейшего повышения эффективности реакции к выбранному катализатору были добавлены металлы Zr и Zn. При введении оксидов цинка и галлия в катализатор, содержащий Zr - Мо, каталитическая активность катализаторов возрастает. В результате исследования был выбран оптимальный катализатор следующего состава: 5,0% Мо \* 1,0% Zr \* 1,0% Zn.

Каталитическая реакция ароматизации пропан-бутановой фракции в присутствии катализатора, содержащего  $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ , увеличивает количество метана и этана в газовых продуктах с повышением температуры. С другой стороны, количество пропана и бутана уменьшается с повышением температуры.

Модифицированные цеолиты проявляют низкую каталитическую активность в превращении пропана в ароматические углеводороды. Превращение пропана в ароматические углеводороды дает большое количество метана и низкомолекулярных алкенов.

Важным вопросом при превращении пропана и бутана в ароматические углеводороды является увеличение выхода ароматических углеводородов и уменьшение образования метана и этана.

В катализаторе  $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$  конверсия пропана начинается при 450 °С, а конверсия пропана увеличивается с повышением температуры и достигает 100%, когда она достигает 600 °С. Ароматические углеводороды образуются в достаточном количестве при 500 °С и достигают максимального значения 52,5% при 600 °С. Превращение бутана в ароматические углеводороды проще, чем у пропана, и при 550 °С выход ароматических углеводородов составляет 47%, в то время как конверсия бутана составляет 100%. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

## Основные показатели процесса ароматизации пропана и бутана в цеолитных катализаторах

Продукция	T, °C	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	S <sub>4</sub> , %	S <sub>5</sub> , %	A, %
<b>Катализатор Zn-BKЦ</b>								
Пропан	400	8	0,6	24,9	65,6	6,2	2,7	0,2
	450	20	1,2	43,5	40,9	9,5	4,9	0,9
	500	40	2,3	65,1	12,3	12,9	7,4	3,0
	550	78	2,5	50,0	1,0	9,6	36,9	28,6
	600	94	3,2	51,5	0,1	8,7	36,5	34,4
Бутан	400	76	0,1	4,5	91,6	2,4	1,4	1,0
	450	91	0,4	12,4	63,6	3,6	20,0	18,3
	500	96	1,2	26,9	39,6	6,5	25,8	24,8
	550	99	2,0	38,9	15,5	8,4	35,2	34,9
<b>Катализатор Zn-Zr-Mo-BKЦ</b>								
Пропан	400	11	4,8	27,9	47,0	5,8	14,5	1,6
	450	26	7,8	51,9	16,1	7,7	16,5	4,3
	500	68	4,6	34,6	1,9	4,6	54,3	36,6
	550	92	4,4	34,7	0,3	4,0	56,6	51,8
	600	100	4,4	37,6	0,1	5,4	52,5	52,5
Бутан	400	75	0,9	6,3	77,1	2,0	13,7	10,3
	450	92	1,8	13,8	50,6	3,0	30,8	27,5
	500	98	2,9	24,1	28,7	4,4	39,9	39,1
	550	100	3,4	31,2	12,8	5,6	47,0	47,0

X-конверсия, селективность образования S<sub>1</sub>-водорода, S<sub>2</sub>-метана и этана, S<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-алканов, S<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкенов и S<sub>5</sub>-ароматических углеводородов; A-выход ароматических углеводородов

В таблице 2 представлен состав газообразных продуктов реакции ароматизации пропана и бутана в цеолитных катализаторах.

Таблица 2.

## Содержание ароматического реакционного газа пропана и бутана в катализаторах на основе цеолитов с высоким содержанием кремния (T = 550 °C)

Катализатор	Состав реакционного газа				
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>
Пропан					
Zn-BKЦ	2,7	36,2	18,0	10,4	32,7
Zn-Zr-BKЦ	8,1	45,3	20,9	7,6	18,1
Бутан					
Zn-BKЦ	3,1	30,8	28,5	12,8	24,8
Zn-Zr-BKЦ	6,3	32,2	26,2	10,5	24,8

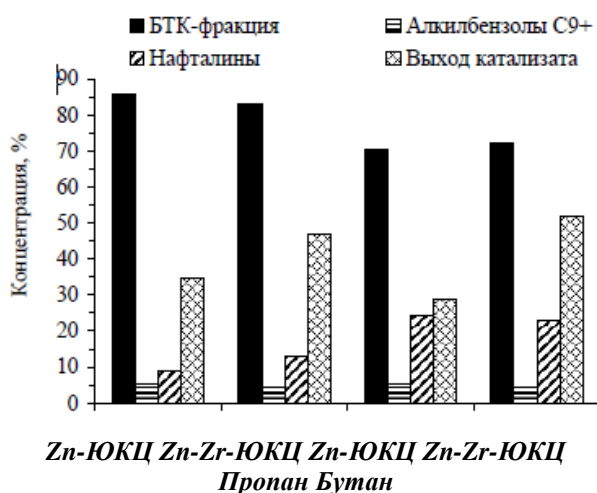


Рисунок 1. Реакция ароматизации пропана и бутанов в цеолитных катализаторах Состав жидких продуктов и выход катализатора (T = 550°C)

Состав жидких продуктов и выход катализатора ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) реакции ароматизации пропана и бутана в цеолитных катализаторах показаны на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, основными продуктами каталитической конверсии пропана и бутана являются газообразные алканы  $C_1$ - $C_5$ , алкены  $C_2$ - $C_4$ , а жидкости - ароматические углеводороды. Катализатор представляет собой смесь

ароматических углеводородов (бензол, толуол и ксилолы-ВТС-фракция) и небольших количеств алкилбензолов, нафталина и алкилнафталина.

В работе рассмотрена возможность использования пропан-бутановой фракции в реакции каталитической ароматизации в присутствии катализатора  $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$ . Полученные результаты показаны на рисунке ниже.

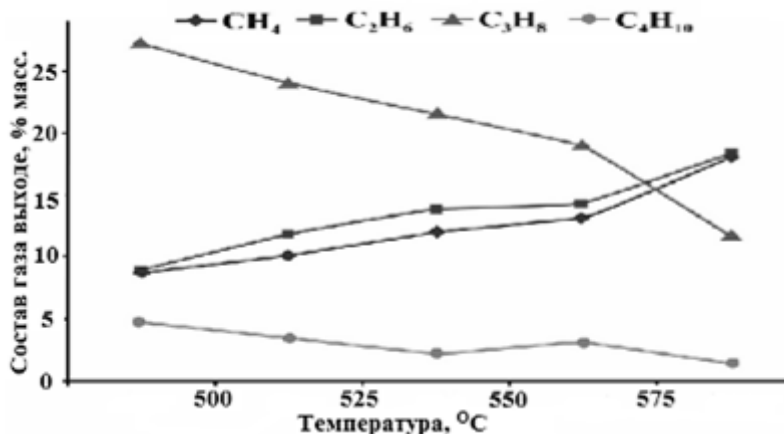


Рисунок 2. Влияние температуры на состав газов

Взаимосвязь между выходом и температурой полужидких (ароматических) углеводородов показана на рисунке 3.

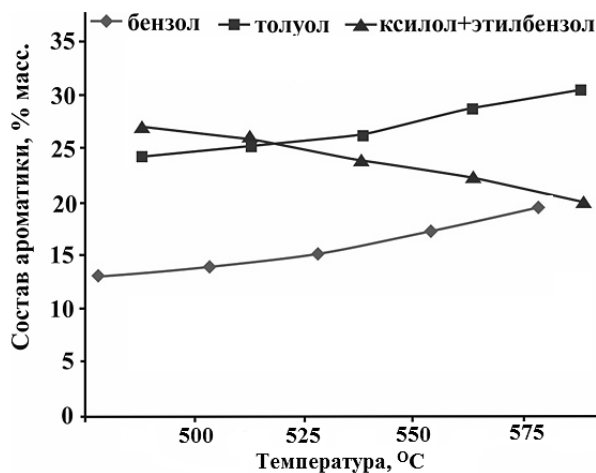


Рисунок 3. Влияние температуры на состав ароматических углеводородов

Как видно из рисунка, количество бензола и толуола увеличивается с увеличением температуры, тогда как общие количества ксилола и этилбензола уменьшаются, хотя и незначительно. Это связано с образованием кокса в слоях катализатора при повышении температуры.

#### Выводы

1) Эксперименты показали, что лучшими модифицирующими добавками являются Zn, Zr, Ga и Mo. Конверсия пропана начинается при  $450^\circ\text{C}$  и достигает 100%, когда достигает  $600^\circ\text{C}$ . Ароматические углеводороды образуются в

достаточном количестве при  $500^\circ\text{C}$  и достигают максимального значения 52,5% при  $600^\circ\text{C}$ . На основании полученных результатов было доказано, что превращение бутана в ароматические углеводороды происходит легче, чем у пропана, и при  $500^\circ\text{C}$  конверсия бутана составляет 100%, а выход ароматических углеводородов составляет 47%.

2) Исследована применимость катализатора, содержащего  $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$ , в каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции. В результате экспериментальных

экспериментов было обнаружено, что центры кислотности высококремниевых цеолитов уменьшаются с увеличением времени обработки.

#### Список литературы:

1. Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю., Курмаев С.А. Влияние содержания промотора на каталитические свойства пентасил содержащих катализаторов в превращении углеводов  $C_3-C_4$  // Башкирский химический журнал. - 2008. - Т. 15. - № 1. - С. 40-41.
2. Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2012. № 1. С. 36-41.
3. Аддитивное влияние оксидов хрома и цинка на активность цеолита марки НЦВМ вароматизации пропан-бутановой фракции/А.Г. Дедов, А.С. Локтев, Л.Х. Кунашев, М.Н. Карташева, В.С. Богатырев, И.И. Моисеев//Химическая технология. -2002. -№. 8. -С. 15-19.
4. BP Statistical review of world energy. – London.: Pure print Group. – 2017. – 50 p.
5. Frey K., Lubango L.M., Scurrrell M.S., Guczi L. Light alkane aromatization over modified Zn-ZSM-5 catalysts: characterization of the catalysts by hydrogen/deuterium isotope exchange//Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. -2011. – Vol. 104. – P. 303-309.
6. Активные центры цеолита НЦВМ, промотированного оксидами цинка и хрома/А.Г. Дедов, А.С. Локтев, А.Н. Харланов, И.Ю. Карташев, Д.А. Удальцов, И.И. Моисеев//Журнал физической химии. -2004. -Т. 78. - № 11. -С. 1980-1985.
7. Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов//Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). -2008. -Т. 52. -№ 4. -С. 15-21.
8. Кутепов Б.И., Белоусова О.Ю. Ароматизация углеводородов на пентасил содержащих катализаторах. -М.: Химия, 2000. – 95 с.
9. B.Sh.Shukurov., Sh.B. Raxmatov., N.I. Fayzullayev. High silicon zeolite preparation from kaolin //Scientific journal of Samarkand State University. 2018, V5 (109), 106-111 pp (in Uzbek).
10. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev. Optimization of the Activation Conditions of High Silicon Zeolite// International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 03, (2020), pp. 6807 – 6813
11. I.I. Mamadoliev., N.I. Fayzullaev., K.M. Khalikov. Synthesis of High Silicon of Zeolites and Their Sorption Properties// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 703 – 709.
12. Fayzullayev N.I., S.M.Turobjonov. Catalytic Aromatization of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science. -2015. -Vol. 4, No-4. P 27-34.
13. Fayzullaev N. I., Shukurov B. Sh. Catalytic aromatization of methane with non-mo-contained catalysts // Austrian journal of technical and natural sciences. № 7-8. - 2018. –PP-73-80.
14. N. I. Fayzullaev., B. Sh. Shukurov., A. O'. Normuminov. Kinetics and mechanism of the reaction of catalytic dehydroaromatization of methane// International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. 2017; 5(6): 124-129. <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ogce>. doi: 10.11648/j.ogce.20170506.
15. Fayzullayev N.I., B.Sh. Shukurov., A. Normuminov. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Catalytic Dehydroaromatization of Methane // Petroleum Science and Engineering. India. -2017; N6: 36-42pp.
16. Файзуллаев Н. И., Туробжонов С. М. Метан ва нефтнинг йўлдош газлари-ни каталитик ароматлаш // Кимё ва кимё технологияси. 2015. – No. 2. – Б. 3–11.
17. Fayzullaev N.I., Bobomurodova S.Y., Xolmuminova D.A. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst// Journal of Critical Reviews.Vol. 7, Issue 7, -2020.P.. 917-920.
18. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova., G.A. Avalboev., M.B. Matchanova., Z.T. Norqulova. Catalytic Change of  $C_1-C_4$ -Alkanes// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), pp. 827 – 835.
19. S.Yu. Bobomurodova., N.I. Fayzullaev., K.A. Usmanova. Catalytic Aromatization of Oil Satellite Gases// International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 5, (2020), pp. 3031 – 3039.
20. N.I. Fayzullaev., S.Yu. Bobomurodova., L.M. Kurbanova., A.Yu. Buronov. The Physicochemical and Textural Characteristics of Catalysts in the Catalytic Aromatization Reaction of Propane-Butane Fractions// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 4, (2020), pp. 888 – 896.
21. N.I.Fayzullaev., S.Yu.Bobomurodova. Laws of Catalytic Aromatization Reaction of  $C_1-C_4$ -Carbohydrates and Texture Characteristics of Catalysts//International Journal of Psychosocial Rehabilitation, Vol. 24, Issue 04, 2020. ISSN: 1475-7192.