

4. Ионе К.Г., Вострикова А.А. Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов// Успехи химии. – Москва, 1987. – № 3. – Т. 56. – С. 393 – 427.
5. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращение низкомолекулярных углеводородов на цеолитах// Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. 1990. – Т. 23. – С. 3 – 90.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА НА ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА MFI

Т.А. Герасина, И.С. Хомяков, В.И. Ерофеев

Научный руководитель ассистент И.С. Хомяков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время существует много альтернативных источников энергии, которыми можно заменить нефть и природный газ. Такие как солнечный свет и тепло земных недр, известны уже давно, но ни один из этих источников до сих пор не смог вытеснить природный газ и бензин. И основным направлением в развитии каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии является поиск катализаторов и технологий, благодаря которым возможно получить ценные химические продукты из попутных газов нефтедобычи, природного газа и газового конденсата. Для осуществления этих процессов наиболее перспективными являются цеолитосодержащие катализаторы.

Целью данной работы являлось исследование процесса превращения прямогонных бензинов газового конденсата Мыльджинского месторождения Томской области в высокооктановые компоненты бензина на цеолитосодержащих катализаторах.

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) получали гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей и нитрата Fe (III) при 175-185°C в течение 4 суток. В качестве темплата использовался гексаметилендиамин. После окончания кристаллизации полученные цеолиты Fe-ВКЦ промывали водой, сушили при 110°C и прокаливали при 600°C в течение 6 ч. В активную форму Fe-ВКЦ переводили путем обработки 25%-ным раствором NH₄Cl при 90°C в течение 2 ч с последующим высушиванием при 110°C и прокаливанием при 600°C в течение 6 ч. Затем полученные железосиликаты модифицировались нанопорошками меди и цинка путем механохимической активации в шаровой вибромельнице в течение 12 ч. По данной методике были получены образцы: Fe-ВКЦ, 1 % Cu / 99 % Fe-ВКЦ, 3 % Cu / 97 % Fe-ВКЦ, 1 % Zn / 99 % Fe-ВКЦ, 3 % Zn / 97 % Fe-ВКЦ. Физико-химические свойства синтезированных цеолитов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. ИК-спектры снимали на спектрофотометере ИК-Фурье Nicolet 5700 в средневолновой части спектра 400-4000 см⁻¹. Сопоставление литературных данных по наличию п.п. в синтетических цеолитах с полученными нами результатами позволяет сделать следующие выводы: о принадлежности приготовленного образца к цеолитам. Об этом свидетельствуют наличие в спектре интенсивных п.п. в области 1300-900, 820, 400-600 см⁻¹; об отнесении исследуемого цеолита к структурному типу MFI (ZSM-5), т.к. в ИК-спектре присутствует п.п. 560 см⁻¹.

Исследование каталитических свойств приготовленных цеолитов проводилось на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350 - 425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и при атмосферном давлении. Качественный и количественный анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1 с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Анализ газообразных углеводородов проводили на набивной колонке из нержавеющей стали (длина 3м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5 % NaOH на Al₂O₃ (фракция 0,25-0,50 мм), жидких углеводородов – на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 м х 0,25 мм х 0,25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZB-1. Погрешность определения газохроматографическим методом составляет ±2,5 %.

За меру каталитической активности было выбрано количество образующихся в продуктах реакции ароматических углеводородов. Результаты каталитических исследований представлены в таблице 1. Для всех исследуемых образцов с повышением температуры процесса характерно снижение выхода целевого продукта за счет увеличения глубины превращения сырья. В результате опыта на исходном Fe-ВКЦ выход катализата падает с 69,7 при 350°C до 55,2 при 400°C. Выход газообразных продуктов увеличивается с 30,3 при 350°C до 44,8 при 400°C. Выход аренов C₆-C₉ в жидких продуктах реакции увеличивается с 19,0 при 350°C до 29,1 при 400°C. В состав жидкой фазы так же входит бензол и олефины с ростом температуры процесса повышается с 1,0 и 1,0 при 350°C до 2,4 и 1,2 при 400°C, соответственно. Выход нафтенов, парафинов, изопарафинов с ростом температуры резко снижается. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБФ преобладают, в основном, пропан, где продукты реакции увеличиваются с 55,9 при 350°C до 59,6 при 400°C, а также бутаны, которые с ростом температуры уменьшаются. (Таблица 1)

На рис. 1 показан выход аренов в продуктах реакции в зависимости от температуры процесса. Из рисунка видно, что среди изученных катализаторов наибольшую каталитическую активность проявляет катализатор Fe - ВКЦ. Выход аренов на этом катализаторе максимальный: 19,0% и 31,2% при 350°C и 425°C. Выход катализата падает с 69,7% при 350°C до 52,2% при 425°C. На данном катализаторе уже при 350°C получается жидкий катализат с ОЧ 88,4.

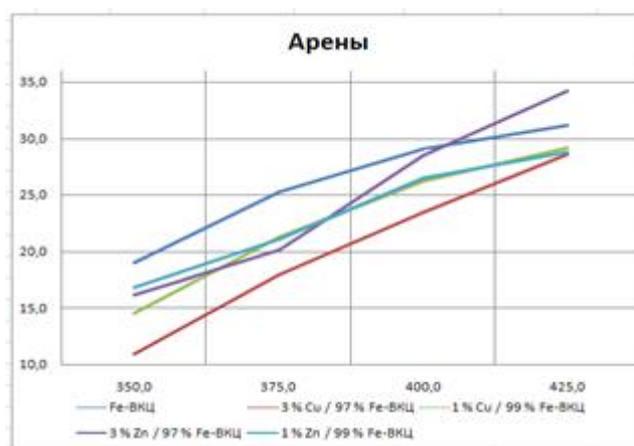


Рисунок 1- Выход аренов в продуктах реакции

Таблица 1

Состав продуктов превращения прямогонного бензина газового конденсата на катализаторах: 1 - Fe-BKЦ; 2 - 3 % Cu / 97 % Fe-BKЦ; 3 - 1 % Cu / 99 % Fe-BKЦ; 4 - 3 % Zn / 97 % Fe-BKЦ; 5 - 1 % Zn / 99 % Fe-BKЦ

Наименование	Катализатор														
	1			2			3			4			5		
Температура, °C	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	39,0	44,8	47,8	23,4	35,6	43,2	20,2	38,9	42,5	27,9	37,0	41,5	32,2	38,4	42,0
Жидкая фаза, мас. %	61,0	55,2	52,2	76,6	64,4	56,8	69,8	61,1	57,6	72,1	63,0	58,5	67,8	61,6	58,0
Состав газовой фазы, мас. %															
Метан	0,5	0,9	1,6	0,4	0,8	1,5	0,4	0,8	1,6	1,9	3,3	5,9	1,1	2,0	3,4
Этан	1,5	2,3	3,5	1,1	1,9	3,1	1,3	2,0	3,3	2,2	3,2	5,1	1,6	2,5	3,7
Этилен	0,5	0,8	1,2	1,0	1,0	1,3	0,8	0,9	1,3	0,8	1,1	1,7	0,8	1,2	1,7
Пропан	57,8	59,6	60,2	56,4	58,1	60,0	57,8	58,8	59,9	55,7	53,7	50,2	56,1	55,1	54,5
Пропилен	1,2	1,6	2,4	2,1	2,1	2,4	1,7	1,9	2,6	1,7	2,3	3,3	1,8	2,6	3,4
Изо-бутан	19,9	18,2	16,0	19,6	18,4	16,2	19,6	18,5	16,0	18,8	18,3	17,6	19,4	18,0	16,2
Н-бутан	17,2	15,1	13,0	17,6	15,9	13,5	17,0	15,5	13,2	17,3	16,1	13,9	17,6	16,3	14,3
Изо-бутен	1,0	1,3	1,7	1,6	1,5	1,6	1,3	1,4	1,7	1,5	1,7	2,1	1,5	1,9	2,3
Состав жидкой фазы, мас. %															
Арены бензол	25,3 1,7	29,1 2,4	31,2 3,0	17,9 0,7	23,5 1,4	28,5 2,2	21,3 1,2	26,3 1,8	29,2 2,4	20,1 1,1	28,5 1,9	34,2 2,8	21,1 1,2	26,5 1,8	28,8 2,2
Изопарафины	41,5	39,3	37,5	41,5	41,2	38,7	41,9	40,0	38,2	41,4	38,8	34,6	41,8	39,9	38,2
Нафтены	17,9	17,8	17,4	22,0	19,4	18,6	19,7	18,8	17,9	19,8	17,7	15,7	19,6	17,9	17,5
Парафины	14,3	12,7	12,2	17,6	14,6	12,7	16,0	13,7	13,3	17,7	13,9	14,0	16,4	14,4	14,0
Олефины	1,0	1,2	1,8	1,1	1,3	1,4	1,1	1,3	1,5	1,0	1,2	1,5	1,2	1,4	1,5
Октановое число (ИМ), пункты	91,6	93,9	91,5	86,4	90,1	92,8	88,6	89,0	90,7	87,9	89,8	93,1	87,9	89,1	89,9

Таким образом, проведенные исследования по превращению прямогонных бензинов газового конденсата Мылдзинского месторождения на цеолитных катализаторах показали, что введение железа в цеолитную матрицу при синтезе позволяет увеличить селективность образования ароматических углеводородов в продуктах реакции. Введение модифицирующих добавок Cu и Zn приводит к увеличению выхода целевого

продукта на 5-10 %. Особо отметим, что на всех исследуемых цеолитных катализаторах возможно получение высокооктановых бензинов марок «Евро-4 и 5».

Литература

1. Восмери́ков А.В., Вели́чина Л.М., Кори́бицына Л.Л. и др. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 1997. – № 2. – С. 16 – 19.
2. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabov Yu.V. Pyrolysis of Straight-Run Naphtha on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkaline-earth Metal Cations // Russian Journal of Applied Chemistry, 2001. – V. 74. – N 2. – pp. 235 –237.
3. Ерофеев В.И., Восмери́ков А.В., Кори́бицына Л.Л., Соловьёв А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496 – 500.
4. Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В. Исследование кислотности и каталитических свойств Cu-ZSM-5 в процессе конверсии низших алканов // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73. – № 12. – С. 1969 – 1974.
5. Барба́шин Я.Е., Рябов Ю.В., Восмери́ков А.В. и др. Деактивация цеолитных катализаторов в процессах превращения метанола, гексана и бензиновой фракции газового конденсата // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 1998. – № 8. – С. 17 – 21.
6. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Коваль Л.М. и др. Влияние УФ-активации на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов в процессе превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины // Журн. прикл. химии, 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1668 – 1674.
7. Ерофеев В.И., Адыева Л.В. Превращение прямогонных бензинов на пентасилах, модифицированных индием. – Журн. прикл. химии, 2003. – Т. 76. – № 7. – С. 1116 – 1121.
8. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теорет. основы хим. Технологии, 2014. – Т. 48. – № 1. – С. 77 – 82.
9. Пат. 2493910 Россия МПК В01J 29/40. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола. Ерофеев В.И., Егорова Л.А., Ерофеев М.В. Заявлено 17.07.2012; Опубл. 27.09.2013. Бюл. № 27.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО АДСОРБЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

К.К. Горшунова, Р.З.Куватова, О.С. Травкина

Научный руководитель научный сотрудник О.С. Травкина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Россия

Проблема нейтрализации выхлопных газов в целом сводится к удалению из их состава CO, углеводородов и оксидов азота [1]. В то время как в превращении NOx и CO катализаторы активны в широком диапазоне температур, процесс окисления углеводородов начинается с температуры выше 120-1500С. По этой причине возникает так называемая проблема холодного старта.

Холодный запуск современного автомобиля приводит к повышенным выбросам токсичных газов в атмосферу, в первую очередь углеводородов, среди которых преобладают углеводороды C6-C10. Наиболее вредны для человека и окружающей среды ароматические углеводороды (толуол, ксилолы). Прогрев двигателя значительно снижает эти выбросы. ЕВРО стандарты, устанавливающие количество токсичных газов в выхлопах, были разработаны для автомобилей, произведенных в России и Европе. Например, согласно ЕВРО-3 допускается содержание углеводородов до 0.2 г/км, согласно ЕВРО-4 до 0.1 г/км. Однако, количество токсических примесей в выхлопных газах автомобиля в режиме холодного запуска чрезмерно превышает эти нормы. Нормы ЕВРО-5 и ЕВРО-6, которые вводятся в действие в настоящее время, соответственно, выдвигают еще более строгие требования к концентрации углеводородов, которые станут в два раза жестче по сравнению с нормой ЕВРО-3.

Для выполнения этих норм необходимо максимально исключить выделения токсичных компонентов выхлопных газов в окружающую среду. Современное устройство каталитической очистки выхлопных газов, начинающее эффективно работать лишь при температурах около 300°C, позволяет удовлетворять требования действующих в настоящее время норм, но вопрос улавливания токсичных компонентов выхлопных газов и паров во время холодного запуска и прогрева автомобиля остается до сих пор открытым. Несмотря на то, что прогрев длится примерно 10 минут, токсичность выхлопных газов во время этого периода во много раз выше, чем при нормальной работе машины. Выбросы углеводородов, выделяемые в результате запуска двигателей в холодном состоянии, составляют примерно 80% всех углеводородных выбросов. Поэтому стоит задача либо снижения температуры работы каталитического нейтрализатора до 0-30°C и даже отрицательных температур, либо использования других методов низкотемпературного удаления углеводородов.

Применяемые в настоящее время ловушки тяжелых углеводородов выхлопных газов автомобилями изготавливают, главным образом, из цеолитсодержащих материалов [1-3]. Керамические монолиты покрываются тонким слоем цеолитных адсорбентов и используются в системе контроля выбросов углеводородов. Адсорбированные углеводороды удерживаются в ловушке до достижения температуры в двигателе 200-300°C. При дальнейшем разогреве каталитического конвертора цеолиты высвобождают адсорбировавшиеся углеводороды, после чего они каталитически окисляются до диоксида углерода и воды и выбрасываются в