

Из графиков, представленных на рис. 2, следует, что реакция димеризации ЦПД катализируется добавкой сильной протонной трифторуксусной кислоты (ТФУК). Другие добавки кислотного характера (фенол, TiCl<sub>4</sub>) практически не влияют на скорость изменения концентрации ЦПД.

Графики зависимостей концентрации бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силан (смесь экзо- и эндо изомеров) в реакционной массе от продолжительности реакции представлена на рис. 3.

Суммарная концентрация экзо- и эндо-аддуктов достигает 4,5 %, увеличение времени реакции свыше 150 час. не приводит к адекватному повышению концентрации этих продуктов в реакционной массе. Однако следует отметить, реакция катализируется как сильной протонной (ТФУК), так и сильной апротонной кислотами (TiCl<sub>4</sub>). TiCl<sub>4</sub> является более эффективным для получения бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силана.

Показано, что, как основная, так и побочная реакции могут быть ускорены катализаторами кислотного типа, однако для каждой из них наиболее эффективным является свой катализатор. Перспективы развития данного подхода связаны с варьированием концентрации катализатора, температуры реакции и порядка загрузки реагентов. Наличие в структуре бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триэтокси)силана кремнийфункциональных и карбоциклических групп делает его перспективным сшивающим агентом для получения полиолефинов с измененной надмолекулярной структурой, устойчивой к агрессивным средам.

#### Литература

1. Бондалетов В.Г. и др. Исследование процесса образования норборненовых производных триэтоксисилана по реакции Дильса – Альдера // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т.17 - №18. – С.21 – 24.
2. Кикель В.А. Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации. // Дис. ... канд. техн. наук. – М., 2006. – 144 с.
3. Нгуен В.Т. и др. Армированные композиционные материалы на основе полидициклопентадиена // Вестник Казанского технологического университета. 2014. – Т.17 - № 15. – С. 135 – 138.
4. Фризен А.Н. Обеспечение показателей надежности нефтепогружных кабелей на стадии изготовления и в процессе эксплуатации: Автореферат. дис. ...канд. техн. наук. – Томск, 2007. - 24с.

### КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ГАЛЛИЯ

**Д.С. Мигачева, В.С. Сухих, В.В. Хасанов, В.И. Ерофеев**

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, Россия*

В настоящее время основными промышленными процессами конверсии природного и попутного нефтяного газов (ПНГ) являются паровая конверсия метана и ПНГ в синтез-газ на алюмоникелевых катализаторах, проводимый при 860-950 °С и процесс Фишера-Тропша по переработке природного газа в синтез-газ и в дальнейшем синтез-газ перерабатывают в углеводороды на железных, кобальтовых катализаторах. Недостатками этих процессов переработки природного газа (метана) и ПНГ являются высокая температура процессов, особенно первой стадии получения синтез-газа 860-950 °С и низкая селективность получения целевых продуктов в процессе Фишера-Тропша.

В связи с открытием в 70-годах XX века микропористых высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) семейства ZSM-5, которые благодаря своей уникальной микропористой структуре (размер пор 0,5-0,8 нм) нашли широкое применение во многих нефтехимических процессах, таких как крекинг и изомеризация парафинов, алкилирование, изомеризация и диспропорционирование ароматических углеводородов, а также конверсии низкомолекулярных спиртов и синтез-газа в высшие углеводороды, возникла возможность создания на их основе эффективных каталитических систем и технологий конверсии низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в высшие углеводороды. В настоящее время промышленных технологий химической переработки ПНГ без его предварительного разделения на отдельные компоненты еще нет. Возможным направлением использования ПНГ является переработка газов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в жидкие углеводороды и «сухой газ» [1-5]. Для осуществления этих процессов наиболее перспективными являются цеолитсодержащие катализаторы.

Целью данной работы явилось изучение сравнительной активности и селективности микропористых высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, синтезированных с использованием различной структурообразующей добавки и модифицированных оксидами галлия, в процессе конверсии пропан-бутановой фракции (ПБФ) в арены.

Синтез высококремнеземных цеолитов ZSM-5 с силикатным модулем 50 проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175-180 °С в течение 2-4 сут с использованием гексаметилендиамина (ЦКЕ-Г) и спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ) побочного продукта производства капролактама в качестве органической структурообразующей добавки [6-7]. После синтеза полученные порошки цеолитов промывали водой, сушили при 110 °С 8 ч и прокаливали при 600 °С 8 ч. В активную форму H-ЦКЕ-Г и H-ЦКЕ-СФ цеолиты переводили путем обработки 25 % водным раствором NH<sub>4</sub>Cl при 90 °С в течение 2 ч и непрерывном перемешивании с помощью механической мешалки с последующим высушиванием при 110 °С и прокаливанием при 600 °С в течение 6 ч. Физико-химическое исследование полученных цеолитов проводили с помощью ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Nicolet 5700), рентгенофазового анализа (рентгеновская установка ДРОН-3, Мо-анод, Ni-фильтр) и электронной микроскопии (электронный микроскоп Jem-100-CX). На рентгенограмме синтезированного цеолита H-ЦКЕ-Г и H-ЦКЕ-СФ наблюдаются линии с межплоскостными

расстояниями ( $d$ , Å): 11,05, 10,19, 4,26, 4,07, 3,87, 3,83, 3,73, 3,66, характерные для высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5. На микрофотографии Н-ЦКЕ-Г частицы цеолитов имеют глобулярную форму размером 10-15 мкм, сцепленные из большого числа более мелких кристалликов размером 0,5 – 1,0 мкм и менее. На микрофотографии Н-ЦКЕ-СФ частицы цеолитов имеют форму частиц трех видов: глобулярную форму размером 10-15 мкм, сцепленные из большого числа более мелких кристалликов размером 0,5 – 1,0 мкм; гексагональной формы и четырехугольной призмы. В ИК-спектрах полученных цеолитов Н-ЦКЕ-Г и Н-ЦКЕ-СФ наблюдаются полосы поглощения при 1000–1200, 795–800, 450 и 540 см<sup>-1</sup>. Сильная полоса поглощения при 1000–1200 см<sup>-1</sup> соответствует антисимметричным валентным колебаниям тетраэдров TO<sub>4</sub>, полоса поглощения при 795 см<sup>-1</sup> – валентным колебаниям, в которых участвуют в основном тетраэдры SiO<sub>4</sub>, на положение этой полосы влияет силикатный модуль (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) цеолита. Полоса поглощения при 541 см<sup>-1</sup> соответствует 5-членным кольцам в каркасе цеолита и указывает на принадлежность синтезированного цеолита к типу ZSM-5. Все полученные образцы Н-ЦКЕ-Г и Н-ЦКЕ-СФ по данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии относятся к цеолитам типа ZSM-5.

Модифицирование исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г и Н-ЦКЕ-СФ в количестве 1–3 % мас. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили методом пропитки. Для этого гранулы цеолитов (размер гранул 2-3 мм) Н-ЦКЕ-Г и Н-ЦКЕ-СФ пропитывали водными растворами нитрата галлия с расчетным количеством Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по влагоемкости цеолитов, затем катализаторы сушили при 110 °С и прокачивали при 600 0 8 ч.

Конверсию пропан-бутановой фракции проводили на цеолитных катализаторах Н-ЦКЕ-Г и Н-ЦКЕ-СФ, модифицированных 1-3 % мас. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 500-600 °С, объемной скорости подачи сырья 240 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Анализ продуктов процесса конверсии пропан-бутановой фракции в арены проводили газохроматографическим методом, анализ газообразных углеводородов – на набивной колонке из нержавеющей стали (длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5 % NaOH/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (фракция 0,25-0,50 мм), жидких углеводородов – на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZB-1. Количественный анализ продуктов процесса конверсии прямогонных бензинов проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1 с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов составляет ±2,5 %. [8]. По углеводородному составу пропан-бутановая фракция ПНГ содержит (% мас.): метан – 0,2 %, этан – 2,8 %, пропан – 81,1 %, бутаны – 15,9 %.

Известно, что цеолиты типа ZSM-5 обладает сильными кислотными свойствами, которые обуславливают протекание реакций процесса ароматизации легких алканов. Благодаря этим свойствам на цеолитных катализаторах протекают преимущественно реакции дегидрирования, дегидроциклизации и крекинга низших алканов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> [1].

Исследования влияния температуры позволило установить, что с ростом температуры процесса с 525 до 600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч<sup>-1</sup> на Н-ЦКЕ-Г выход жидких продуктов (аренов) увеличивается с 26,4 при 525 °С до 39,7 % при 600 °С, а выход газообразных продуктов уменьшается с 73,6 % при 525 °С до 60,3 % при 600 °С (таблица). Степень конверсии ПБФ (по пропану) с ростом температуры с 525 до 600 °С увеличивается с 54 до 92 %. Среди аренов преобладают бензол, толуол и ксилолы, выход бензола с ростом температуры процесса повышается с 10,8 % при 525 °С до 23,9 % при 600 °С. Среди газообразных продуктов процесса конверсии ПБФ преобладают, в основном, метан и этан, которые могут быть использованы для топливных целей или в качестве исходного углеводородного сырья для процессов нефтехимии и газохимии. Их суммарный выход с ростом температуры процесса с 525 °С до 600 °С среди газообразных продуктов повышается с 45,3 до 76,9 %. Введение 1 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к значительному повышению выхода жидких продуктов (аренов) с 40,2 до 60,1 % по сравнению с Н-ЦКЕ-Г. Степень конверсии ПБФ с ростом температуры с 525 до 600 °С увеличивается с 76 до 98 %, среди аренов преобладают C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> углеводороды. Введение 3 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к дальнейшему повышению выхода жидких продуктов с 50,8 до 64,1 % по сравнению с Н-ЦКЕ-Г, а степень конверсии ПБФ с ростом температуры с 525 до 600 °С увеличивается с 89 до 99 %, среди аренов преобладают C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> углеводороды (таблица). Из синтезированных катализаторов наибольшую каталитическую активность имеет катализатор 3% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/97% Н-ЦКЕ-Г, максимальное содержание аренов на этом катализаторе составляет 64,2 % при 600 °С.

Исследования влияния температуры позволило установить, что с ростом температуры процесса с 525 до 600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч<sup>-1</sup> на Н-ЦКЕ-СФ выход жидких продуктов значительно повышается с 41,6 при 525 °С до 51,4 % при 600 °С по сравнению с Н-ЦКЕ-Г (таблица). Степень конверсии ПБФ с ростом температуры с 525 до 600 °С увеличивается с 77 до 89 %. Среди жидких продуктов преобладают арены C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>, а среди газообразных продуктов процесса конверсии ПБФ преобладают, в основном, метан и этан. Введение 1 и 3 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолит Н-ЦКЕ-СФ приводит с ростом температуры процесса конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к значительному повышению выхода жидких продуктов с 52,1 и 51,6 % при 525 °С до 60,1 и 63,3 % при 600 °С соответственно по сравнению с Н-ЦКЕ-СФ.

Таким образом, из синтезированных катализаторов наибольшей каталитической активностью и селективностью в образовании аренов из ПБФ обладают катализаторы 3 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/97% Н-ЦКЕ-Г и 3% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/97% Н-ЦКЕ-СФ, максимальное содержание аренов на этих катализаторах составляет 64,2 и 63,3 % при 600 °С соответственно. Важно отметить, что катализатор 3% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/97% Н-ЦКЕ-СФ по каталитической активности и селективности в образовании аренов из ПБФ практически не уступает катализатору 3% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/97% Н-ЦКЕ-Г.

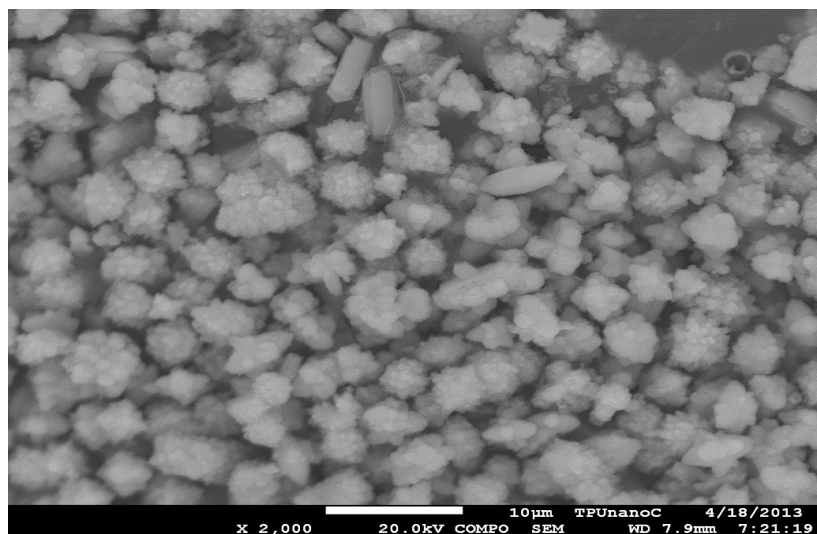


Рис.1. Микрофотография высококремземного цеолита Н-ЦКЕ-Г, синтезированного с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки

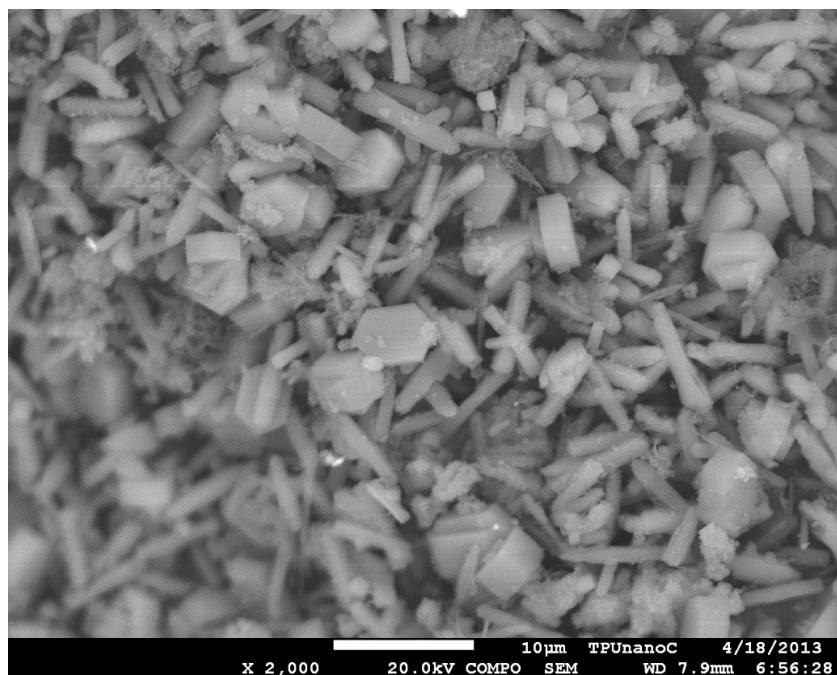


Рис.2. Микрофотография высококремземного цеолита Н-ЦКЕ-СФ, синтезированного с использованием спиртовой фракции в качестве структурообразующей добавки

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов (мас. %) переработки углеводородных газов С3 -С4 на цеолитных катализаторах Н-ЦКЕ-Г и ЦКЕ-СФ, модифицированных 1-3 % мас. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при 240 ч -1

Название/температура, °С	Н-ЦКЕ-Г			1 % Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Н-ЦКЕ-Г			3 % Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Н-ЦКЕ-Г		
	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Выход газовой фазы, %	61,8	60,5	60,3	44,1	40,7	39,9	42,9	40,2	35,8
<b>Выход жидкой фазы, %</b>	<b>38,2</b>	<b>39,5</b>	<b>39,7</b>	<b>55,9</b>	<b>59,3</b>	<b>60,1</b>	<b>57,1</b>	<b>59,8</b>	<b>64,2</b>
<b>Состав газовой фазы:</b>									
метан	37,1	46,8	54,4	47,8	55,9	58,5	57,9	60,8	58,4
этан	22,3	23,2	22,5	22,2	25,4	27,6	30,9	32,4	35,6
этилен	6,0	8,2	10,1	3,6	4,5	5,4	1,8	2,1	2,9
пропан	28,7	16,3	8,1	23,8	11,9	6,3	8,3	3,9	2,2

пропилен	4,4	4,7	4,4	2,1	2,1	2,0	0,9	0,8	0,9
и-бутан	-	-	-	-	-	-	-	-	-
н-бутан	0,9	0,3	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1	-	-
<b>Состав жидкой фазы:</b>									
бензол	14,2	17,4	23,9	24,3	27,8	30,5	25,9	27,5	28,8
толуол	39,2	40,8	40,8	38,5	36,7	35,0	36,3	35,5	34,3
этилбензол	2,7	2,7	2,4	1,3	0,9	0,7	0,5	0,3	0,2
п,м-ксилолы	18,7	16	12,5	10,6	8,4	7,1	8,5	7,2	6,4
о-ксилол	6,3	5,5	4,3	3,5	2,8	2,4	2,8	2,5	2,2
м-этилтолуол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0
мезителен	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
псевдокумол	1,6	0,6	0,9	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
1,2,3-триметилбензол	0,7	1,2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
м-диэтилбензол	0,6	0,5	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
1,2-диметил-3-этилбензол	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
нафталин	2,3	2,9	3,6	7,6	9,2	10,4	11,8	13,6	14,1
б-метилнафталин	2,5	2,7	2,6	4,8	5,1	5,1	6,2	6,1	6,1
а-метилнафталин	1,2	1,3	1,3	2,2	2,4	2,4	2,9	2,9	2,9
б-этилнафталин	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
а-этилнафталин	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
2,6-диметилнафталин	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4
Степень конверсии, %	<b>65,0</b>	<b>83,0</b>	<b>92,0</b>	<b>89,0</b>	<b>95,0</b>	<b>98,0</b>	<b>96,0</b>	<b>98,0</b>	<b>99,0</b>

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2011-1.9-519-024-068).

#### Литература

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Известия АН СССР. Сер. химич. – Москва, 1993. – № 6. – С. 1018-1028.
2. Пармон В.Н., Носков А.С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // Российский химический журнал, 2010. – Т.54. - №5. – С. 40-45.
3. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физ. Химии, 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787 – 790.
4. Ерофеев В.И., Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Соловьев А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496 – 500.
5. 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.
6. Пат. 2236289 Россия МПК В01J 29/46. Катализатор для конверсии алифатических углеводородов C2-C12, способ его получения и способ конверсии алифатических углеводородов C2-C12 в высокооктановый бензин и/или ароматические углеводороды. Ерофеев В.И., Горностаев В.В., Коваль Л.М., Тихонова Н.В. Заявлено 30.12.2002; Оpubл. 20.09.2004. Бюл. № 26.
7. Пат. 2313486 Россия МПК C01B 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Заявлено 12.04.2006; Оpubл. 27.12.2007. Бюл. № 3627.
8. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M. et al. Effect of UF Activation on Acid and Catalytic Properties of Zeolite-containing Catalysts in Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines // Rus. J. of Applied Chem, 2011. – V. 84. – N 10. – P. 1760 –1766.

### КОНВЕРСИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИДАМИ НИКЕЛЯ

Нажису<sup>1</sup>, А.И. Татаркина<sup>1</sup>, Д.М. Чухлеб<sup>2</sup>, В.И. Ерофеев<sup>1</sup>, Л.А. Богданкова<sup>2</sup>

Научные руководители профессор В.И. Ерофеев<sup>1</sup>, доцент Л.А. Богданкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

В последние годы в связи с вводом новых жестких экологических требований к качеству нефтепродуктов возникли проблемы по получению высококивдных моторных топлив класса «Евро – 4, 5 и 6».