

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	-	-
Состав жидкой фазы:									
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, %	65,0	83,0	92,0	89,0	95,0	98,0	96,0	98,0	99,0

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

Нажису¹, А.И. Татаркина¹, Д.М. Чухлеб², В.И. Ерофеев¹, Л.А. Богданкова²

Научные руководители профессор В.И. Ерофеев¹, доцент Л.А. Богданкова²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Алтайский 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».

т. к. значительную долю выпускаемых на российских нефтеперерабатывающих заводах нефтепродуктов составляли устаревшие марки моторных топлив, качество которых не отвечало современному мировому уровню. Значительной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности России является получение высокооктановых бензинов с низким содержанием бензола (не более 1-2 %), суммарным содержанием ароматических углеводородов не более 35 % и общей серы не более 0,005 – 0,001 %, а также низкосажающих дизельных топлив с низким содержанием общей серы не более 0,005-0,035 %. В связи с этим, наиболее перспективными для получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов могут быть высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5, модифицированные различными селективными добавками. Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 благодаря особенностям химического состава, кристаллической структуры, способностью к избирательной адсорбции химических веществ с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность) обладают уникальными кислотными и каталитическими свойствами в реакциях дегидрирования, изомеризации, олигомеризации, дегидроциклизации и ароматизации различных классов углеводородов [1-14].

В настоящей работе приведены результаты исследований физико-химических и каталитических свойств высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа ZSM-5, модифицированных 1-3 % мас. NiS. Синтез высококремнеземного цеолита ZSM-5 с силикатным модулем 50 проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175-180 °С в течение 2-4 сут с использованием гексаметилендиамина (ЦКЕ-Г) в качестве органической структурообразующей добавки [15]. После синтеза полученные порошки цеолитов промывали водой, сушили при 105-110 °С 4-6 ч и прокаливали при 550 °С 6-8 ч. В активную форму Н-ЦКЕ-Г цеолиты переводили путем обработки 1 М водным раствором NH_4NO_3 при 90 °С в течение 2 ч и непрерывном перемешивании с помощью механической мешалки с последующим высушиванием при 110 °С и прокаливанием при 550 °С в течение 6 ч. Физико-химическое исследование полученных ВКЦ 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-СХ). На рентгенограмме синтезированного цеолита Н-ЦКЕ-Г 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 высококремнеземного цеолита 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. В ИК-спектрах полученного цеолита Н-ЦКЕ-Г наблюдаются полосы поглощения при 1000–1200, 795–800, 450 и 540 см⁻¹. Сильная полоса поглощения при 1000–1200 см⁻¹ соответствует антисимметричным валентным колебаниям тетраэдров TO_4 , полоса поглощения при 795 см⁻¹ – валентным колебаниям, в которых участвуют в основном тетраэдры SiO_4 , на положение этой полосы влияет силикатный модуль ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) цеолита. Полоса поглощения при 541 см⁻¹ соответствует 5-членным кольцам в каркасе цеолита и указывает на принадлежность синтезированного цеолита к типу ZSM-5. Все полученные образцы Н-ЦКЕ-Г по данным Рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии относятся к цеолитам типа ZSM-5.

Модифицирование исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г в количестве 1–3 % мас. NiS проводили методом сухого смешения. Для этого порошок цеолита Н-ЦКЕ-Г смешивали с 1–3 % мас. сульфида никеля NiS и подвергали механохимической обработке в вибромельнице в течение 2 ч, затем порошок катализатора прессовали в гранулы размером 2–3 мм.

Конверсию прямогонной бензиновой фракции 60-180 °С газового конденсата Мьльджинского месторождения проводили на цеолитных катализаторах, модифицированных 1-3 % мас. NiS, на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350-425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч-1 и атмосферном давлении. Анализ продуктов процесса конверсии прямогонных бензинов 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_2O_3 (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 $\pm 2,5$ %. По групповому углеводородному составу прямогонный бензин содержит 22 % мас. n-алканов, 30 % изоалканов, 39 % нафтенов и 4 % аренов. Октановое число прямогонного бензина составляет 65 пунктов по исследовательскому методу.

За меру каталитической активности катализатора принимается количество образовавшихся ароматических углеводородов. Исследования влияния температуры позволило установить, что с ростом температуры процесса с 375 до 425 °С и объемной скорости подачи прямогонного бензина 2 ч-1 выход высокооктановых бензинов из прямогонного бензина падает на всех катализаторах за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья. На исходном Н-ЦКЕ-Г выход жидкого катализата падает с 63,2 при 375 °С до 54,9 % при 425 °С. В первую очередь, повышается выход газообразных продуктов с 36,8 % при 375 °С до 45,1 % при 425 °С (в основном, парафинов С3-С4), а выход аренов С6-С9 в жидких продуктах реакции увеличивается с 23,4 % до 26,7 %. Среди аренов преобладают толуол и ксилолы, выход бензола и олефинов С5+ с ростом температуры процесса повышаются с 1,5 % и 1,2 % при 375 °С до 2,0 и 1,3 % при 425 °С, соответственно. Выход нафтеновых, n-, изо-парафиновых углеводородов С5+ с ростом температуры реакции снижается (таблица). Среди газообразных продуктов процесса конверсии прямогонного бензина преобладают, в основном, пропан и бутаны, которые могут быть использованы на получение товарных сжиженных пропан-бутановых газов для топливных целей или в качестве исходного углеводородного сырья для процессов нефтехимии и газохимии. Их суммарный

выход достигает 90-95 %. С ростом температуры процесса с 375 °С до 425 °С выход пропана среди газообразных продуктов увеличивается с 57,6 до 59,3 %.

Введение 1 % NiS в цеолит H-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса конверсии прямогонного бензина с 375 до 425 °С к значительному повышению содержания аренов с 34,3 до 48,1 % по сравнению с H-ЦКЕ-Г. Содержание бензола с ростом температуры реакции повышается с 2,3 при 375 °С до 4,8 % при 425 °С. Выход жидких углеводородов с ростом температуры конверсии прямогонных бензинов с 375 до 425 °С при объемной скорости 2 ч⁻¹ на катализаторе 1 % NiS/99 % H-ЦКЕ-Г изменяется от 57,0 до 44,9 %, а октановое число увеличивается с ростом температуры реакции от 94,1 до 97,3 пунктов по исследовательскому методу.

Также на катализаторах 2 и 3 % NiS/H-ЦКЕ-Г с ростом температуры конверсии прямогонного бензина с 375 до 425 °С наблюдается повышение содержания аренов С6-С9 в составе жидких продуктов по сравнению с исходным H-ЦКЕ-Г, а октановые числа увеличиваются с ростом температуры реакции от 91,0 до 96,2 пунктов (таблица). Из синтезированных катализаторов наибольшую каталитическую активность имеет катализатор 1% NiS/99% H-ЦКЕ-Г. Выход аренов на этом катализаторе максимальный и составляет 34,3 и 48,1 % при 375 и 425 °С, соответственно. На данном катализаторе уже при 350–375 °С получают жидкие углеводороды с ОЧ 90–94 пункта и выходом 60–68 %.

Таблица

Состав продуктов конверсии прямогонных бензинов на цеолитных катализаторах:
1 – H-ЦКЕ-Г, 2 - 1% NiS / 99% H-ЦКЕ-Г, 3 - 2% NiS / 98% H-ЦКЕ-Г, 4 - 3% NiS / 97% H-ЦКЕ-Г

Наименование	Катализатор											
	1			2			3			4		
Температура, °С	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	36,8	42,9	45,1	43,0	50,1	55,1	60,8	46,5	50,9	41,2	48,9	55,3
Жидкая фаза, мас. %	63,2	57,1	54,9	57,0	49,9	44,9	39,2	53,5	49,1	58,8	51,1	44,7
Состав газовой фазы, мас. %												
Метан	0,5	0,9	1,6	0,3	0,6	1,2	0,3	0,5	1,0	0,3	0,5	0,9
Этан	1,5	2,4	3,5	1,3	2,1	3,6	1,3	2,0	3,4	1,2	1,8	3,1
Этилен	0,6	0,9	1,3	0,3	0,5	0,6	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,6
Пропан	57,6	58,6	59,3	57,0	61,6	66,1	56,2	61,3	65,5	56,7	58,9	64,9
Пропилен	1,5	2,0	2,7	0,6	0,9	1,1	0,9	1,2	1,5	0,8	1,1	1,3
Изобутан	19,6	18,2	16,1	22,4	19,3	15,4	22,1	19,3	15,6	22,5	20,1	16,4
H-бутан	17,2	15,3	13,3	17,2	14,1	11,1	18,0	14,3	11,4	17,5	15,3	12,0
Бутены	1,3	1,6	1,8	0,6	0,9	0,9	0,1	0,1	1,0	0,7	1,8	0,8
Состав жидкой фазы, мас. %												
Арены	23,4	26,7	27,7	34,3	38,8	48,1	30,2	41,2	46,2	35,3	42,3	49,3
Бензол	1,5	2,0	2,0	2,3	3,4	4,8	2,2	3,1	4,5	2,4	3,0	4,0
Изопарафины	41,8	40,7	40,6	36,9	34,2	27,9	34,4	30,5	25,8	26,1	25,2	23,8
Нафтены	19,1	18,0	17,9	16,7	16,9	15,2	18,0	18,6	18,2	24,4	20,7	18,6
Парафины	14,5	13,3	12,4	10,8	9,0	7,5	13,2	8,5	6,7	10,1	9,2	5,0
Олефины	1,2	1,3	1,3	1,4	1,1	1,3	4,2	1,2	3,1	4,1	2,6	3,3
Октановое число (ИМ), пункты	89,7	90,7	91,5	94,1	95,6	97,3	91,4	93,0	95,5	91,0	94,6	96,2

Такой характер поведения цеолитных катализаторов, модифицированных 1-3 % NiS, по-видимому, можно объяснить тем, что в процессе приготовления и механохимического смешения порошков цеолита и сульфида никеля происходит проникновение частиц и молекул NiS в микропоры цеолита и их распределение по поверхности катализатора, где они с координационно-ненасыщенными ионами алюминия и гидроксильными группами кристаллической решетки образуют дополнительные льюисовские кислотные центры, что приводит к существенному повышению выхода ароматических углеводородов в продуктах конверсии прямогонных бензинов по сравнению с немодифицированным цеолитным катализатором [16]. В целом использование модифицирующей добавки позволяет получать высокооктановые бензины класса Евро – 4, 5 и 6 при температурах на 25–50 °С ниже по сравнению с процессом превращения прямогонных бензинов газового конденсата на чистом цеолитном катализаторе.

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. Восмерилов 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.
3. Коробицына Л.Л., Величина Л.Л., Антонова Н.В. и др. Физико-химические и каталитические свойства железосодержащих цеолитов // Журнал физ. Химии, 1997. – Т. 71. – № 1. – С. 60 – 63.
4. Makarfi Y.I., Tretiyakov V.F., Yakimova M.S. et all. Conversion of bioethanol over zeolites // Chem. Engineering J, 2009. – V. 154. – pp. 396 – 400.
5. Восмерилов А.В., Величина Л.М., Коробицына 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.
6. 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.
7. Ерофеев В.И., Восмерилов А.В., Коробицына Л.Л., Соловьев А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496 – 500.
8. 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.
9. Рябов Ю.В., Ерофеев В.И. Исследование зауглероживания высококремнеземных цеолитов в процессе превращения метанола в углеводороды // Изв. Академии наук. Сер. хим, 1986. – № 9. – С. 1966 – 1970.
10. Барбашин Я.Е., Рябов Ю.В., Восмерилов 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.
11. 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.
12. Ерофеев В.И., Адяева Л.В. Превращение прямогонных бензинов на пентасилах, модифицированных индием. – Журн. прикл. химии, 2003. – Т. 76. – № 7. – С. 1116 – 1121.
13. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Кухаренко О.А. Влияние высокотемпературной обработки пентасилов на их кислотные и каталитические свойства в процессе превращения прямогонных бензинов // Журн. прикл. химии, 2001. – Т. 74. – № 11. – С. 1791 – 1794.
14. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Рябов Ю.В. Пиролиз прямогонных бензинов на цеолитах ZSM-5, модифицированных катионами щелочноземельных металлов // Журн. прикл. химии, 2001. – Т. 74. – № 2. – С. 231 – 234.
15. 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.
16. 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.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ
НА ПРИМЕРЕ ПРОПИЛЕНА**

А.Н. Очеретько, С.В. Кудряшов

Научный руководитель старший научный сотрудник С.В. Кудряшов

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия**

Окиси олефинов – важные полупродукты нефтехимического синтеза, получаемые в основном термокаталитическими методами. Например, окись пропилена (ОП), в данное время синтезируют гидропероксидным способом. Однако использование катализаторов и высокая стоимость реагентов делает актуальным поиск альтернативных способов получения ОП [1].

Авторы предлагают использовать для получения ОП (и окисей других олефинов) барьерный разряд (БР), который формируется между электродами, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком. БР позволяет обрабатывать сырьё при атмосферном давлении и комнатной температуре в установках проточного типа [2, 3].

В работе представлены результаты по получению ОП окислением пропилена кислородом и воздухом в реакторе с БР. Приведены результаты моделирования процесса окисления пропилена, которое является необходимым этапом для разработки плазмохимической технологии производства ОП. Подход, применяемый для моделирования окисления пропилена в БР, может использоваться и в случае других олефинов.

При окислении пропилена кислородом в плазмохимическом реакторе с БР основными продуктами являются ОП, пропаналь и ацетон. Также обнаружены акролеин, аллиловый спирт, метанол, этанол и ацетальдегид. Максимальная селективность образования ОП наблюдается при обработке в БР смеси 91 % об. кислорода и 9 % об. пропилена и составляет ~45 % мас. При окислении пропилена в БР воздухом состав продуктов не изменяется, а конверсия пропилена и селективность образования ОП снижаются (7,5 % мас. и 22,7% мас.).

Таким образом, процесс образования ОП при окислении пропилена в БР протекает без использования катализаторов при атмосферном давлении и комнатной температуре, а селективность образования ОП и