

Исходя из полученных данных, видно, что ультразвуковая обработка катализаторов на стадии их приготовления в большинстве случаев приводит к снижению конверсии метана (рис. 2). Образец 4,0 % Мо/Н-ВКЦ, подвергнутый ультразвуковой обработке в водной среде в течение 1 минуты, показал наибольшую активность и стабильность работы по сравнению с другими образцами на протяжении всего времени испытания.

Анализ образующихся газообразных продуктов реакции свидетельствует, что в их состав преимущественно входит этан и этилен. Наиболее высокие значения выхода этилена наблюдаются на образцах, обработанных ультразвуком в метаноле и ацетонитриле, и достигают более 1 % (рис. 2). В составе жидких продуктов превращения метана содержатся, в основном, бензол и нафталин. Соотношение бензол/нафталин изменяется со временем реакции в широких пределах, но в большинстве случаев, оно близко к 2. Обработка ультразвуком цеолитных образцов приводит к снижению образования бензола. Наибольшее количество нафталина образуется при использовании исходного цеолита и образца, обработанного ультразвуком в водной среде.

Таким образом, ультразвуковая обработка катализатора 4,0 % Мо/Н-ВКЦ в водной среде в течение 1 минуты приводит к повышению активности и стабильности его работы в процессе дегидроароматизации метана в неокислительных условиях, в других случаях УЗ-обработка снижает активность Мо-содержащего цеолитного катализатора в превращении метана в ароматические углеводороды, но увеличивает образование этилена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).

Литература

1. Shuqi Ma, Xiaoguang Guo, Lingxiao Zhao, Susannah Scott, Xinhe Bao. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology// Journal of Energy Chemistry 22. 2013. 1-20.
2. Song Y., Sun C., Shen W., Lin L. Hydrothermal post-synthesis of HZSM-5 zeolite to enhance the coke-resistance of Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization // Catal. Lett., 2006. Vol.109. P. 21
3. Xu Y., Lin. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // Appl.Catal.A.General. 1999. V. 188. P.53

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА MFI, МОДИФИЦИРОВАННЫХ NiCr_2S_4 А.И. Татаркина¹, И.С. Хомяков¹, 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

На сегодняшний день в России остро стоит проблема получения высококачественных автомобильных бензинов, по содержанию ароматических углеводородов соответствующих экологическим требованиям европейских стандартов качества. Актуальность этой проблемы занимает одну из лидирующих позиций, поскольку связана с необходимостью рационального использования природных ресурсов страны и с дефицитом высококачественного и доступного по цене автомобильного топлива.

Получение высокооктанового бензина из низкооктанового сырья возможно путем его каталитической переработки с помощью вторичных процессов, к числу которых относятся изомеризация, каталитический риформинг и его разновидности, а также процессы алкилирования и другие.

Для реализации процессов по производству высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов наиболее приемлем процесс «Цеоформинг» [3]. Весьма перспективным для процесса получения высокооктановых моторных топлив из прямогонных бензиновых фракций газового конденсата является использование цеолитсодержащих катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа ZSM, которые благодаря своей уникальной микропористой структуре и молекулярно-ситовым свойствам проявляют высокую активность и селективность в реакциях дегидрирования, крекинга, изомеризации, олигомеризации и дегидроциклизации различных углеводородов. Благодаря использованию различных цеолитсодержащих катализаторов нет необходимости проводить предварительную гидроочистку сырья.

Процесс превращения прямогонной бензиновой фракции (ПБФ) на цеолитных катализаторах отличается от классического риформинга тем, что он позволяет получать высокооктановые бензины марок «Евро-4 и 5» с низким содержанием бензола (не более 1–2 %), суммарным содержанием ароматических углеводородов (не более 25–30 %) и серы – не более 0,05–0,10 масс. %

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса превращения прямогонных бензинов газового конденсата Мыльджинского месторождения Томской области в высокооктановые бензины марок «Евро-4 и 5» на цеолитных катализаторах, модифицированных тиошпинелями NiCr_2S_4 . Синтез высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175–180 °С в течение 2–4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. После синтеза полученные порошки цеолитов промывали водой, сушили при 105–110 °С в течение 4–6 ч и прокаливали при 600 °С 6–8 ч [1].

Модифицирование проводили путем механохимического смешения высококремнистого цеолита с тиошпинелью $NiCr_2S_4$ в шаровой вибромельнице в течение 12 часов [3].

Физико-химические свойства синтезированных цеолитов исследовали с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Согласно экспериментальным данным синтезированный катализатор соответствует типу MFI(ZSM-5).

По фракционному составу газовый конденсат Мыльджинского месторождения имеет следующие характеристики: начало кипения – 31 °С, 82 об. % конденсата выкипает при 200 °С и конец кипения – 297 °С, потери и остаток – 10 об. %. По групповому углеводородному составу прямогонная бензиновая фракция н.к. – 195 °С состоит из 35 % *n*-алканов, 40 % – изоалканов, 20 % – нафтенов и 4 % – аренов. Октановое число прямогонной бензиновой фракции н.к. – 195 °С газового конденсата Мыльджинского месторождения составляет 65 пунктов по ИМ.

Исследования по превращению прямогонных бензиновых фракций газового конденсата Мыльджинского месторождения проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем цеолитного нанокompозитного катализатора в области 350–425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом. 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 x 0,25 мм x 0,25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZB-1. 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». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляет ±2,5 % [2].

За меру каталитической активности катализатора принимается количество образовавшихся ароматических углеводородов. Исследования влияния температуры позволяют установить что с ростом температуры процесса с 350 до 425 °С и объемной скорости подачи ПБ 2 ч⁻¹ сохраняется тенденция уменьшения выхода высокооктановых бензинов из ПБФ а всех катализаторах за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья. На чистом НЦКЕ-Г выход катализата падает с 63,2 при 375°С до 54,8 % при 425 °С. Главным образом увеличивается выход газообразных продуктов с 36,8 % при 375 °С до 45,1 % при 425 °С, в основном, парафинов C₃–C₄. В жидких продукта преобладают арены C₆–C₉ (в основном толуол и ксилолы). Выход нафтеновых, *n*-, изо-парафиновых углеводородов C₅₊ с ростом температуры реакции снижается. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБФ 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 %.

Из выше представленных результатов, наибольшую каталитическую активность имеет катализатор 3% $NiCr_2S_4$ (NiS+Cr+S) / 97% Н-ЦКЕ-Г. Выход аренов на этом катализаторе максимальный и составляет 35,2 и 49,4 % при 375 и 425 °С, соответственно. Выход катализата падает с 59,8 % при 375 °С до 52,3 % при 425 °С. На данном катализаторе уже при 375 °С получается жидкий катализат с ОЧ 91,1 пункта и выходом 59,8 %.

Таблица
Состав продуктов превращения прямогонного бензина газового конденсата на катализаторах:
1 – Н-ЦКЕ-Г, 2 – 1% $NiCr_2S_4$ (NiS+Cr+S) / 99% Н-ЦКЕ-Г, 3 – 3% $NiCr_2S_4$ (NiS+Cr+S) / 97% Н-ЦКЕ-Г

Наименование	Катализатор								
	1			2			3		
Температура, °С	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	36,8	43,0	45,1	38,2	43,9	50,3	40,2	45,7	47,7
Жидкая фаза, мас. %	63,2	57,1	54,8	61,8	56,1	49,7	59,8	54,3	52,3
Состав газовой фазы, мас. %									
Метан	0,5	0,9	1,6	0,2	0,5	0,9	0,3	0,5	1,0
Этан	1,5	2,3	3,5	1,1	1,9	2,9	1,2	2,0	3,2
Этилен	0,6	0,9	1,3	0,4	0,5	0,7	0,3	0,5	0,6
Пропан	57,6	58,5	59,3	55,4	60,0	62,9	57,2	61,4	64,9
Пропилен	1,5	2,0	2,7	1,1	1,2	1,6	0,8	1,1	1,3
Изо-бутан	19,6	18,2	16,1	22,7	20,1	17,3	22,5	19,5	16,2
Н-бутан	17,2	15,2	13,3	18,1	15,0	12,6	17,6	14,3	11,8
Изо-бутен	1,3	1,6	1,8	0,9	0,9	1,1	0,1	0,8	0,9

Состав жидкой фазы, мас. %									
Арены	23,4	26,7	26,7	31,9	37,5	47,6	35,2	42,3	49,4
Бензол	1,5	2,0	2,0	1,8	2,8	3,9	2,1	3,3	4,4
Изопарафины	41,8	40,7	40,7	35,7	33,3	27,9	35,2	31,1	26,0
Нафтены	19,1	18,0	17,9	20,1	18,3	17,9	18,7	16,6	18,8
Парафины	14,5	13,3	13,4	11,1	9,3	5,7	9,8	8,9	4,8
Олефины	1,2	1,3	1,3	1,2	1,5	0,9	1,1	1,1	1,0
Октановое число (ИМ), пункты	89,7	91,7	90,5	92,8	94,8	95,2	91,1	94,7	95,1

В целом использование модифицирующей добавки позволяет получать высокооктановые бензины марок АИ-92-98 при температурах на 10–20 °С ниже по сравнению с процессом превращения прямогонных бензинов газового конденсата на чистом цеолитном катализаторе.

Литература

1. Ишмурзин А.В. Дорожук А.Б., Яшин А.А., Марышев В.Б., Осадченко А.И. Особенности технологии и результаты модернизации процесса каталитического риформинга // нефтепереработка и нефтехимия, 2009. – № 11. – С. 35 – 37.
2. Коваль Л.М., Коробицина Л.Л., Восмерилов А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. – Томск, 2001. – 50с;
3. Пат. 2313488, РФ, МПК С 01 В 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения // Ерофеев В.И., Коваль Л.М. – Заявл. 24.04.2006. Оpubл. 27.12.2007.
4. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» // Химия в интересах устойчивого развития, 2005 - № 13 – с. 809-822.
5. Чухлеб Д.М., Богданкова Л.А. Энергосберегающий метод получения сульфидов металлов // Сборник научных статей международной молодежной школы – семинара «Ломоносовские чтения на Алтае», Барнаул, 5-8 ноября, 2013: в 6ч. – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2013. – Ч. I. – С.351-357.

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В ДИВИНИЛ

В.Ф. Третьяков, А.М. Гюльмалиев, А.М. Илолов, Р.М. Талышинский

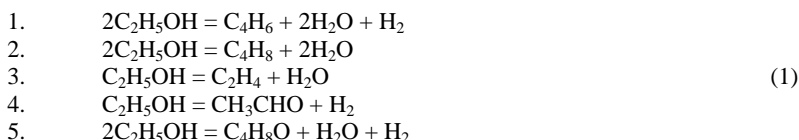
Научный руководитель профессор В.Ф.Третьяков

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук
г. Москва, Россия*

В связи с ростом потребления синтетического каучука, получаемого на основе дивинила, с одной стороны и тенденцией исчерпания нефтяных ресурсов с другой, возникает необходимость использования альтернативных сырьевых источников, в частности, биоэтанола. Именно поэтому в последние годы внимание исследователей сосредоточено на интенсификации одностадийного получения дивинила из биоэтанола методом Лебедева [1].

Управление селективностью процесса получения дивинила по реакции Лебедева связано с тем, что наряду с основным маршрутом образования целевого продукта в реакционной системе протекает много побочных маршрутов, среди которых наиболее существенными являются реакции образования этилена, бутиленов, ацетальдегида и бутаналя.

Термодинамика процесса рассматривает образование этих побочных продуктов независимо от выбранного стехиометрического базиса. В этой связи можно воспользоваться схемой (1) пяти параллельных маршрутов [2]:



Механизм протекания первого из этих маршрутов кинетически был проанализирован Гориным [3].

Полный кинетический анализ образования всех перечисленных веществ участников реакции был осуществлен впервые авторами работы [4], в которой стехиометрический базис итоговых уравнений был дополнен двумя дополнительными каналами VI и VII образования дивинила из этилена и бутиленов.