

трет-бутилфенола (ТБФ) растворами H_2O_2 в присутствии титаносиликатных катализаторов. Однако такие сведения в литературе отсутствуют.

В настоящее время в области селективного жидкофазного окисления органических соединений намечаются две основные тенденции: создание эффективных гетерогенных катализаторов и использование экологически чистых окислителей. Одним из наиболее перспективных окислителей является пероксид водорода, который отвечает провозглашенному в «зеленой» химии принципу «атомной экономии», в соответствии с которым большая часть атомов реагентов должна попасть в продукт [1].

Оказалось, что микро-мезопористые материалы, содержащие ионы переходных металлов (Ti^{4+} , Fe^{3+} , V^{5+} и Sn^{4+}) являются эффективными катализаторами селективного жидкофазного окисления различных органических соединений пероксидами [2]. Из них титаносодержащие системы наиболее устойчивые в условиях окислительного катализа, обладают высокой каталитической активностью и селективностью в реакциях окисления алканов, олефинов, ароматических углеводородов, аминов и сероорганики с использованием в качестве окислителей молекулярного кислорода, пероксида водорода и органических перекисей в мягких условиях.

Несмотря на то, что на сегодняшний день в промышленном масштабе уже используется два типа титаносиликата (Ti-MFI и Ti-MWW), титаносиликат TS-1 остается стандартом среди гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления различных органических субстратов водным раствором пероксида водорода. TS-1 представляет собой кристаллический микропористый материал со структурой цеолита ZSM-5 ($5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$, $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$), в котором часть атомов кремния в решетке изоморфно замещена на атомы титана. Однако применение TS-1 ограничено для объемных молекул субстратов с кинетическим диаметром более 6 $\text{\AA}$. Поэтому поиск эффективных катализаторов для окисления органических молекул водными растворами пероксида водорода привлекает огромное внимание исследователей во всем мире [3].

В данной работе изучены каталитические превращения 4-трет-бутилфенола (ТБФ) в растворах пероксида водорода в присутствии образцов мезопористых титаносиликатов.

Образцы мезопористых аморфных титаносиликатных катализаторов приготовлены золь-гель способом с использованием доступной смеси олигомерных олигоэтоксисилоксанов марки этилсиликат-40 (ТУ 2435-427-05763441-2004) и спиртовых растворов солей титана. Полученные образцы подвергали термообработке при 550°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха.

Исследование окислительных превращений 4-ТБФ под действием водных растворов пероксида водорода в присутствии образцов титаносиликатов проводили в широком интервале параметров реакции: концентрации катализатора (2,5–30% от р.м.), субстрата (0,06–1,2 моль/л), окислителя (0,06–2,4 моль/л), температурах $35\text{--}75^\circ\text{C}$.

Показано, что синтезированные в работе мезопористые аморфные титаносиликаты проявляют высокую активность и селективность в образовании целевого продукта окисления 4-третбутилфенола пероксидом водорода – 4-третбутилпирокатехина.

Литература

1. Clerici M.G., Kholdeeva O.A. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. - Canada, New Jersey: Wiley, 2013. – 546 p.
2. Damien P., Debecker, Vasile Hulea, P. Hubert Mutin // Appl. Catalysis A: General. - 2013. - 451. - P.192 - 206.
3. Moliner M., Corma A. // Micro. Meso. Mater., 2014. - 189. – P.31 – 40.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ FE-MO-P НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ПРОПАН- БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

В.В. Хасанов¹, Л.А. Егорова², В.И. Ерофеев¹

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев¹

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

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

В последнее время вырос интерес к проблеме переработки побочного продукта добычи нефти и газа. Попутный нефтяной газ является перспективным источником энергии в условиях удорожания или недостатка основных видов сырья. Но до недавнего времени большая часть этого продукта не использовалась должным образом и сжигалась на факелах в регионах добычи нефти и газа вследствие отсутствия приемлемых способов переработки. Поэтому решение данного вопроса является необходимым для энергетической эффективности и экологических нужд. В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа в высшие углеводороды. Процесс конверсии низших углеводородов в арены, высокоэнергетические компоненты топлив может стать важным шагом на пути решения данной проблемы. Одним из вариантов данного процесса является каталитическая конверсия углеводородов на цеолитных катализаторах. Цеолиты уже хорошо зарекомендовали себя как недорогие, доступные и селективные катализаторы в катализе углеводородов. Они находят широкое применение во многих основных промышленных процессах переработки нефти во всем мире, таких как депарафинизация и десульфурация топлив, жидкий каталитический крекинг и т.д. [2]. Такое обширное использование цеолитов обусловлено их унифицированной пористой структурой, то есть наличием пор одинакового диаметра, и, в частности, вытекающей из этого

селективности, которая позволяет получать в результате катализа ряд определенных продуктов [1]. Примером таких селективных катализаторов могут являться цеолиты семейства MFI, ярким представителем которого является ZSM-5 корпорации ExxonMobil.

Целью данной работы является изучение влияния добавок солей состава Fe-Mo-P с различной концентрацией на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В исследовании применялись цеолиты типа MFI (**Mobil Five**), синтезированные на основе органических темплатов методом кристаллизации. В частности, применялся цеолит H-ЦКЕ-СФ, полученный на основе смеси циклогексанола и циклогексанона в качестве матрицы (темплата). В качестве ГПС использовалась комплексная соль. Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением $P = 200 \text{ кгс/см}^2$; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки $d = 2 \text{ мм}$, и полученные гранулы катализатора взвешивались. После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением Fe-Mo-P (ГПС), в процессе чего соль ГПС различной массы (0,5 %, 1 % и 2 % по массе) растворялась в соляной кислоте, затем катализатор подвергался обработке данным раствором в течение 1-1,5 ч., высушивался в муфельной печи при 110°C и 600°C в течение 2 и 4 часов соответственно. Эксперимент проводился на вертикальном проточном реакторе $V_{\text{вн}} = 30 \text{ см}^3$ с неподвижной фазой катализатора. Объем использовавшегося катализатора $V_{\text{кат}} = 6 \text{ см}^3$. Температурный диапазон реакции был $525 - 600^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $W = 240 \text{ ч}^{-1}$, давление внутри реактора $P = 1 \text{ АТМ}$. Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,2 %, этан – 2,8 %, пропан – 81,1 %, бутан – 12,1 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 0,5, 1 и 2 %. Каждая серия опытов разбивалась на 4 диапазона температур с 525 до 600°C с шагом в 25°C . Реакция для каждой температуры длилась 2 часа. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения на водяном холодильнике. Газовая смесь определялась количественно на газовом хроматографе, затем уходила в атмосферу. Образовавшаяся жидкость взвешивалась, затем происходило определение пробы на газовом хроматографе.

Качественный и количественный анализы продукта и исходного сырья проводился с использованием метода газовой хроматографии с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проходило на насадочной колонке ($l = 3 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$), наполненной 8 % $\text{NaOH/Al}_2\text{O}_3$, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 ($100 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мкм}$) на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий.

Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

Как мы можем видеть из приведенных данных, степень конверсии попутного нефтяного газа повышается с увеличением температуры для всех образцов. Это в основном происходит в результате увеличения выхода низших алканов (метан) а также аренов с одним ароматическим кольцом (бензол, толуол). Степень конверсии на чистом цеолите ниже, чем на модифицированных образцах, что можно объяснить увеличением количества каталитических центров в результате модификации катализатора, при этом максимальная степень конверсии наблюдается у образца с 0,5 % ГПС (92,3 %) при 600°C . Стоит также отметить, что с увеличением количества ГПС степень конверсии падает.

В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается снижение содержания алканов (за исключением метана) для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга и дегидрирования. Увеличение выхода метана наблюдается только для чистого цеолита и образца с 0,5 % ГПС в диапазоне $525 - 575^\circ\text{C}$. При увеличении содержания ГПС с 0,5 до 1 % выход метана и этана понижается, затем при увеличении до 2 % ГПС в диапазоне $525 - 550^\circ\text{C}$ продолжается снижение, а при повышении температуры до 575 и 600°C в результате процесса крекинга наблюдается повышение выхода алканов $\text{C}_1\text{-C}_2$ по сравнению с 1 % ГПС. Выход пропана, бутана и изобутана понижается по сравнению с чистым H-ЦКЕ-СФ, затем, по мере увеличения содержания ГПС выход алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$ постепенно возрастает. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов с ростом температуры, причем для модифицированных катализаторов выход больше с увеличением содержания ГПС, что объясняется реакцией дегидрирования алканов при повышении температуры. Следует отметить более высокую селективность по алканам у чистого образца. Модифицированные образцы обладают высокой селективностью по отношению к олефинам ряда $\text{C}_2\text{-C}_3$, причем селективность возрастает с увеличением содержания ГПС.

В жидких продуктах с ростом температуры происходит увеличение содержания бензола и толуола, а также уменьшение содержания остальных компонентов для всех образцов. Чистый цеолит имеет более высокую селективность по бензолу и нафталинам, но меньшую по толуолу, ксилолам и псевдокумолу по сравнению с модифицированными образцами. При этом селективность модифицированных катализаторов по толуолу, ксилолам и псевдокумолу повышается с увеличением количества ГПС. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 1 % ГПС выход жидкой фазы становится максимальным (56,2 мас. %) среди всех образцов при температуре 600°C . Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным (42,5 мас. %) для образца с 1 % содержанием ГПС при 600°C . Увеличение выхода БТК-фракции наблюдается для всех модифицированных ГПС образцов, хотя стоит отметить, что образец с 2 % ГПС показывает значительно меньшую активность по сравнению катализатором с 1 % ГПС, поэтому дальнейшее увеличение степени модификации становится нецелесообразным.

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии природного газа на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ с добавлением различного количества ГПС (Fe-Mo-P), W= 240ч⁻¹

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ											
Добавка	чистый			0,5 % ГПС			1 % ГПС			2 % ГПС		
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Σ Конверсия, %	78,9	82,9	85,3	88,4	91,2	92,3	88,3	90,5	90,5	84,3	86,6	88,1
Газовая фаза (норм. %)												
Метан	30,0	33,7	35,6	35,7	37,0	35,4	32,6	31,9	28,8	28,4	33,2	31,9
Этан	21,7	21,2	19,7	16,5	14,8	12,6	14,6	12,6	10,1	14,3	14,9	12,6
Этилен	3,7	5,7	8,1	5,6	7,8	10,8	7,0	9,6	13,4	6,1	9,2	12,1
Пропан	37,6	32,1	28,1	23,2	18,8	17,2	24,1	20,9	21,3	30,1	26,9	23,9
Пропилен	3,1	4,1	5,1	5,6	6,3	7,6	6,2	7,6	9,5	5,9	7,9	9,1
Изобутан	1,2	0,8	0,5	0,8	0,5	0,4	0,8	0,5	0,5	1,1	0,8	0,6
Бутан	1,4	1,0	0,7	0,6	0,4	0,2	0,6	0,4	0,3	0,8	0,6	0,3
Жидкая фаза (норм. %)												
Бензол	13,5	14,5	16,4	12,4	13,7	14,7	11,1	11,9	12,9	10,3	11,9	13,7
Толуол	36,9	37,6	39,8	37,3	38,6	39,0	37,1	38,0	39,5	37,6	39,8	39,8
Этилбензол	2,4	2,2	2,3	2,6	2,4	2,3	2,6	2,4	2,4	2,7	2,6	2,5
m-Ксилол	11,3	10,8	10,5	12,3	11,7	10,8	12,9	12,2	11,9	14,1	13,4	11,6
p-Ксилол	5,1	4,8	4,7	5,6	5,4	5,0	5,9	5,5	5,7	6,3	6,1	5,5
o-Ксилол	5,3	5,1	5,0	5,7	5,5	5,1	6,0	5,7	5,6	6,3	6,1	5,3
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,4	1,2	1,1	1,4	1,3	1,2	1,6	1,5	1,2
Нафталин	8,5	7,8	7,7	7,5	7,2	6,9	7,8	7,3	7,4	5,8	5,9	6,2
β-метилнафталин	5,4	4,7	4,2	4,8	4,5	4,7	4,9	4,9	3,9	4,6	3,4	3,4
α-метилнафталин	2,1	1,9	1,7	1,8	1,7	1,8	1,8	1,8	1,4	1,6	1,2	1,5
m газовой фазы, мас. %	54,0	51,7	50,9	48,9	45,7	44,5	47,3	44,8	43,8	50,7	48,9	49,2
m жидкой фазы, мас. %	46,0	48,3	49,1	51,1	54,3	55,5	52,7	55,2	56,2	49,3	51,1	50,8
m фракции бензол-толуол- ксилолы, мас. %	33,2	35,2	37,5	37,5	40,7	41,1	38,5	40,5	42,5	36,8	39,5	38,6

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением гетерополисоединения Fe-Mo-P показало, что модифицированные образцы обладают большей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что позволяет добывать более полной переработки сырья. Кроме того модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по ксилолам и толуолу, которые имеют широкое применение в нефтехимическом синтезе (производство фталевого ангидрида и др.), а также применяются в качестве высокооктанового компонента топлива. Также применение модифицированных катализаторов позволило увеличить выход жидких продуктов до 7 % и БТК-фракции до 5 %. В процессе исследования было выявлено, что образец с 1 % ГПС обладает наиболее подходящими свойствами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции при температуре 600 °С. В заключение можно сказать, что использование добавок гетерополисоединений Fe-Mo-P может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода ароматических соединений в процессе конверсии.

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 – М., 2010. – Т.54. - №5. – С. 40-45.

3. S. M. Csicsery. Catalysis by shape selective zeolites - science and technology // Pure & Appl. Chem, 1986. - Vol. 58, No. 6. - pp. 841-856.
4. T. F. Degnan, Jr. Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis, 2000. - No. 13. - pp. 349-356.
5. Восмери́ков А.В., Ерофе́ев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физ. химии, 1995. - Т. 69. - № 5. - С. 787 – 790.
6. Ерофе́ев В.И., Восмери́ков А.В., Короби́цына Л.Л., Соловьёв А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 1990. - Т. 30. - № 4. - С. 496 – 500.
7. Ерофе́ев 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.
8. Пат. 2236289 Россия МПК В01J 29/46. Катализатор для конверсии алифатических углеводородов C_2-C_{12} , способ его получения и способ конверсии алифатических углеводородов C_2-C_{12} в высокооктановый бензин и/или ароматические углеводороды. Ерофе́ев В.И., Горностаев В.В., Коваль Л.М., Тихонова Н.В. Заявлено 30.12.2002; Опубл. 20.09.2004. Бюл. № 26.
9. Пат. 2313486 Россия МПК C01B 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения. Ерофе́ев В.И., Коваль Л.М. Заявлено 12.04.2006; Опубл. 27.12.2007. Бюл. № 3627.
10. 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА СО-BI-MO

В.В. Хасанов¹, В.В. Балалаев¹, Л.А. Егорова², В.И. Ерофеев^{1,2}

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев^{1,2}

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

В современном мире остро стоит вопрос утилизации большого количества попутного нефтяного газа. До недавнего времени значительная часть этого ценного углеводородного сырья просто сжигалась на факелах в регионах добычи нефти и газа вследствие отсутствия приемлемых способов переработки. Решение данного вопроса является крайне важным для проблем экологии и экономики энергии в нашей стране. Поэтому сейчас ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа в высшие углеводороды. Процесс конверсии низших углеводородов в арены, высокоэнергетические компоненты топлив может стать важным шагом на пути решения данной проблемы. Одним из вариантов данного процесса является каталитическая конверсия углеводородов на цеолитных катализаторах. Цеолиты хорошо себя зарекомендовали в промышленном производстве как недорогие, доступные и селективные катализаторы. Они находят широкое применение в основных промышленных процессах переработки нефти во всем мире, таких как депарафинизация и десульфурация топлив, жидкий каталитический крекинг, а также в ряде других [2]. Такое обширное использование цеолитов в качестве катализаторов обусловлено их унифицированной пористой структурой, то есть наличием пор одинакового диаметра, и, в частности, вытекающей из этого селективности, которая позволяет получать в результате катализа ряд определенных продуктов [1]. Примером таких селективных катализаторов могут являться цеолиты семейства MFI, ярким представителем которого является ZSM-5 компании ExxonMobil.

Целью данной работы является изучение влияния добавок солей Co-Bi-Mo различной концентрации на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В нашем исследовании мы использовали цеолиты типа MFI (Mobil Five), синтезированные на органических темплатах методом кристаллизации. В частности, мы применяли цеолит H-ЦКЕ-СФ, полученный на основе смеси циклогексанола и циклогексанона в качестве матрицы (темплата). В качестве модификатора использовалась комплексная соль кобальта, висмута и молибдена, общая формула которой $[Co(H_3BiMo_{12}O_{40}) \cdot 13H_2O] \cdot 12H_2O$. Для простоты используется обозначение составных металлов в виде Co-Bi-Mo. Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением $P = 200 \text{ кгс/см}^2$; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки $d = 2 \text{ мм}$, и полученные гранулы катализатора взвешивались. После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением Co-Bi-Mo (ГПС), в процессе чего соль ГПС различной массы (0,5 %, 1 % и 2 % по массе) растворялась в соляной кислоте, затем катализатор подвергался обработке данным раствором в течение 1-1,5 ч., высушивался в муфельной печи при 110°C и 450°C в течение 2 и 4 часов соответственно. Эксперимент проводился на вертикальном проточном реакторе $V_{\text{вн}} = 30 \text{ см}^3$ с неподвижной фазой катализатора. Объем использовавшегося катализатора $V_{\text{кат}} = 6 \text{ см}^3$. Температурный диапазон реакции был $525 - 600^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $W = 240 \text{ ч}^{-1}$, давление внутри реактора $P = 1 \text{ АТМ}$. Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,3 %, этан – 3,0 %, пропан – 80,9 %, бутан – 12,4 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 0,5, 1 и 2 %. Каждая серия опытов разбивалась на 4 диапазона температур с 525 до 600°C с шагом в 25°C . Реакция для каждой температуры длилась 2 часа. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения на водяном холодильнике. Газовая смесь определялась количественно на газовом хроматографе, затем уходила в