

стружки изменило характер кривой: максимальное количество нерастворимого осадка выпало за 55 часов.. Наличие металлической стружки способствовало увеличению вдвое образовавшегося нерастворимого осадка в образце МР7.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что образец МР3 меньше всего стабилен к окислению в условиях эксплуатации, в то время как, образец Gaia оказался наиболее устойчив.

Литература

1. Худобин Л. В. СОЖ при обработке резанием // Научные технологии размерной обработки в производстве деталей машин. М., 1992. С. 23–25.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПС W-Bi-Co, В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ

Н. Д. Власова¹, Нажису²

Научные руководители, доцент Л. А. Егорова, профессор В. И. Ерофеев

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

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

В настоящее время наиболее перспективными для производства высокооктановых бензинов класса «Евро-4, 5 и 6» с низким содержанием бензола, серы и ароматических углеводородов, могут быть, модифицированные цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнезёмных цеолитов типа ZSM-5 [1-13]. В настоящей работе представлены результаты термогравиметрических исследований отработанных цеолитных катализаторов 1–3 % ГПС (W-Bi-Co)/Н-ЦКЕ-Г и подвергнутых ультрафиолетовой обработке в процессе превращения прямогонных бензинов (ПБ). Синтез высококремнезёмных цеолитов (Н-ЦКЕ-Г) проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175–180 °С в течение 2-4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. Модифицирование проводили методом пропитки высококремнистого цеолита солянокислым раствором солей гетерополисоединений (ГПС) системы (W-Bi-Co) в количестве 1-3 мас. % и подвергнутых ультрафиолетовой обработке. Физико-химические свойства синтезированных и закоксованных катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Согласно экспериментальным данным синтезированный катализатор соответствует типу MF1(ZSM-5). Исследования по превращению ПБ проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350–425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения ПБ проводили газохроматографическим методом. В жидких продуктах превращения ПБ преобладают арены С₆–С₉ (в основном толуол и ксилолы). Выход нафтеновых, *n*-изо-парафиновых углеводородов С₅₊ с ростом температуры реакции снижается. Ультрафиолетовая обработка катализаторов 1-3 % (W-Bi-Co)/Н-ЦКЕ-Г приводит к значительному повышению октанового числа на 3-5 пунктов, по сравнению с не подвергнутыми ультрафиолетовой обработке катализаторами. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны. Оценку зауглероживания отработанных цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС (W-Bi-Co), проводили по результатам термического анализа. Анализ образцов осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин. Для оценки влияния концентрации модифицирующей добавки на зауглероживание, термический анализ проводили на четырех образцах: 1-3 % ГПС (W-Bi-Co)/99-97 % Н-ЦКЕ-Г.

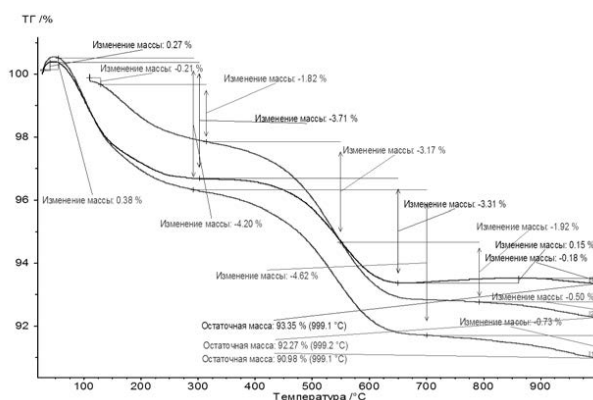


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые температурного изменения массы образцов: 1 – 3 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 2 – 3 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 4 – 1 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г.

Ход ДСК-кривых свидетельствует о том, что с повышением температуры начинаются процессы с выделением тепла. Уменьшение массы и наблюдаемый экзоэффект дают основание предполагать протекание реакций окисления углеродной компоненты в отработанных цеолитах. Очевидно, выгорает поверхностный углерод, масса его незначительна (таблица, интервал температур 200 -500 °С).

Таблица

Температурные интервалы изменения массы образцов цеолита, модифицированного гетерополисиодинениями

№	Модификатор W-Bi-Co, % мас.	Дополнительные условия	Изменение массы, %			
			$\Delta T=25-200^{\circ}\text{C}$	$\Delta T=200-500^{\circ}\text{C}$	$\Delta T=500-700^{\circ}\text{C}$	$\Delta T=700-1000^{\circ}\text{C}$
1	3	ГПС	2,60	2,63	4,21	0,62
2	3	ГПС + УФО	3,97	1,85	2,81	0,78
3	1	ГПС + СФ	2,14	0,97	4,31	0,65
4	1	ГПС	3,34	3,23	4,41	0,91

В области температур 500 – 700 °С очевидно выгорает углерод в порах цеолита. Масса его составляет 4,21 - 4,41 % масс. Исключение составляет образец 2 – 2,81% масс. Температура максимальной скорости составляет 540 °С. В высокотемпературной области наблюдаемое уменьшение массы для всех образцов, имеет общий идентичный характер и обусловлено поведением цеолита.

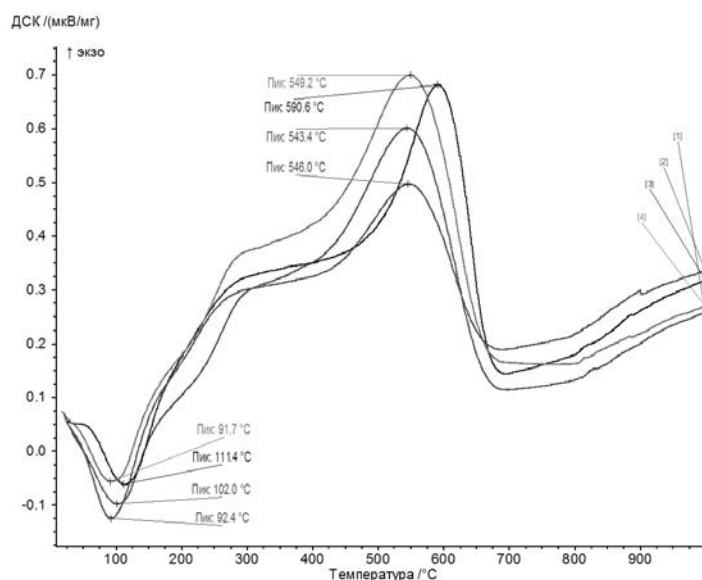


Рисунок 2 – Термоаналитическая кривая образцов: 1– 3 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % H-ЦКЕ-Г, 2– 3 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % H-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % H-ЦКЕ-Г, 4 – 1 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % H-ЦКЕ-Г.

В области температур 300 – 700⁰С проходит выгорание углерода, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов, сопровождающееся экзотермическим эффектом на ДСК-кривой. (рис.2). Таким образом, с помощью термогравиметрического анализа исследованы закоксованные цеолитные катализаторы H-ЦКЕ-Г, модифицированные 1-3 % (Sn-Bi-O). Показано, что коксовые отложения с закоксованных катализаторов выгорают в двух областях температур: в области 200-400 °С и 400-650 °С.

Литература

1. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M., Khomyakov I.S., Erofeev M.V., Tarasenko V.F. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 –1766.
2. Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Antonova N.V., Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 –57.
3. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Серeda Н.И., Полягалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.

4. Ryabov Yu.V., Erofeev V.I. Carbonization of high-silica Zeolites during the conversion of methanol to hydrocarbons // Russian Chemical Bulletin. – 1986. – V. 35. – N 9. – P. 1785–1789.
5. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – N 6. – P. 409–414.
6. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. –2014. – V. 48. – N 1. – P. 71–76.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОАЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А. Н. Волынкина¹, В. И. Зайковский²

Научный руководитель, старший научный сотрудник Л. Н. Восмерикова
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, Россия

В последние годы все большее значение приобретают разработки по каталитической переработке газообразных углеводородов, с целью более рационального использования всех компонентов, входящих в состав природного и попутных нефтяных газов. Наибольшие успехи в этом направлении связаны с использованием цеолитов структурного типа ZSM-5 [1]. Каталитические свойства алюмосиликатов, в том числе цеолитов, обусловлены фиксацией в изоморфных позициях в кремнекислородном каркасе катионов алюминия за счет обмена $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{AlO}_4^{5-}$. Введение полизарядных катионов элементов I-VIII групп (M^{n+}) в исходный алюмокремнегель перед его гидротермальной кристаллизацией дает возможность для изменения химического состава анионной части кремнекислородного каркаса. От природы вводимого катиона M^{n+} должна зависеть величина нескомпенсированного заряда анионной части силиката, а следовательно, и сила активных центров с кислотно-основными свойствами [2]. В связи с этим, модифицирование цеолитов различными металлами, на стадии гидротермального синтеза, является одним из перспективных методов, позволяющих целенаправленно влиять на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов [3-4]. В данной работе приводятся результаты исследований по синтезу элементоалюмосиликатов (ЭАС), содержащих в своем составе, наряду с атомами алюминия и кремния, атомы цинка и циркония, а также данные по их физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе ароматизации пропана.

Синтез цинка и цирконийалюмосиликатов (Zn-AC и Zr-AC) структурного типа цеолита ZSM-5 проводили изоморфным замещением ионов Si^{4+} на ионы Zn^{2+} и Zr^{4+} в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на соответствующий металл в исходном алюмокремнегеле ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Me}_x\text{O}_y) = 40$). В качестве структурообразующей добавки использовали гексаметилендиамин, а жидкое стекло служило источником кремния.

Контроль за качеством полученных образцов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr (1,2 мг ВКЦ на 300 мг KBr) на воздухе. Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с разрешением по решетке 0.14 и 0.1 нм, соответственно. Для анализа снимков ПЭМВР использовали быстрое преобразование Фурье (FFT). Энергодисперсионные рентгеновские (EDX) спектры и элементные карты получали в сканирующей моде на приборе JEM-2200FS в режиме темного поля (HAADF-STEM) с использованием спектрометра JED-2300T. Количественный элементный анализ выполняли с помощью программного обеспечения спектрометра EDX. Спектры РФЭС снимались на фотоэлектронном спектрометре ES300 (Kratos Analytic) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов.

Процесс превращения пропана в ароматические углеводороды изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом $3,0\text{ см}^3$ при атмосферном давлении, температуре реакции $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ и объемной скорости подачи сырья 500 ч^{-1} . Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов реакции, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

Исследования каталитических свойств элементоалюмосиликатов показали, что по общей (оцениваемой по степени превращения пропана) и ароматизирующей активности катализаторы отличаются друг от друга. Как видно из приведенных в таблице 1 данных, на образце Zn-AC превращение пропана начинается при температуре реакции $450\text{ }^\circ\text{C}$, а при $550\text{ }^\circ\text{C}$ и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C_9+ , нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины $\text{C}_2\text{--C}_4$, а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре реакции $600\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия и селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,81 % Zn-AC достигают соответственно