

Следует отметить, что с повышением температуры отбора пиролизата цикличность структурных блоков молекул и асфальтенов и смол, а также количество ароматических и нафтеновых циклов практически не меняется, но при этом существенно уменьшается число атомов углерода в парафиновых фрагментах.

Из распределения гетероатомов в структурных блоках молекул высокомолекулярных компонентов следует, что в асфальтенах 79–87 % структурных блоков содержат 4 атома кислорода. Азот присутствует в 20–56%, а сера – в 78–91 % структурных блоков средних молекул асфальтенов. В смолистых компонентах концентрация гетероатомов несколько ниже. Так 86–87 % структурных блоков средних молекул смол содержится только по 2 атома кислорода, сера присутствует в 50–82 %, а азот лишь в 6–22 % структурных блоков средних молекул смол.

Полученные результаты расширяют представление о химической природе высокомолекулярных компонентов жидких продуктов ожижения горючих сланцев, различающихся температурным интервалом отбора, позволяют выявить важнейшие особенности структуры молекул их смол и асфальтенов. Накопление такой информации имеет значение для решения проблем, возникающих при переработке различных типов углеводородного сырья.

Литература

1. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. - Л.: Недра, 1983. - 248 с.
2. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 443–449.
3. Коваленко Е.Ю., Мельников Я.Ю., Сагаченко Т.А., Патраков Ю.Ф. Состав жидких продуктов сверхкритической флюидной экстракции горючего сланца Чим–Лоптюгского месторождения // Химия твердого топлива. – 2016. – № 2. – С. 34–37.
4. Патраков Ю.Ф., Павлуша Е.С., Федорова Н.И., Стрижакова Ю.А. Термическое растворение Кашпирского сланца бензолом под давлением при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. – 2008. – № 1. – С. 14–18.
5. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термическое растворение горючих сланцев в среде бензола с добавкой этилового спирта при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 22–28.
6. Савельев В.В., Головкин А.К. Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических флюидах // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 3. – С. 60–66.
7. Савельев В.В., Головкин А.К., Патраков Ю.Ф. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 31–36.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ЦИНКА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

Д. С. Мигачева, В. В. Хасанов

Научный руководитель, профессор В. И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в высшие углеводороды. Наиболее перспективными для процессов переработки низших алканов ПНГ в низшие олефины C_2 – C_4 и жидкие углеводороды могут быть модифицированные цеолитные катализаторы [1–9]. В настоящей работе исследовались цеолиты типа ZSM-5, модифицированные 1–5 мас. % ZnO, в процессе конверсии низших алканов C_3 – C_4 в жидкие углеводороды.

В работе цеолиты типа ZSM-5 получали из щелочных алюмокремнегелей при 175 °С в течение 2–4 сут с использованием спиртовой фракции (побочного продукта синтеза капролактама) в качестве структурообразующей добавки. Модифицирование цеолита ZSM-5 в количестве 1–5 мас. % ZnO проводили методом пропитки порошков цеолита заданным количеством водного раствора $Zn(NO_3)_2$, затем образцы катализаторов сушили при 110 °С и прокачивали при 600 °С в течение 6–8 ч. Каталитические исследования проводили в проточном реакторе, объем катализатора 6 см³, температурный диапазон реакции 550 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья 240 ч⁻¹, давление внутри реактора 1 атм. Состав исходного сырья был следующим (мас. %): метан – 0,2 %, этан – 2,8 %, пропан – 81,1 %, бутаны – 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 °С, с шагом в 25 °С. 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 ($l=3$ м, $d=3$ мм), наполненной 8 % NaOH/Al₂O₃, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м*0,25 мм*0,5 мкм) на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий. Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии природного газа на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ с добавлением различного количества ZnO, W= 240ч⁻¹

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ											
Добавка	чистый			1% ZnO			3% ZnO			5% ZnO		
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Σ Конверсия, %	82,3	86,2	88,8	79,5	84,9	84,9	76,0	83,4	85,2	80,4	81,1	77,1
Газовая фаза (норм. %)												
Метан	34,4	38,5	40,9	31,2	33,5	36,5	18,7	23,5	23,9	20,9	20,8	16,5
Этан	24,1	23,5	22,0	20,3	21,7	23,0	27,6	34,7	33,6	34,1	31,8	22,5
Этилен	3,7	5,6	7,9	3,2	4,2	5,7	1,6	1,8	2,7	1,3	2,1	3,4
Пропан	31,6	25,9	22,4	41,6	34,6	32,7	47,5	34,9	32,0	37,5	36,5	42,9
Пропилен	2,9	3,8	4,7	2,0	2,4	3,5	2,6	3,8	6,4	4,2	6,5	11,1
Изобутан	1,0	0,71	0,34	0,35	0,19	0,14	0,37	0,22	0,19	0,32	0,28	0,29
Бутан	1,4	0,99	0,63	0,95	0,54	0,48	1,3	0,69	0,71	1,2	1,2	1,8
Жидкая фаза (норм. %)												
Бензол	13,5	14,5	16,4	17,8	20,7	21,0	18,6	21,0	21,6	18,8	20,7	19,2
Толуол	36,9	37,6	39,8	40,9	40,4	37,8	42,2	41,5	39,0	40,0	40,0	38,9
Этилбензол	2,4	2,2	2,3	2,2	1,9	1,6	1,2	0,9	0,9	0,96	1,1	1,6
m-Ксилол	11,3	10,8	10,5	10,6	8,8	7,4	10,9	8,9	7,8	8,9	8,1	7,4
p-Ксилол	5,1	4,8	4,7	4,8	4,1	3,4	5,2	4,4	4,2	5,7	5,7	6,0
o-Ксилол	5,3	5,1	5,0	4,9	4,2	3,5	4,7	3,8	3,2	3,5	3,2	3,1
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,0	0,74	0,55	0,50	0,3	0,3	0,27	0,26	0,28
Нафталин	8,5	7,8	7,7	7,0	8,3	9,5	8,0	9,8	10,1	11,1	9,4	7,5
β-метилнафталин	5,4	4,7	4,2	4,0	4,3	5,9	4,1	4,7	6,2	6,3	5,7	5,7
α-метилнафталин	2,1	1,9	1,7	1,6	1,7	2,2	1,1	0,97	1,1	0,41	0,30	0,65
m газовой фазы, масс. %	53,8	51,2	48,6	48,1	45,3	43,2	49,3	46,7	45,3	50,8	50,2	51,2
m жидкой фазы, масс. %	46,1	48,8	51,4	51,9	54,7	56,8	50,7	53,3	54,7	49,2	49,8	48,8
m фракции бензол-толуол-ксилолы, масс. %	33,2	35,5	39,3	41,0	42,4	41,5	38,5	40,5	42,5	36,8	39,5	38,6

Как видно из таблицы, степень конверсии низших алканов C₃-C₄ ПНГ повышается с увеличением температуры для всех образцов, кроме образца с 5 % ZnO, у которого наблюдается понижение степени конверсии при 600 °С. В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается снижение содержания алканов (за исключением метана и этана) для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга и дегидрирования.

В жидких продуктах с ростом температуры происходит увеличение содержания бензола в модифицированных образцах по сравнению с чистым цеолитом. Модифицированные образцы имеют более высокую селективность по бензолу, толуолу и нафталину. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 1 % ZnO выход жидкой фазы становится максимальным (56,8 масс. %) среди всех образцов при температуре 600 °С. Что касается

фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным (42,4 масс. %) для того же образца при 575 °С.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением оксида цинка показало, что модифицированные образцы обладают меньшей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что может увеличить срок работы катализатора. Кроме того модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по бензолу, толуолу и нафталину, также применение модифицированных катализаторов позволило увеличить выход жидких продуктов до 10 % и БТК-фракции до 7 %. В заключение можно сказать, что использование добавок оксида цинка привело к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода ароматических соединений в процессе конверсии.

Литература

1. Восмери́ков А.В., Ерофе́ев В.И. Исследование каталитической активности Ga – содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов. // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – Вып. 7. – С. 1152 – 1156.
2. 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.
3. Erofeev V.I., Trofimova A.S., Koval L.M., Ryabov Yu.V. Acidity and catalytic properties of Cu-ZSM-5 in conversion of lower alkanes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
4. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Серёда Н.И., Полягалов Ю.И., Ерофе́ев В.И., Коровин С.Д., Ерофе́ев М.В., Соснин Э.А., Су́слов А.И., Тарасе́нко В.Ф., Исто́мин 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.
5. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
6. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Effect of high-temperature steam treatment on acidic and catalytic properties of Catalysts for Aromatization of lower Alkanes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – P. 537 – 540.
7. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.
8. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. Synthesis of lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
9. Трофимова А.С., Ерофе́ев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C₃-C₄ на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.

**РЕСУРСЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ
ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССАХ ИХ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ**
Д. В. Милордов, Г. Р. Абилова

Научный руководитель, доцент М. Р. Якубов

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра
Российской академии наук, г. Казань, Россия*

В настоящее время активно разрабатываются месторождения тяжелых нефтей (ТН), с повышенным содержанием ванадия. Наиболее крупными запасами ванадия обладают тяжелые нефти месторождений провинции Алберта (Канада), «пояса Ориноко» (Венесуэла), а также нефти Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна (НГБ) (Россия). Несмотря на значительные запасы и кондиционное содержание ванадия в ТН Волго-Уральского НГБ, технологии их переработки с одновременным получением металлов в настоящее время в России отсутствуют. В мировой же практике известны возможности получения пентаоксида ванадия из нефтяного сырья [1, 2].

На сегодняшний день известно и применяется на практике, в основном, в Канаде несколько методов предварительной или частичной переработки (облагораживания) ТН в промышленных условиях. Основной целью в данном случае является снижение вязкости для облегчения транспортировки и не ставится задача максимального снижения содержания серы, азота и металлов. В результате получается т. н. «синтетическая нефть» 2-го типа, состав и свойства которой, кроме вязкости, незначительно отличается от исходной ТН [3]. Большинство технологий по предварительной переработке ТН осуществляются по упрощенной схеме с включением процесса ректификации и одного из вариантов обработки нефтяного остатка. В основном, на сегодняшний день используется и совершенствуется несколько вариантов: деасфальтизация, термический крекинг и их сочетание, а также каталитический гидрокрекинг. В большинстве случаев наряду с облагораживанием ТН происходит образование побочных продуктов, в которых концентрируются ванадий и никель. Так, в случае деасфальтизации основная доля металлов остается в асфальтеновом концентрате, а при каталитическом гидрокрекинге осаждается на катализатор. Термический крекинг, как правило, сопровождается образованием кокса, в котором фиксируется концентрация металлов в десятки раз больше, чем в исходном сырье. Таким образом, для ТН в процессе их предварительной переработки в промышленных условиях имеется возможность получения концентратов ванадия и никеля. Для прогнозирования содержания ванадия и никеля в получаемых концентратах можно предложить содержание данных металлов в асфальтенах. Данный параметр очевиден при использовании деасфальтизации, но и в случае термического крекинга или каталитического гидрокрекинга содержание ванадия и никеля в асфальтенах позволит оценить степень концентрирования данных металлов в получаемых побочных продуктах. Так, при термическом крекинге асфальтены являются предшественниками образующихся карбено-карбоидов, составляющих основную долю в составе коксовых частиц [4]. При этом в зависимости от условий процесса, в коксе по сравнению с асфальтенами достигается примерно в 2-3 раза более высокий уровень содержания ванадия и никеля. Также и в случае каталитического гидрокрекинга на катализаторе в первую очередь осаждаются асфальтены и содержащиеся в них комплексы ванадила и никеля.