

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Результаты исследований показали наличие следующих микроэлементов в составе нефти, которые можно расположить в следующий ряд по уменьшению содержания: Na > Fe > Si > Ni > Ca > Al > Cu > V > Pb > Zn > Cd > Mg > Ti > Mn, т.е. в наибольшем количестве присутствуют такие металлы как натрий, железо и кремний.

Литература

1. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В. Поиск, разведка и освоение месторождений нефти и газа на шельфе Арктики. / Богоявленский В., Богоявленский И. // Бурение и нефть.-2011.-№7-8.-URL: <http://burneft.ru/archive/issues/2011-07-08/7> (дата обращения: 30.05.2016)
2. Королева Ю.В. Микроэлементы в нефтях месторождений Калининградской области / Королева Ю.В. // Вестник РГУ им. И. Канта.- 2007. Вып. 1. Естественные науки.- С. 68-72.
3. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки.- М.: Наука, 2012. – 222с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОКСОВАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ

О.А. Костарева^{1,2}, А.Егорова¹, В.И. Ерофеев²

Научные руководители доцент Л.А. Егорова¹, профессор В.И. Ерофеев²

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

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

В настоящее время получение высокооктановых бензинов относится к числу наиболее крупнотоннажных промышленных процессов и наиболее перспективными для производства высокооктановых бензинов с низким содержанием бензола, серы и ароматических углеводородов могут быть модифицированные наноструктурированные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [1-14].

В данной работе представлены результаты термогравиметрических исследований закоксованных цеолитных катализаторов 1–3 % (Sn:Bi=15:1)/Н-ЦКЕ-Г в процесса превращения прямогонных бензинов (ПБ). Синтез высококремнеземных 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 [5-6]. Модифицирование проводили методом пропитки высококремнистого цеолита солянокислым раствором солей системы Sn-Bi-O в определенном соотношении. Физико-химические свойства синтезированных и закоксованных катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Согласно экспериментальным данным синтезированный катализатор соответствует типу MFI(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 C_6-C_9 (толуол и ксилолы), изопарафиновые и нафтеновые углеводороды [9]. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны. С ростом концентрации смешанных оксидов олова и висмута от 1 до 3 % в цеолитных катализаторах возрастает выход ароматических углеводородов до 32-34 %, а октановое число составляет 93-94 пункта по исследовательскому методу. Оценку зауглероживания закоксованных цеолитных катализаторов, модифицированных смешанными оксидами олова и висмута, 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 трех образцах: 1–1 % (Sn:Bi=15:1)/99 % Н-ЦКЕ-Г, 2–3 % (Sn:Bi=15:1)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 3–Н-ЦКЕ-Г. Для всех образцов цеолитного катализатора, модифицированного смешанными оксидами олова и висмута, в исследуемом интервале температур $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются три температурные зоны (рис.1-2). В низкотемпературной области $50-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаемая потеря массы, очевидно обусловлена процессами десорбции воды и дегазацией из пор катализатора слабо связанных веществ (углеводородов), эндоэффекты с температурой максимума пика при $103-143\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наибольшее количество десорбированных веществ - 3,7 % мас. наблюдается у образца №1, содержащего 1 % мас. Sn-Bi-O.

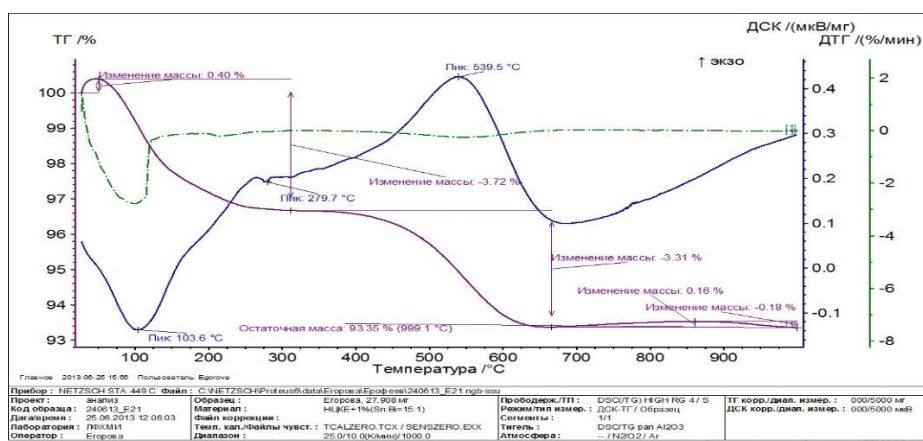


Рис. 1 Термогравиметрические кривые образца 1 % (Sn:Bi=15:1)/99 % Н-ЦКЕ-Г

В области температур $250 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается экзоэффект в виде слабо выраженного плеча с максимумом при $290-300\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит выгорание низкотемпературных форм коксовых отложений. В области $400-650\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается сильный экзоэффект с максимум пика при $526-539\text{ }^{\circ}\text{C}$ (содержание коксовых отложений от 3 до 5 %), что обусловлено, по-видимому, выгоранием высокотемпературных (поликонденсированных) коксовых отложений (рис. 1-2).

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

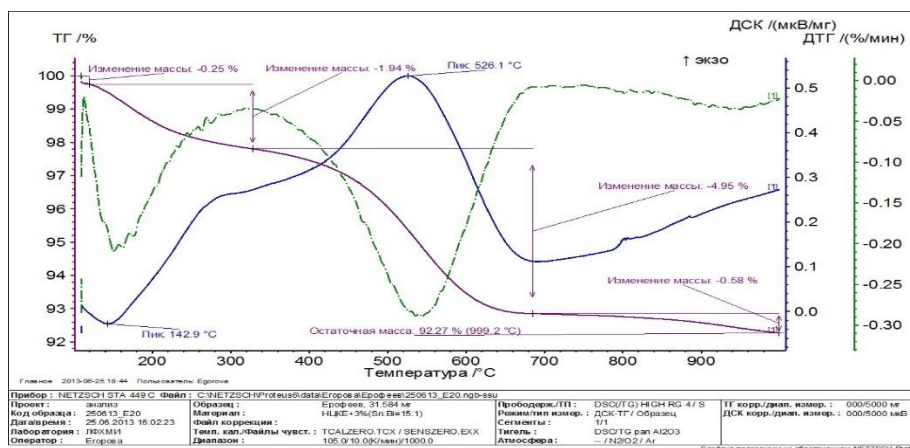


Рис. 2 Термогравиметрические кривые образца 3 % (Sn:Bi=15:1)/99 % H-ЦКЕ-Г

Таким образом, с помощью термогравиметрического анализа исследованы закоксованные цеолитные катализаторы H-ЦКЕ-Г, модифицированные 1-3 % (Sn:Bi=15:1). Показано, что коксовые отложения с закоксованных катализаторов выгорают в двух областях температур: в области 250-400 °C и 400-650 °C.

Литература

1. Восмеригов А.В. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах / А.В. Восмеригов, Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, Н.В. Антонова, А.И. Вагин, В.И. Ерофеев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 1997. – № 2. – С. 16-19.
2. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков, Г.С. Боженкова, Е.В. Ерофеева, В.И. Снегирев // Газовая промышленность. – 2013. – № 12 (699). – С. 90-93.
3. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисоединениями Мо // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1-8. – С. 1364-1368
4. Медведев Ю.В. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе / Ю.В. Медведев, В.Г. Иванов, Н.И. Серета, Ю.И. Польшгалов, В.И. Ерофеев, С.Д. Коровин, М.В. Ерофеев, Э.А. Соснин, А.И. Суслов, В.Ф. Тарасенко, В.А. Истомин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
5. Патент РФ № 2006112169/15, 12.04.2006. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения // Патент России № 2313486. Оpubл.: 27.12.2007.
6. Патент РФ № 2012130514/04, 17.07.2012. Ерофеев В.И., Егорова Л.А., Ерофеев М.В. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола // Патент России № 2493910. Оpubл.: 27.09.2013.

7. 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. – P. 235 – 237.
8. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukhareno O.A. Effect of high-temperature treatment of Pentasils on their acid catalytic properties in conversion of straight-run Naphthas // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 11. – P. 1846 – 1849.
9. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabova N.V. Effect of high-temperature steam treatment of high-silica zeolites of the ZSM-5 type on their acidity and selectivity of formation of lower olefins from straight –run naphthas. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – Issue 1. – P. 95–98.
10. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
11. 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.
12. Erofeev V.I. 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 / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, L.M. Koval, I.S. Khomyakov, M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
13. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev., A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – N 7 – P. 979 – 985.
14. Korobitsyna L.L. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites / L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, N.V. Antonova, A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.

**КОНВЕРСИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ C₃-C₄ В ЖИДКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ГАЛЛИЯ И ЦИНКА**

Д.С. Мигачева, В.В. Хасанов, В.И. Ерофеев

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

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

В последние годы ведутся активные исследования в области утилизации и переработки попутных нефтяных газов (ПНГ) в жидкие углеводороды, в связи с этим наиболее перспективными для процессов переработки низших алканов ПНГ в низшие олефины C₂-C₄ и жидкие углеводороды могут быть модифицированные цеолитные катализаторы [1-16]. В настоящей работе исследовались цеолиты типа ZSM-5, модифицированные 1-5 мас. % ZnO и Ga₂O₃, в процессе конверсии низших алканов C₃-C₄ 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(NO₃)₂,