

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ОЛОВА И ВАНАДИЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

П.С.Щербаков¹, Л.А.Егорова¹, В.И.Ерофеев², Е.Ю.Матвеева³

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

³ООО Центр Сервисных Технологий,
г.Томск, Россия

Переработка попутного газа является актуальной задачей полной, комплексной переработки углеводородного сырья, позволяющей организовать энерго- и ресурсосберегающие технологии. В настоящее время в нашей стране и за рубежом активно ведется поиск катализаторов переработки попутного нефтяного газа в высшие углеводороды [1]. В качестве перспективных материалов выступают используемые в технологии переработки нефти цеолиты. Совокупность физико-химических свойств, пористая структура цеолитов обуславливает их применение как недорогих и доступных катализаторов [1]. Для повышения активности цеолитных катализаторов в процессе конверсии пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов вводят добавки сложных оксидов металлов с разной степенью окисления катиона. Эффективность вводимой добавки зависит не столько от количества, сколько от элементного состава, структуры и дисперсности, определяемых условиями её получения [2, 3].

В данной работе рассматривается получение сложных оксидов в системе олово-ванадий-кислород, используемых в качестве активных добавок к цеолитам ZSM-5. Использование в качестве исходного реагента соединений олова(II) и оксида ванадия(IV) дает возможность задавать количественное соотношение в получаемых образцах катионов с разными степенями окисления. Протекание окислительно-восстановительной реакции приводит к появлению ионов Sn²⁺, Sn⁴⁺, V³⁺. Наличие таких катионов способствует появлению в получаемых материалах особенных электрофизических, каталитических, сорбционных и других поверхностных свойств. Для равномерного распределения компонентов в оксидной структуре был использован метод совместного соосаждения гидрооксидов. Осаждение гидрооксидов проводили из солянокислых растворов соответствующих солей 25%-м раствором аммиака. Полученную смесь гидрооксидов высушивали в сушильном шкафу при 60°C в течение 3 часов. Полученный ксерогель подвергали анализу. Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C. Рентгенофазовый анализ

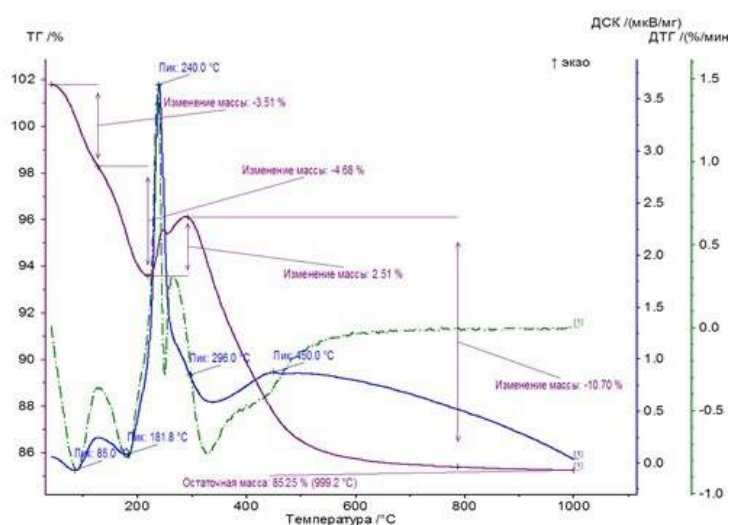
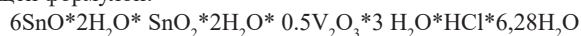


Рис. 1. Термограмма исходного высушенного ксерогеля

На термоаналитических кривых наблюдается 6 процессов, соответствующих разложению соосажденных оксидов олова и ванадия, а также окислению олова(II). Анализ состава газообразных продуктов термической деструкции показал, что в интервале температур 25 - 380 °C разложение протекает с выделением воды. При повышении температуры до 400 °C в составе отходящих газов появляется соляная кислота. На основании полученных данных проведен расчет и определен состав исходного ксерогеля, который можно представить общей формулой:



Для определения состава продуктов деструкции ксерогеля была проведена термическая обработка на воздухе. Температуру обработки выбрали по ДСК-кривой (рис.1), когда удаляется кристаллизационная вода, но окисление двухвалентного олова еще не начинается – это температура 180°C.

Результаты рентгенофазового анализа, (рисунок 2) показывают, что основную фазу образца представляет оксид олова(II) с параметрами решетки: a=b=3,799704 Å, c= 4,836319 Å; α=β=γ=90 °C.

анализ продуктов термической обработки выполняли на дифрактометре RigakuMiniflex 600 с Cu_{Kα} – излучением, анализ проведен с использованием базы данных PCPDFWIN. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на приборе HITACHI TM 3000.

Для оценки состава, структуры и термической стабильности ксерогеля, условий формирования оксидов был проведен термический анализ в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10град./мин.. Термограмма исходного высушенного ксерогеля представлена на рисунке 1.

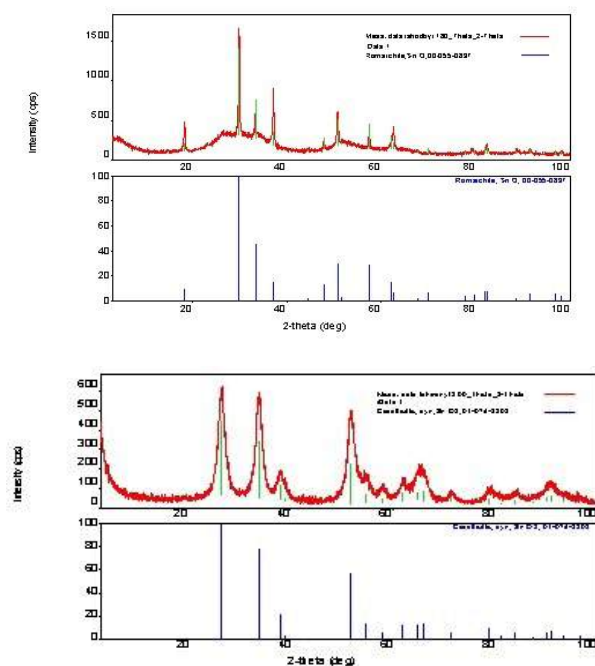


Рис. 2. Дифрактограмма образца, высушенного при 180°С

При термической обработке выше 180 °С. начинают превалировать процессы окисления, сопровождающиеся увеличением массы и ярко выраженным экзоэффектом (рис1). Протекание процессов окисления подтверждают результаты рентгенофазового анализа образцов выдержанных при температуре 300 °С. (рис3). При этой температуре формируются касситеритная форма оксида олова(IV). Параметры решетки $a=v=4,730706 \text{ \AA}^0$, $c=3,173357 \text{ \AA}^0$, $\alpha=\beta=\gamma=90^0\text{C}$.

Рис. 3. Дифрактограмма образца, высушенного при 300°С

В процессе высокотемпературной обработки происходит уплотнение образца, изменение фазового состава, формы частиц.(рисунок 4).

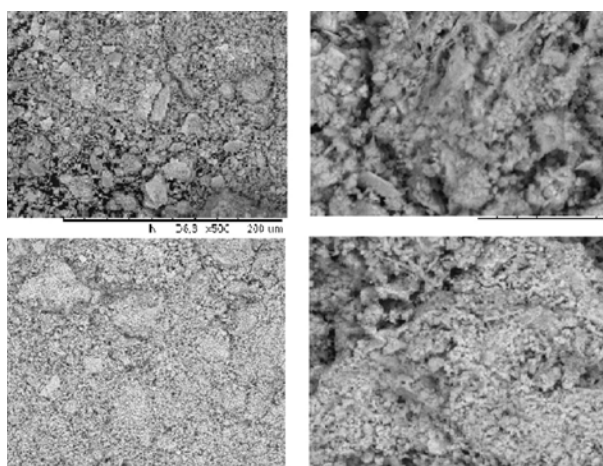


Рис. 4. Микрофотографии образцов: верхние (высушенные при 180° С), нижние (-300 °С)

Анализ полученных результатов показал, что высушенный ксерогель может быть использован в качестве исходного вещества для обработки цеолитсодержащего катализатора, с целью введения в его состав катионов с разной степенью окисления. При этом следует учитывать, что термическую обработку или активацию модифицированного катализатора в окислительной атмосфере следует вести при температурах не выше 180 °С.

Катализаторы, модифицированные ксерогелем соосажденных гидроксидов олова и ванадия, прошли испытания на каталитической установке.

Литература

1. 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.
2. Ерофеев В.И., Хомяков И.С, Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM_5 // Теоретические основы химической технологии – М., 2014. – Т.48, - № 1, -С.1-7.