

## СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

### Литература

1. Мещерин И.В., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л., Карпов А.Б., Василенко В.Ю. Нефтегазохимия - ключ к освоению Арктики//Нефтегазохимия. – 2015. – № 2. – С. 16-20.
2. Штокмановское газоконденсатное месторождение. URL: <http://www.shtokman.ru/project/gasfield/> (дата обращения 16.04.2017).

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОКСОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ОЛОВА, ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ

К.М. Сосновская<sup>1</sup>, Я.А. Козленко<sup>1</sup>, Л.В. Величина<sup>1</sup>

Научные руководители доцент Л.А.Егорова<sup>1</sup>, профессор В.И. Ерофеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г.Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия*

В последние годы цеолитсодержащие катализаторы на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 находят широкое применение во многих процессах нефте – и газохимии [1-14].

В данной работе представлены результаты термических 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 цеолитов Н-ЦКЕ-Г проводили методом пропитки 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<sup>-1</sup> и атмосферном давлении.

Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения ПБ проводили газохроматографическим методом. В жидких продуктах превращения ПБ преобладают арены С<sub>6</sub>–С<sub>9</sub> (толуол и ксилолы), изопарафиновые и нафтенотные 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.

Количественную характеристику 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)/99 % Н-ЦКЕ-Г, 3–Н-ЦКЕ-Г.

Для всех образцов цеолитного катализатора, модифицированного смешанными оксидами олова и висмута, в исследуемом интервале температур 50 °С - 1000°С наблюдаются три температурные зоны (рис.1-2).

В низкотемпературной области 50-200 °С 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 °С. Наибольшее количество десорбированных веществ - 3,7 % мас. наблюдается у образца №1, содержащего 1 % мас. Sn-Bi-O.

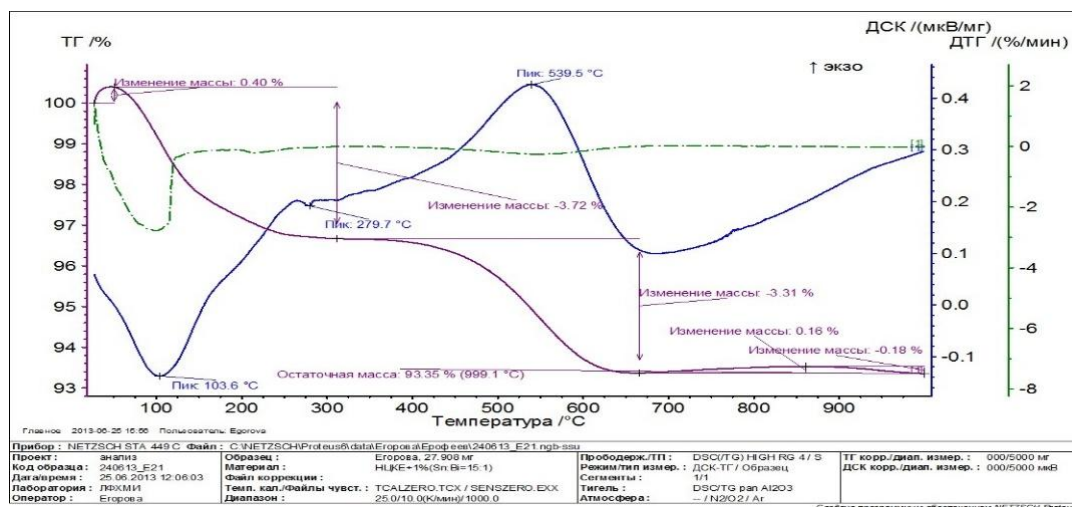


Рис. 1 Термогравиметрические кривые образца 1 % (Sn:Bi=15:1)/99 % Н-ЦКЕ-Г

В области температур 250 – 400°С наблюдается экзоэффект в виде слабо выраженного плеча с максимумом при 290-300 °С, происходит выгорание низкотемпературных форм коксовых отложений. В области 400-650 °С наблюдается сильный экзоэффект с максимум пика при 526-539 °С (содержание коксовых отложений от 3 до 5 %), что обусловлено выгоранием высокотемпературных (поликонденсированных) коксовых отложений (рис. 1-2).

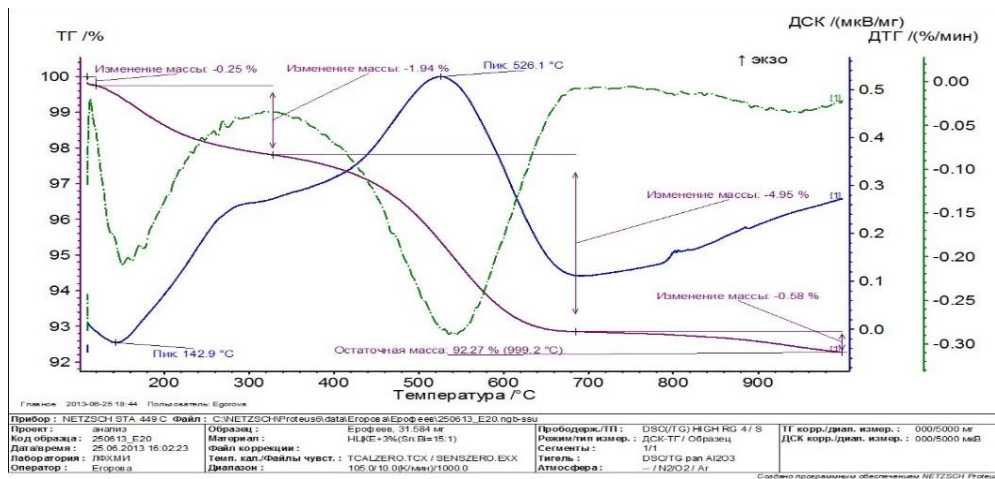


Рис. 2 Термогравиметрические кривые образца 3 % (Sn:Bi=15:1)/99 % Н-ЦКЕ-Г

## СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

---

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 °С и 400-650 °С.

### 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 гетерополисиодинениями 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. Серeda, 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. 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.
6. 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.
7. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukharensko 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.
8. 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.
9. 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. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

**СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ И ГЕПТАНА НА ZSM-5**

**О.Д. Кошкина<sup>1,2</sup>, Л.М. Величина<sup>2</sup>**

Научный руководитель доцент Л.М. Величина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

Совместная переработка газообразных и жидких углеводородов открывает новое направление в процессах производства моторных топлив, которое относится к классу ресурсосберегающих технологий. Данное направление решает важную проблему переработки насыщенных углеводородных газов и является более перспективным по сравнению с прямой переработкой по причине снижения жесткости условий и вовлечению легких алканов в получение жидких бензиновых углеводородов за счет прямого внедрения легких молекул в молекулы продуктов. Процесс снижает интенсивность побочных реакций крекинга и гидрогенолиза алифатических компонентов бензинов при одновременном увеличении селективности целевых реакций [1-2].

*Таблица 1*

**Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения пропан-бутановой фракции на ZSM-5**

Продукты, %	Исходный пропан- бутан	Температура процесса, °С			
		400	450	500	550
Метан	-	0,7	5,9	11,8	22,3
Этан	2,8	4,0	8,8	14,9	20,8
Этилен	-	0,1	0,5	1,2	2,9
Пропан	75,8	80,4	71,3	62,6	45,4
Пропилен	-	0,2	0,5	1,2	2,0
Изобутан	5,2	5,5	5,0	2,3	1,0
Н-бутан	16,2	7,6	6,0	3,2	1,5
Бутены	-	0,2	0,3	0,4	0,5
Изопентан	-	0,7	0,6	0,2	0,1
Н-пентан	-	0,4	0,3	0,2	0,1
Водород	-	0,1	0,4	1,3	2,1

Целью настоящей работы было изучение условий совместной переработки пропан-бутановой фракции и н-гептана на цеолите ZSM-5. Для проведения исследований методом гидротермального синтеза был получен цеолит структурного