

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

В результате проведенных исследований предложен способ приготовления Mo/ZSM-5 катализатора для процесса неокислительной конверсии метана, позволяющий оптимизировать технологию их приготовления за счет снижения энергозатрат и повышения экологической безопасности при производстве катализаторов.

Литература

1. Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – P. 1-20.

КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ 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 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 прокаливали при 600 °С в течение 6-8 ч. Каталитические исследования проводили в проточном реакторе, объем катализатора 6 см^3 , 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 ($l= 3\text{ м}$, $d= 3\text{ мм}$), наполненной 8 % $NaOH/Al_2O_3$, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 ($100\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,5\text{ мкм}$) на

пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий. Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

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 мас. %) 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 мас. %) для того же образца при 575 °С.

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии алканов C₃-C₄ ПНГ на цеолитном катализаторе ZnO/H-ЦКЕ-СФ при 240 ч⁻¹

Катализатор	H-ЦКЕ-СФ											
	чистый			1% ZnO			3% ZnO			5% ZnO		
Добавка												
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
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-	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-	2,1	1,9	1,7	1,6	1,7	2,2	1,1	0,97	1,1	0,41	0,30	0,65
газовая фаза, %	53,8	51,2	48,6	48,1	45,3	43,2	49,3	46,7	45,3	50,8	50,2	51,2
жидкая фаза, %	46,1	48,8	51,4	51,9	54,7	56,8	50,7	53,3	54,7	49,2	49,8	48,8

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

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 мас. %) 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 мас. %) 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. Также модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по бензолу, толуолу и нафталину, 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. Восмериков А.В., Ерофеев 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. Ерофеев В.И., Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Соловьев 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., Середа Н.И., Польшгалов 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.
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., Ерофеев 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.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ В КИТАЕ

Нажису

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев
**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
 г. Томск, Россия**

Комбинированные химические методы увеличения нефтеотдачи пластов широко применяются в мировой практике. В настоящее время существует много разновидностей комбинированных химических технологий повышения нефтеотдачи пластов такие как щелочное + полимерное заводнение (AP flooding), поверхностное активное вещество (ПАВ) + полимерное заводнение (SP flooding), щелочное + ПАВ + полимерное заводнение (ASP flooding). Среди них самым эффективным способом является ASP заводнение, который был разработан на основе щелочного заводнения, вытеснение нефти водными растворами ПАВ и полимерное заводнение [1]. С постепенным увеличением нефтеотдачи пластов за счет снижения поверхностного натяжения нефти вследствие применения ПАВ и дополнительных получаемых ПАВ в результате внутрислоевого реакции щелочи и кислотных компонентов нефти, и увеличения коэффициента вытеснения нефти. Кроме того, применение полимера уменьшает отношение подвижностей воды и нефти, и увеличивает коэффициент охвата пласта [2]. В настоящей работе рассмотрены опыт применения ASP заводнения на Китайских месторождениях, существующие проблемы и дальнейшие тенденции развития и исследования данных технологий. В течение последних двух десятилетий ASP заводнение активно исследовано и испытано на месторождении Дацин, Шенгли и Карамами в Китае [3-7]. ASP заводнение было изучено и тестировано на месторождении Дацин уже более 20 лет. Восемь пробных испытаний реализованы с 1995 г. Гидроксид натрия использовался в большинстве этих испытаний, также был испытан и карбонат натрия. Были испытаны несколько типов ПАВ, включая алкилбензолсульфонат, нефтяной сульфонат, лигносульфонаты, нефтяной карбоксилат и ПАВ синтезированного биологическим методом. Гидролизированные полиакриламиды с разной молекулярной массой использовались в процессе заводнения. [3] Базовые данные завершённого испытания ASP заводнения на месторождении Дацин показаны в таблице.

Таблица

Статистика завершеного испытания ASP заводнения на месторождении Дацин

№	Система размещения скважины (зач. /наг.)	Расстановка скважин (м)	Мощность пласта(м)	Эффективная проницаемость (Д)	Запасы (10 ⁴ т)	Увеличенная нефтеотдача
ASP 1	5-точечная (4/9)	106	10,5	0,509	11,73	21,40%
ASP 2	5-точечная (1/4)	141	8,4	0,589	8,40	25,00%
ASP 3	4-точечная (3/4)	75	13,1	0,567	5,04	23,24%
ASP 4	5-точечная (4/9)	200	7,0	0,658	24,01	19,40%
ASP 5	5-точечная (6/12)	250	12,9	0,512	110,42	20,63%