

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

2. Abdelsayed V., Shekhawat D., Smith M.W. Effect of Fe and Zn promoters on Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization // Fuel. – 2015. – V. 139. – P. 401-410.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИДОМ ЦИНКА В.В. Хасанов<sup>1</sup>, Джалилова С.Н.<sup>1</sup>, Л.А. Богданкова<sup>2</sup>, В.И. Ерофеев<sup>1</sup>

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

В современной нефтегазохимической промышленности одной из главных актуальных проблем является утилизация и химическая переработка попутных нефтяных газов. Одним из наиболее перспективных методов переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) является процесс конверсии на цеолитных катализаторах [1-9]. Целью данной работы является изучение влияния добавок солей ZnS различной концентрации на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В настоящей работе высококремнеземные 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. В качестве модификатора использовался сульфид цинка. Эксперименты проводили в проточном реакторе  $V_{\text{вн}} = 30 \text{ см}^3$  с неподвижной фазой катализатора, объем катализатора  $6 \text{ см}^3$ . Температурный диапазон реакции 525 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья  $W = 240 \text{ ч}^{-1}$ , давление внутри реактора  $P = 1 \text{ АТМ}$ . Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,3 %, этан – 3,0 %, пропан – 80,9 %, бутан – 12,4 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 1, 3 и 5 %. 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 в водяном холодильнике и сепараторе. Качественный и количественный анализы продуктов реакции и исходного сырья проводился с использованием метода газовой хроматографии с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проходило на медной насадочной колонке ( $l = 3 \text{ м}$ ,  $d = 3 \text{ мм}$ ), наполненной 8% NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м \* 0,25 мм \* 0,5 мкм), определение веществ проводилось на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий, результаты исследований представлены в таблице.

Степень конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ПНГ повышается с увеличением температуры для всех образцов в диапазоне температур 525-600 °С. Это в основном происходит в результате увеличения выхода непредельных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в газовой фазе и аренов с одним ароматическим кольцом (бензол, толуол, ксилолы) в жидкой фазе. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов в газообразных продуктах реакции с ростом температуры, что объясняется реакциями дегидрирования и крекинга алканов при повышении температуры. В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 600 °С наблюдается увеличение содержания бензола для всех образцов, причем для модифицированных образцов

выход бензола тем выше, чем выше степень его модификации. Содержание толуола с увеличением температуры растет только для чистого образца; для модифицированных образцов выход толуола увеличивается только в диапазоне 525 – 550 °С, при дальнейшем увеличении температуры содержание толуола сокращается в диапазоне 550 – 600 °С для всех модифицированных образцов. У модифицированных катализаторов выход нафталина и его гомологов с ростом температуры заметно увеличивается. В результате анализа полученных данных можно заключить, что модифицированные образцы обладают большей селективностью по бензолу и нафталинам при высоких температурах по сравнению с чистым катализатором.

Таблица

*Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитных катализаторах, модифицированных ZnS при 240ч<sup>-1</sup>*

| Катализатор                  | Н-ЦКЕ-СФ    |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                              | чистый      |             |             | 1 % ZnS     |             |             | 3 % ZnS     |             |             | 5 % ZnS     |             |             |
| Добавка                      | 550         | 575         | 600         | 550         | 575         | 600         | 550         | 575         | 600         | 550         | 575         | 600         |
| <b>Температура,</b>          | 550         | 575         | 600         | 550         | 575         | 600         | 550         | 575         | 600         | 550         | 575         | 600         |
| <b>Конверсия, %</b>          | <b>82,3</b> | <b>86,2</b> | <b>88,8</b> | <b>76,6</b> | <b>85,5</b> | <b>87,6</b> | <b>77,3</b> | <b>82,1</b> | <b>87,0</b> | <b>73,3</b> | <b>81,8</b> | <b>89,9</b> |
| <b>Газовая фаза (мас. %)</b> |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| Метан                        | 34,4        | 38,5        | 40,9        | 34,6        | 44,0        | 44,8        | 33,8        | 36,9        | 36,9        | 24,2        | 27,2        | 31,8        |
| Этан                         | 24,1        | 23,5        | 22,0        | 17,0        | 17,0        | 16,1        | 14,4        | 16,4        | 21,9        | 15,0        | 24,7        | 34,6        |
| Этилен                       | 3,7         | 5,6         | 7,9         | 2,4         | 4,0         | 5,7         | 3,3         | 3,9         | 4,4         | 3,4         | 3,2         | 3,5         |
| Пропан                       | 31,6        | 25,9        | 22,4        | 41,4        | 31,8        | 30,4        | 45,0        | 39,4        | 32,6        | 53,8        | 40,9        | 25,3        |
| Пропилен                     | 2,9         | 3,8         | 4,7         | 1,8         | 2,1         | 2,4         | 1,9         | 2,3         | 3,5         | 2,0         | 3,0         | 4,2         |
| Изобутан                     | 1,0         | 0,71        | 0,34        | 0,77        | 0,23        | 0,12        | 0,29        | 0,17        | 0,11        | 0,28        | 0,17        | 0,09        |
| Бутан                        | 1,4         | 0,99        | 0,63        | 1,4         | 0,53        | 0,35        | 0,94        | 0,54        | 0,34        | 0,95        | 0,46        | 0,24        |
| <b>Жидкая фаза (мас. %)</b>  |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
| Бензол                       | 13,5        | 14,5        | 16,4        | 15,8        | 20,6        | 23,9        | 18,3        | 20,9        | 23,7        | 18,7        | 21,8        | 23,5        |
| Толуол                       | 36,9        | 37,6        | 39,8        | 39,6        | 40,8        | 38,0        | 41,4        | 40,0        | 39,8        | 41,0        | 40,9        | 39,0        |
| Этилбензол                   | 2,4         | 2,2         | 2,3         | 2,5         | 2,3         | 2,0         | 2,4         | 1,9         | 1,2         | 2,1         | 1,3         | 0,79        |
| m-Ксилол                     | 11,3        | 10,8        | 10,5        | 11,7        | 9,7         | 7,3         | 10,5        | 8,5         | 7,3         | 10,4        | 8,6         | 7,3         |
| p-Ксилол                     | 5,1         | 4,8         | 4,7         | 5,1         | 4,3         | 3,3         | 4,7         | 4,1         | 3,3         | 4,6         | 3,8         | 3,3         |
| o-Ксилол                     | 5,3         | 5,1         | 5,0         | 5,4         | 4,5         | 3,5         | 5,0         | 4,3         | 3,5         | 4,9         | 4,1         | 3,6         |
| Псевдокумол                  | 1,2         | 1,1         | 1,0         | 1,3         | 0,96        | 0,68        | 1,1         | 0,73        | 0,43        | 0,96        | 0,52        | 0,27        |
| Нафталин                     | 8,5         | 7,8         | 7,7         | 5,6         | 6,2         | 8,0         | 6,1         | 8,2         | 8,7         | 6,1         | 7,9         | 10,2        |
| β-                           | 5,4         | 4,7         | 4,2         | 3,9         | 3,5         | 5,6         | 3,4         | 4,1         | 4,2         | 3,6         | 3,9         | 4,7         |
| α-                           | 2,1         | 1,9         | 1,7         | 1,6         | 1,5         | 2,0         | 1,5         | 1,8         | 1,8         | 1,6         | 1,7         | 1,9         |
| газовая фаза,<br>%           | <b>53,8</b> | <b>51,2</b> | <b>48,6</b> | <b>54,7</b> | <b>44,8</b> | <b>40,2</b> | <b>49,5</b> | <b>44,9</b> | <b>39,4</b> | <b>48,8</b> | <b>43,9</b> | <b>39,5</b> |
| жидкая фаза,<br>%            | <b>46,1</b> | <b>48,8</b> | <b>51,4</b> | <b>45,3</b> | <b>55,2</b> | <b>59,8</b> | <b>50,5</b> | <b>55,1</b> | <b>60,6</b> | <b>51,2</b> | <b>56,1</b> | <b>60,5</b> |

С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 3 % ZnS выход жидкой фазы становится максимальным (60,6 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 (40,7 мас. %) для образца с 3 % содержанием ZnS при 600 °С.

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

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением сульфида цинка показало, что модифицированные образцы обладают меньшей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что может позволить увеличить срок работы катализатора до регенерации. Также модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по бензолу и нафталину по сравнению с чистым цеолитом. Применение модифицированных катализаторов позволило увеличить выход жидких продуктов на 15-17 %. В процессе исследования было выявлено, что образец с 3 % ZnS обладает наиболее селективными свойствами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции при температуре 600 °С. В результате можно сказать, что использование добавок сульфида цинка может привести 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. 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.
5. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Польшгалов Ю.И., Ерофе́ев В.И., Коровин С.Д., Ерофе́ев 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.
6. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals.// Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
7. 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.
8. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.
9. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. Synthesis of lower olefins from C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified with Alkali Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
10. Трофимова А.С., Ерофе́ев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием.// Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.