

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

- Литвинец, Юдина Н.В. // Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 24-28 сентября 2012 г. – С. 303-305.
3. Ершов, М.А. Снижение вязкости нефти методом гидродинамической кавитации: дис. канд. тех. наук / М.А. Ершов. – Москва, 2011. – 178 с.
 4. Рогачев, М.К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М.К.Рогачев, К.В.Стрижнев // М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.
 5. Руденко. М.Ф. Некоторые результаты исследований по фотообработке углеводородного сырья / М.Ф.Руденко, М.И.Сурков, И.В.Савенкова // Вестник АГТУ.– 2008. – 6. – С. 148–151.
 6. Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М.Рыбак // М.: Гостехиздат, 1962. – 888 с.
 7. Савельев. В.В. Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термоллизе в среде воды / В.В. Савельев, А.К. Головкин, В.Ф. Камьянов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 52–59.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Н.С. Маношкин¹, А.А. Степанов², Л.Л. Коробицына²

Научный руководитель профессор А.В. Восмерилов²

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

²*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

Каталитическое превращение метана в ценные органические соединения представляет значительный интерес, как эффективный способ утилизации попутных нефтяных и природных газов, а также защиты окружающей среды. Наибольшую активность в процессе дегидроароматизации метана проявляют Мо/ZSM-5 катализаторы [1]. Условия получения катализаторов и их предварительной обработки оказывают существенное влияние на их активность и стабильность в данном процессе. Обычно для приготовления Мо/ZSM-5 катализаторов используют H-форму цеолита, которую получают путем декатионирования цеолита, предварительно прокаленного для удаления органического темплата.

В настоящей работе проведено исследование влияния способа приготовления Мо/ZSM-5 катализатора, полученного методом твердофазного синтеза с использованием Na-, NH₄- и H-форм цеолита, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана. Схема получения Мо/ZSM-5 катализаторов приведена на рис. 1.

Кристалличность полученных катализаторов определяли методом ИК-спектроскопии. Каталитические испытания образцов проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 750 °С и объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹. Продукты реакции (водород, этан, этилен, бензол, толуол, нафталин) анализировали методом газовой хроматографии. Для оценки каталитической активности образцов определяли конверсию метана, выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

Показано, что способ приготовления катализатора оказывает влияние на его кристалличность, что связано с числом термообработок, проведенных в процессе приготовления катализатора, а также с взаимодействием Мо с атомами алюминия кристаллической решеткой цеолита и его распределением на поверхности и в

каналах цеолита. Так, кристалличность Мо-содержащего катализатора после трех термообработок, проведенных в процессе его приготовления, снизилась до 77% по сравнению с исходным цеолитом, кристалличность которого составляла 100%.

Установлено, что каталитическая активность и стабильность Мо/ZSM-5 катализаторов также зависит от способа приготовления катализатора. На рис. 2 представлены данные по изменению конверсии метана в зависимости от продолжительности реакции на полученных Мо/ZSM-5 катализаторах в процессе неокислительной конверсии метана. Видно, что более высокую активность в процессе дегидроароматизации метана проявляет катализатор, приготовленный с использованием NH₄-формы цеолита, прокаленного один раз (K3). Конверсия метана на этом катализаторе составила 13,4% за первые 20 мин реакции. С увеличением количества термических обработок в процессе приготовления катализатора наблюдается снижение его активности, что связано с уменьшением кристалличности образца в результате образования фазы молибдата алюминия [1].

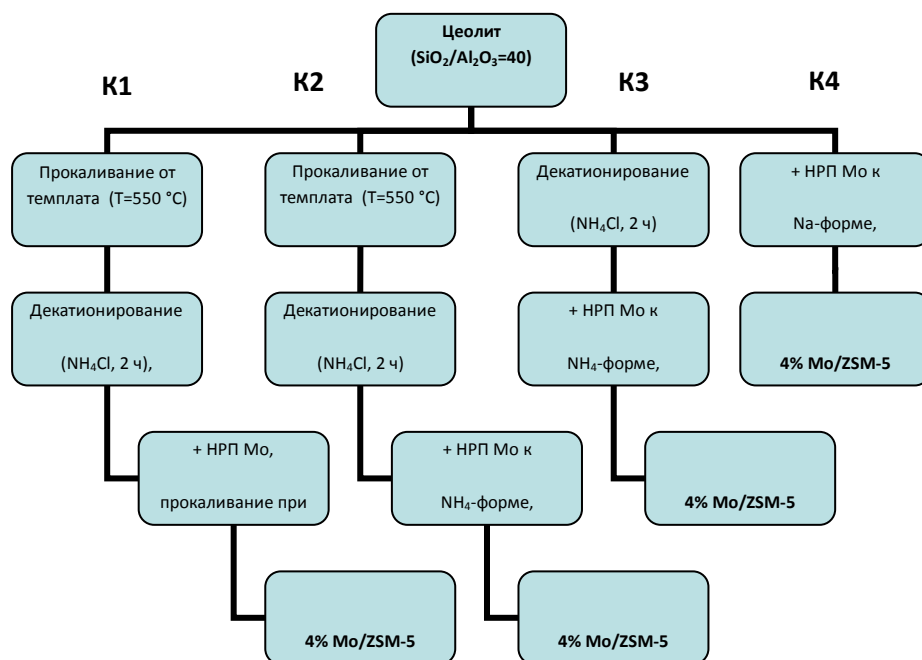


Рис. 1 Схема получения Мо/ZSM-5 катализаторов

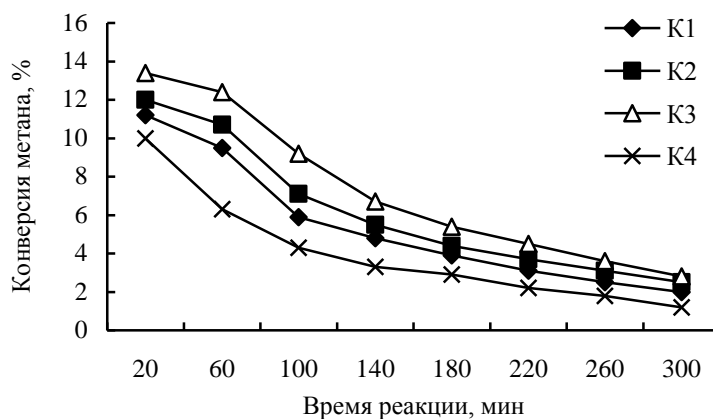


Рис. 2 Изменение конверсии метана со временем работы Мо/ZSM-5 катализаторов

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 АРЕНА 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