

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРОМАТИЧЕСКИЕ  
УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**С.Н. Джалилова**

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И.Ерофеев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

В последние годы с интенсивным освоением нефтяных и газоконденсатных месторождений возникла острая необходимость в создании процессов и эффективных технологий по утилизации и глубокой химической переработке легких видов углеводородного сырья: природных и попутных нефтяных газов, газовых конденсатов в низшие олефины, ароматические углеводороды и компоненты моторных топлив [1-6].

Перспективными для переработки легкого углеводородного сырья, особенно низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, которые являются сильно инертными для химических превращений, являются цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов [7-14]. Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5, в отличие от других цеолитов и различных оксидных систем являются активными и селективными катализаторами в реакциях дегидрирования, крекинга, олигомеризации и дегидроциклизации с образованием низших олефинов, аренов и других ценных органических соединений.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса превращения пропан-бутановой фракции (ПБФ) на цеолитсодержащих катализаторах в ароматические углеводороды.

В работе микропористые цеолиты синтезировали гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей при 170-175°C в течение 4 суток с применением структурообразующей органической добавки X-масла (побочный продукт производства капролактама) по методике, описанной в [15]. В активную форму H-ЦКЕ-ХМ переводили путем обработки цеолита 1М водным раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с последующим высушиванием и прокалкой при 600°C. Превращение ПБФ состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 мас. % на цеолитсодержащих катализаторах проводили по методике, описанной в [13]. В работе проводились исследования активности промышленного цеолитсодержащего катализатора и катализатора H-ЦКЕ –ХМ. Результаты исследований, представлены в таблице. Количество образующихся аренов является мерой каталитической активности катализатора.

По результатам экспериментальных данных можно сделать выводы, что при увеличении температуры процесса конверсии с 525°C до 600 °C и объемной скорости подачи сырья 240 ч<sup>-1</sup> на промышленном катализаторе и катализаторе H-ЦКЕ –ХМ наблюдается увеличение выхода жидкой фазы, возрастает содержание бензола. Выход газообразной фазы с увеличением температуры на промышленном катализаторе и H-ЦКЕ-ХМ уменьшается. Основными компонентами газообразных продуктов процесса превращения ПБФ в арены являются кроме пропана метан, этан и низшие олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (таблица).

**Таблица 1**

**Влияние температуры процесса на состав продуктов (мас. %) конверсии ПБФ на модифицированных цеолитных катализаторах при объемной скорости 240 ч<sup>-1</sup>**

Т, °С	Х, Степень конверсии, %	Газо-вая фаза, %	Компоненты газовой фазы, %		Жидкая фаза, %	Компоненты жидкой фазы, %			
			Алканы C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> +C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub> +
Образец - Sud - Chemie									
525	55,6	61,9	93,6	6,1	38,1	1,1	17,9	51,3	20,9
550	64,6	57,8	90,8	8,9	42,2	2,9	30,1	45,4	18,1
575	71,7	54,2	86,9	12,1	45,8	6,4	30,4	38,2	18,7
600	80,1	49,9	82,8	15,8	50,1	7,5	29,9	35,4	17,1
Образец - H-ЦКЕ-ХМ									
525	74,6	49,2	94,3	5,4	50,8	8,9	35,6	33,9	19,1
550	79,3	46,8	91,7	7,7	53,2	10,6	38,8	32,7	16,5
575	81,6	41,6	88,6	10,5	58,4	6,6	28,4	30,6	33,5
600	80,6	44,0	83,9	14,7	56,0	11,4	38	29	20,4

На рисунке представлена зависимость выхода жидкой фазы от температуры процесса превращения ПБФ. Наибольший выход жидких углеводородов (аренов) наблюдается на катализаторе H-ЦКЕ-ХМ и составляет 58,4% при 575°C и 50,8% при 525°C, а на промышленном катализаторе выход жидких углеводородов (аренов)

составил 50,1 % при 600 °С. Исходя из состава продуктов превращения ПБФ, можно сделать заключение, что основными реакциями на исследуемых катализаторах являются дегидрирование, крекинг и дегидроциклизация с преимущественным образованием метана, этана и низших олефинов в газообразных продуктах и ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол и нафталиновые производные среди жидких углеводородов [16-19].

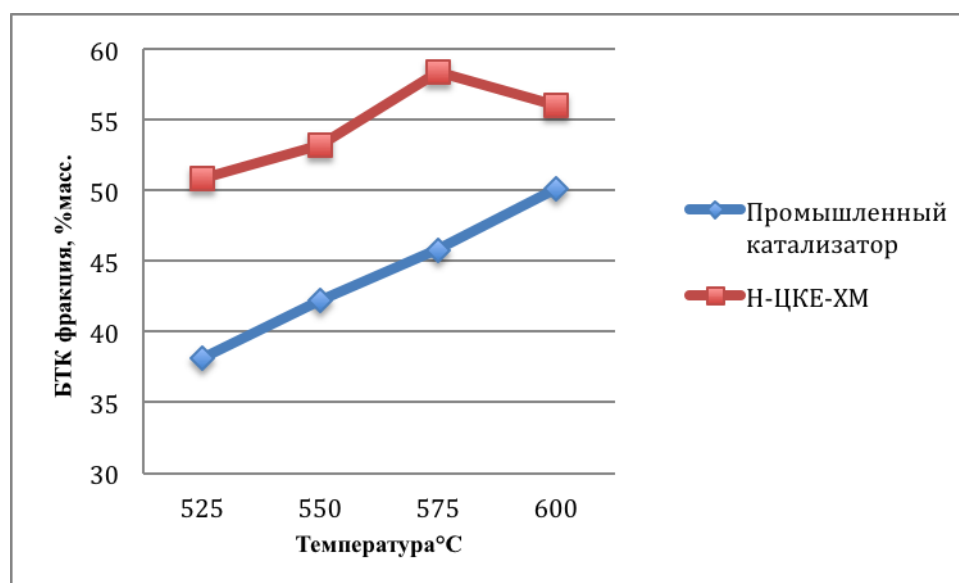


Рис.1 Влияние температуры процесса на выход жидкой фазы на промышленном катализаторе Sud – Chemie и цеолитсодержащем катализаторе Н-ЦКЕ–ХМ

Таким образом, проведя исследования двух образцов катализаторов Н-ЦКЕ–ХМ и промышленного катализатора можно сделать выводы, что более активным и селективным катализатором в образования жидких углеводородов (аренов) является катализатор Н-ЦКЕ-ХМ, на котором выход ароматических углеводородов составляет 58,4% при 600 °С, что на 8,3 % больше, чем на промышленном катализаторе.

#### Литература

- Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В Сб.: «Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М.А.Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том II; Томский политехнический университет; под ред. А. Ю. Дмитриева. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. Т. 2. С. 44–47.
- Восмериков А. В., Ерофеев В. И. Исследование каталитической активности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов //Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – № 7. – С. 1152-1156.
- Vosmerikov A.V., Barbashin Ya.E., Erofeev V.I. Properties of Ga-containing pentasils in aromatization of lower alkanes after repeated reaction-regeneration cycles.// Russ. J. Appl. Chem. – 1995. – V. 68. – N 5. – P. 692–694.
- Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5.// Microporous and Mesoporous Materials. – 2000. – V. 37. – № 1-2. – P. 1–8.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.// Russ. J. Phys. Chem. – 2002. – V. 76. – № 6. – P. 922–925.
- Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils.// Russ. J. Appl. Chem. 2003. – V. 76. – № 7. – P. 1083–1088.
- Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskii V.V., Gurev Yu.V., Ivanova I.I. Specifics of the deactivation of acid and zinc-containing propane aromatization catalysts.// Petroleum Chemistry. – 2008. – V. 48. – № 2. – P. 100 – 104.
- Safronova S.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga-containing zeolite catalysts in the coupled reforming of methanol and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alkanes.// Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2008. – V. 42. – № 5. – P. 550–555.
- Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Егорова Л.А. Получение ароматических углеводородов из низших алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитсодержащих катализаторах. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10, ч. 3. – С. 433–437.

14. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Конверсия попутных нефтяных газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями состава Mo-P-Co. // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 7. – С. 7–11.
15. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения. // Пат. RU № 2313487. 2007. Опубли.: 27.12.2007.
16. Pidko E.A., Santen R.A.V. Activation of light alkanes over zinc species stabilized in ZSM-5: A comprehensive DFT study. // J. Phys. Chem.: C. – 2007. – V. 111. – № 6. – P. 2643 – 2655.
17. Bhan A., Delgass W.N., Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – V. 50. – № 1. – P. 19–151.
18. Bai L.Y., Zhou Y.M., Zhang Y.W., Liu H., Tang. Influence of Calcium Addition on Catalytic Properties of PtSn/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation. // Catal. Lett. – 2009. – V. 129. – P. 449–456.
19. Guo J., Lou H., Zhao H., Zheng L., Zheng X. Degydrogenation and aromatization of propane over rhenium-modified HZSM-5 catalyst. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 239. – P. 222-227.

## СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТОВАРНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

**А.М. Еремеева<sup>1</sup>, К.С. Нелькенбаум<sup>2</sup>, Т.А. Потехина<sup>1</sup>**

Научный руководитель – зав. кафедрой ХТПЭ Н.К. Кондрашева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтепереработки и катализа РАН, г. Уфа, Россия

Пакет присадок к современным дизельным топливам состоит из цетаноповышающих, противоиозных, депрессорно-диспергирующих, антистатических, антиокислительных, промоторов воспламенения и др. Одними из основных являются противоиозные присадки, позволяющие предотвратить или уменьшить износ деталей двигателя автомобиля. Но вместе с улучшением смазывающей способности одновременно происходит окислительная деградация и образование отложений в топливе. В связи с этим целесообразно использовать синергетическую топливную композицию, состоящую из противоиозной и антиокислительной присадок.

Присадки используют в двух основных случаях: при изготовлении топлив — для получения продукта, удовлетворяющего требованиям стандартов и при использовании стандартных топлив — для улучшения их эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик. Также в России ряд научно-исследовательских институтов разрабатывают различные рецептуры присадок для внедрения и производства для нефтеперерабатывающих заводов. Центральный НИИ – ВНИИ НП (Всероссийский Научно-Исследовательский Институт по Переработки Нефти), также занимается стандартизацией и каталогизацией потребляемых присадок в России [1].

После получения и исследования образцов биодизельного топлива было принято решение о вовлечении их в качестве добавки к гидроочищенному малосернистому дизельному топливу в количестве, не превышающем 10% масс., а именно 3, 5 и 10%. По физико-химическим характеристикам, были выбраны образцы, полученные в процессе перетификации.

**Таблица 1**

### *Эффективность действия противоиозной присадки к дизельному топливу*

Сравнительная характеристика	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Содержание дизельного топлива, % масс.	99,0	95,0	90,0
Содержание сложного эфира, % масс.	1,0	5,0	10,0
Уменьшение диаметра пятна износа, %	56,0	74,5	70,0

В таблице 1 рассмотрены биодобавки на основе рыжикового масла и различных спиртов.