

**Рис.2** Графики зависимости динамической вязкости от скорости сдвига термообработанной нефти при температуре 25 °C

Анализируя полученные зависимости можно наблюдать, что для исследуемой нефти существует температурный диапазон термообработки (от 37 0C до 55 0C), при котором полученные значения динамической вязкости от скорости сдвига существенно выше аналогичных значений исходной нефти. Полученные результаты подтверждают выводы о том, что проводить тепловую обработку следует при температурах выше 60 0C. Обработка при более низких температурах приводит к отрицательному результату, значительно ухудшая реологические параметры флюида.

Полученные результаты имеют непосредственное прикладное значение.

#### Литература

1. Алиев Р.А. Трубопроводный транспорт нефти и газа. – М.: Недра, Москва 1988. – 241-244 с.
2. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. Часть 1. Основные понятия. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2005. – 59с.
3. Смольянинов С.И. Влияние различных факторов на температуру застывания Томских нефтей. // Известия Томского политехнического института [Известия ТПИ]. – 1976. – Т. 253: Вопросы геологии и освоения нефтяных и газовых месторождений Западной Сибири. – С. 73-77.
4. Муфтахов Е.М. Реологические свойства нефтей и нефтепродуктов. – М.: УГНТУ, Уфа, 2001. – 71 с.

## ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И.С. Хомяков

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

В связи с интенсивным освоением нефтяных и газоконденсатных месторождений в настоящее время является актуальным создание и разработка высокоэффективных процессов глубокой переработки сырья. Значительного увеличения антидетонационных свойств прямогонных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов можно достичь в результате применения термокаталитических процессов.

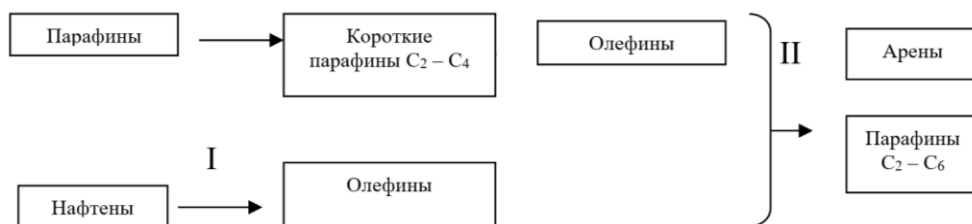
Цеолиты являются катализаторами для очень многих реакций, протекающих по кислотно-основному типу. Конверсия углеводородов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах проходит через ряд последовательно-параллельных реакций. Целью данной работы являлось рассмотрение особенностей механизма облагораживания прямогонных бензиновых фракций на модифицированных

Реакции превращения легкого углеводородного сырья на цеолитных катализаторах осуществляются по карбоний-ионному механизму [1]. Лимитирующая стадия процесса – первичная активация алканов. Эта реакция приводит к образованию карбкатионов или алкенов, которые более реакционноспособны, чем алканы. В основе ионного механизма каталитического крекинга, протекающего на цеолитных катализаторах, лежит представление о карбкатионах: карбониевых и карбениевых ионах.

Ион карбония может образовываться двумя путями. В первом случае происходит непосредственное взаимодействие алканов с кислотными центрами катализатора. Во втором случае ион карбония образуется в результате протонирования алкенов, которые могут содержаться в исходном сырье или образовываться в результате реакций термического крекинга. Взаимодействие между молекулами алканов с кислотными центрами цеолитов может протекать по одному из трех типов:

1. Слабый кислотный центр (L-центр) отрывает гидрид-ион от молекулы алкана;
2. Сильный кислотный центр (В-центр) разрывает связь С–Н с выделением водорода;
3. Сильный кислотный центр разрывает связь С – С молекулы парафина с образованием молекулярных соединений меньшей массы.

В целом превращение углеводородов включает основные стадии (рисунок):



**Рис. Схема основных стадий превращения углеводородов на цеолитах**

Для первой стадии процесса характерны реакции разрыва углеводородной связи C – C, в результате чего образуются промежуточные олефиновые фрагменты, обладающие большим эндоэффектом. Для второй стадии характерны реакции перераспределения H<sub>2</sub>, в результате которых алкены превращаются в алканы и арены, обладающие большим экзоэффектом. В основном в ходе реакций перераспределения образуются изо-алканы состава C<sub>5</sub>. Вместе с основными реакциями также протекают реакции алкилирования промежуточными олефиновыми фрагментами изо-алканов и аренов, реакции изомеризации алканов и циклоалканов, реакции диспропорционирования и изомеризации аренов. Несмотря на то, что отдельные стадии процесса «цеоформинг» имеют экзоэффект, суммарный процесс обладает эндоэффектом.

Далее происходит конверсия образовавшихся алкенов на кислотных центрах цеолитов. Многие исследования превращения алкенов на цеолитах свидетельствуют о том, что при низких температурах протекают реакции изомеризации двойной связи [2] и реакции скелетной изомеризации [3] алкенов. В области более высоких температур также протекают реакции олигомеризации и полимеризации [4]. При температурах выше 200 °C начинают протекать реакции перераспределения H<sub>2</sub>, в результате которых происходит образование алканов состава C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> и аренов [5]. В области температур свыше 300 °C идет крекинг продуктов алкилирования и полимеризации [62].

В работах [2] было показано, что образование аренов происходит непосредственно из алкенов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (в основном пропен и бутены), которые получают в результате реакций крекинга и дегидрирования. Лимитирующей стадией реакции ароматизации является стадия передачи гидрид-иона от алкена к карбокатиону [66]. Далее идет стадия дегидроциклизации с образованием циклических углеводородов C<sub>6</sub>, затем происходит перенос H<sub>2</sub> между циклическими углеводородами и низшими алканами с образованием аренов и алканов.

Также арены могут образовываться из продуктов олигомеризации низших алкенов, при этом конверсия олигомеров может протекать разными способами:

- 1) Происходит последовательное отщепление H<sub>2</sub> от олигомеров с последующей термической циклизацией образовавшихся полиенильных структур.
- 2) В результате частичного крекинга происходит образование очень реакционноспособных аллильных ионов карбения, которые затем легко превращаются в ди- и триенильные катионы с дальнейшим превращением в арены.
- 3) Идет образование алканов C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> и алкилбензолов C<sub>7+</sub>, в результате сопряженного гидрирования получающихся алкенов

В работе [6] показано, что для некоторых цеолитов возможна реакция циклизации олигомеров через образование промежуточных диенов с последующим превращением в арены. Помимо основных реакций также могут протекать реакции алкилирования промежуточными алканами изо-алканов и аренов исходного сырья и продуктов реакции. Также на кислотных центрах цеолитов могут протекать реакции диспропорционирования и изомеризации аренов, а также изомеризации алканов и циклоалканов. На чистых немодифицированных цеолитах реакции дегидрирования практически не протекают.

Таким образом, превращение углеводородов на цеолитах представляет собой многомаршрутный процесс, состоящий из ряда последовательно-параллельных реакций. В первую очередь идет образование непредельных углеводородов. На H-цеолитах непредельные соединения образуются в основном за счет реакций крекинга исходных алканов и циклоалканов, тогда как на модифицированных цеолитах непредельные углеводороды образуются преимущественно за счет реакций дегидрирования алканов и в незначительной степени за счет реакций крекинга. Наличие сильных брэнстедовских кислотных центров обуславливает возможность декатионированных цеолитов активировать молекулы низших алкенов с последующей дегидроциклизацией образующихся интермедиатов. Реакции крекинга алканов, олигомеризации и частичного расщепления алкенов и реакции циклизации непредельных промежуточных соединений также протекают благодаря наличию сильных кислотных центров. В результате дальнейшего депротонирования и перераспределения водорода образуются арены и алканы в соотношении 1:3. Именно это соотношение ограничивает выход продуктов ароматизации.

#### Литература

1. Leftin H.P. Carbonium-ions on the Surface of Acid Catalysts. In Carbonium-ions. Ed. By G. Olah and P.V.R.Schlyer. – 1972. – V. 1. – chapter 10.
2. Величина Л.М. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (сообщение 2) / Л.М. Величина, А.Н. Пестряков, А.В. Восмериков, И.В. Тузовская и др. // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 353-357.

3. Конов С.В. Гидроизомеризация n-октана на платиносодержащих микро-мезопористых молекулярных ситах / С.В. Конов, Ю.В. Монахова, Е.Е. Князева, В.В. Ющенко, О.А. Пономарева, И.И. Иванова // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 83-89.
4. Радченко Е.Д. Разработка новых типов цеолитов и катализаторов на их основе для процессов нефтепереработки и нефтехимии / Е.Д. Радченко, Л.Д. Коновальчиков, Б.К. Нефедов, Г.Д. Чукин // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 3. – С. 326-338.
5. Angelescu E. Conversion of alkanes into gasoline of ZSM-5 zeolite catalysts // Revue Roumaine de chimie. – 1990. – V. 35. – № 2. – P. 229-237.
6. Bhattacharya D. Aromatization of n-hexane over H-MFI: Influence of promoters and added gases / D. Bhattacharya, S. Sivasanker // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 141. – P. 105-115.
7. Ясьян П. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций на модифицированных цеолитах / П. Ясьян, А.Г. Колесников, И.С. Крахмалева, Т.Н. Боковикова, М.В. Двадиенко, П.Ф. Овчинников // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 37-39.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК F-ЭЛЕМЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ

И.С. Хомяков

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

В соответствии с принятой правительством РФ Энергетической стратегией России на период до 2020 г. приоритетной задачей нефтеперерабатывающей отрасли является значительное повышение качества нефтепродуктов и доведение его до экологически обоснованных стандартов. За последние годы на большинстве НПЗ достигнуты определенные успехи в увеличении глубины переработки нефти, изменения ассортимента и улучшения качества нефтепродуктов. Производство бензинов является одной из главных задач в нефтеперерабатывающей промышленности, однако в настоящее время большая часть бензинов, выпускаемых отечественными НПЗ, не соответствует европейским стандартам.

Современные процессы нефтехимии и нефтепереработки основываются на каталитических технологиях. Наиболее приоритетным на сегодняшний день является процесс переработки низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановые компоненты моторных топлив на высококремнеземных цеолитах типа пентасил. Избирательность действия катализаторов зависит от многих факторов, связанных с их составом, структурой, условиями применения и т.д.

Целью данной работы являлось изучение влияния добавок различных f-элементов на каталитические свойства цеолита. Модифицирование катализатора металлами является эффективным способом изменения свойств ВКЦ типа ZSM-5 для изменения его активности и селективности в процессах нефтепереработки. Существует три основных способа введения промотирующей добавки металла в цеолит: пропитка цеолитов растворами солей, механохимическое смешение и внедрение металла в каркас цеолита на стадии синтеза за счет частичного изоморфного замещения ионов алюминия в решетке на ионы вводимого в цеолит металла. Полученные по одному из данных способов катализаторы полностью сохраняют структуру цеолита, однако они обладают рядом специфических особенностей, которые будут зависеть от природы модификатора и способа его введения в цеолит. В цеолитном каркасе происходит локальное распределение зарядов. Эти заряды выступают в роли центров, которые способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия [81]. После изоморфного замещения ионов алюминия в цеолите, его активность в процессе конверсии углеводородного сырья обычно падает.

После механического смешения цеолитов с металлами возможно изменение целого ряда физико-химических свойств цеолитов:

- а) уменьшение размера частиц, вызванное увеличением количества атомов, находящихся на поверхности цеолита;
- б) появление дополнительных дефектов верхних слоев кристаллической структуры с переходом их в аморфное состояние с повышенными значениями свободной энергии;
- в) появление «новых» поверхностей из-за скалывания внешних слоев кристаллов, что приводит к образованию свободных радикалов из-за появления нескомпенсированных валентностей [82].

Благодаря этому изменяется реакционная способность цеолитов, модифицированных механическим смешением. Главным образом увеличивается селективность катализатора в образовании аренов из ПБФ. Это связано с уменьшением концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров в результате механического смешения [1].

Существуют различные мнения о том, в каком виде находятся введенные в цеолит металлы. Ряд исследователей считает, что после термической обработки прокаленные образцы содержат металлы главным образом в форме оксидов, которые распределяются на верхних поверхностных слоях. Частично эти оксиды могут встраиваться в кристаллическую решетку цеолита [2]. Также может происходить одновременное образование очень малого количества катионов, которые способны занимать тетраэдрические позиции в решетке. Другая группа исследователей [3, 4], наоборот, считает, что металлы встраиваются в основном в каркас цеолита. При этом если количество введенного металла мало (до 1,5 мас. %), то он будет располагаться главным образом на внешней поверхности. По мере увеличения количества вводимого металлического модификатора металл выходит за пределы каркаса, образуя крупные внекаркасные кластеры. Из-за этого часть металла «пропадает», т.к., находясь внутри кластера, металл не проявляет свойства кислотного центра. Можно сделать предположение, что металл в цеолите