

**КОНВЕРСИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ C₃-C₄ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
НА ЦЕОЛИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПС (МО-BI-NI)**

С.Н. Джалилова

Научный руководитель - профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

Значительно выросла роль многотоннажных каталитических процессов из природных углеводородных газов, газовых конденсатов, твердых горючих ископаемых для получения низших алкенов C₂-C₄, разветвленных насыщенных углеводородов, моторных топлив на гетерогенных катализаторах.

С экономической и экологической точек зрения сжигание попутных нефтяных газов (ПНГ) на «факалах» недопустимо, необходима их утилизация с получением ценных нефтехимических продуктов. Степень утилизации (ПНГ) постепенно растет благодаря инвестициям в разработку новых технологических решений и модернизацию существующих установок по переработке ПНГ [1].

Наиболее экономически оправданным является производство низших олефинов, ароматических углеводородов из ПНГ путем применения эффективных катализаторов.

Цеолиты микропористые типа MFI получали из щелочных алюмокремнегелей при 170-175 °С в течение 4 суток с использованием органической структурообразующей добавки «Х-масла», являющимся побочным продуктом производства капролактама [6].

Декатионированная форма цеолита H-ЦКЕ-ХМ обладает сильными кислотными свойствами, которые активно участвуют в превращении ПНГ и влияют на направление процесса.

Максимальное превращение ПНГ C₃ – C₄ газов мы можем наблюдать на катализаторах, модифицированных ГПС (Мо-Bi-Ni). Исследование процесса конверсии пропан-бутановой фракции на чистом цеолите H-ЦКЕ-ХМ видим, что с повышением температуры с 525 до 600°С, выход жидкой фазы повышается.

Таблица 1

**Влияние температуры на состав продуктов (мас. %) конверсии ПБФ на катализаторах H-ЦКЕ-ХМ,
модифицированных ГПС (Мо-Bi-Ni), при объемной скорости 240 ч⁻¹**

Т, °С	X, %	Газовая фаза, %	Компоненты газовой фазы, %		Жидкая фаза, %	Компоненты жидкой фазы, %				
			Алканы C ₁ -C ₄	Алкены C ₂ -C ₃		C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₉	C ₁₀₊
H-ЦКЕ-ХМ										
525	74,6	49,2	93,4	6,6	50,8	11,9	35,6	33	4,4	15,1
550	79,3	47,8	90,3	9,7	52,2	11,4	36,1	31,6	5,4	15,5
575	80,6	45,6	89,3	10,7	54,4	13,7	37,5	26,9	6,2	15,7
600	81,6	44,0	87,5	12,7	56,0	14,7	38,1	26,2	4,7	16,3
Промышленный катализатор										
525	55,6	61,9	93,6	6,4	38,1	11,4	32,9	30,8	12,1	12,8
550	64,6	57,8	90,8	9,2	42,2	13,9	33,8	28,6	10,6	13,1
575	71,7	54,2	86,9	13,1	45,8	15,4	34,4	26,7	8,3	15,2
600	80,1	49,9	82,8	17,2	50,1	16,5	34,9	24,6	7,6	16,4
0,5 % ГПС (Мо-Bi-Ni)/H-ЦКЕ-ХМ										
525	81,1	45,7	95,5	4,5	54,3	12,4	38,2	28,1	8,1	13,2
550	85	42,6	93,4	6,6	57,4	14,7	40,0	26,2	5,0	14,1
575	87,9	39,8	90,7	9,3	60,2	15,8	40,5	24,8	3,1	15,8
600	88,2	37,7	86,9	13,1	62,3	16,1	40,9	23,9	2,7	16,4
1,0 % ГПС (Мо-Bi-Ni)/H-ЦКЕ-ХМ										
525	84,2	44,3	93,9	6,1	55,7	14,2	40,4	25,3	5,3	14,8
550	89	37,7	91,4	8,6	62,3	15,9	41,1	24,4	3,5	15,1
575	91,1	36,4	88,3	11,7	63,6	17,4	42,2	22,1	3,1	15,2
600	92,8	36,0	85	15,0	64,0	19,6	43,5	20,4	2,6	13,9
2,0 % ГПС (Мо-Bi-Ni)/H-ЦКЕ-ХМ										
525	84,3	46,6	95,1	6,7	53,4	15,2	41,3	23,0	5,2	15,3
550	87,9	38,4	92,1	7,9	61,6	15,5	41,6	22,1	4,9	15,9
575	87,2	38,9	91	9	61,1	16,5	42,6	19,8	4,2	16,9
600	85,7	36,9	87,4	12,6	63,2	16,9	42,7	19,1	3,6	17,7

Модификация цеолита Н-ЦКЕ-ХМ 2 мас. % ГПС (Мо-Bi-Ni) приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции с ростом температуры процесса с 525 до 600 °С.

Таблица 2

Кислотные свойства цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС (Мо-Bi-Ni)

Катализатор	Т _{макс} , °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T1	T2	C1	C2	Cсум
Н-ЦКЕ-ХМ	200	450	648	415	1063
0,5 % ГПС (Мо-Bi-Ni) /99,5 % Н-ЦКЕ-ХМ	210	460	675	299	974
1 % ГПС (Мо-Bi-Ni) /99 % Н-ЦКЕ	210	465	697	286	983
2% ГПС (Мо-Bi-Ni) /98 % Н-ЦКЕ-ХМ	210	465	712	215	927
промышленный катализатор	200	400	280	145	425

Примечание: T1, T2 – температура максимумов пиков для форм 1 и 2 десорбции аммиака; C1, C2 и Cсум. – концентрации кислотных центров в формах 1, 2 и суммарная соответственно.

Концентрирование слабокислотных центров для 0,5 % ГПС (Мо-Bi-Ni)/99,5 % Н-ЦКЕ-ХМ повышается до 675 мкмоль/г по сравнению с 648 мкмоль/г для Н-ЦКЕ-ХМ, с дальнейшим повышением содержания от 0,5 до 2 % ГПС (Мо-Bi-Ni) в Н-ЦКЕ-ХМ концентрация слабокислотных центров увеличивается до 712 мкмоль/г.

Концентрация сильнокислотных центров для чистого цеолита составляет 415 мкмоль/г и с увеличением содержания от 0,5 до 2 % ГПС (Мо-Bi-Ni) в Н-ЦКЕ-ХМ происходит уменьшение концентрации сильнокислотных центров с 415 до 215 мкмоль/г.

Таким образом, гетерополисоединения состава Мо-Bi-Ni, нанесенные на цеолит Н-ЦКЕ-ХМ, взаимодействуют с кислотными центрами катализатора и образуют дополнительное количество преимущественно слабокислотных центров на поверхности катализаторов, следовательно повышается их активность и увеличивается выход ароматических углеводородов в процессе конверсии пропан-бутановой фракции.

Литература

1. Dzhaililova S., Erofeev V. The study of technological mode options for production of oil required quality. Key Engineering Materials. 2017. V. 743. P. 394–397.
2. Erofeev V.I., Khasanov V.V., Dzhaililova S.N., Reschetilowski V.P., Syskina A.A., Bogdankova L.A. Acidic and Catalytic Properties of Zeolite Modified by Zinc in the Conversion Process of Lower C3-C4 Alkanes. Catalysts. 2019, 9 (5), 421; <https://doi.org/10.3390/catal9050421>.
3. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России № 2313487. 2007. Опубл.: 27.12.2007. Бюл. № 36