

7. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabov Yu.V. Pyrolysis of straight-run Naphtha on ZSM-5 Zeolites modified with alkaline-earth metal cations // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 2. – P. 235 – 237.
8. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukhareno O.A. Effect of high-temperature treatment of Pentasils on their acid catalytic properties in conversion of straight-run Naphthas // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 11. – P. 1846 – 1849.
9. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabova N.V. Effect of high-temperature steam treatment of high-silica zeolites of the ZSM-5 type on their acidity and selectivity of formation of lower olefins from straight –run naphthas. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – Issue 1. – P. 95–98.
10. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
11. 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.
12. Erofeev V.I. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, L.M. Koval, I.S. Khomyakov, M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
13. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev., A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – N 7 – P. 979 – 985.
14. Korobitsyna L.L. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites / L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, N.V. Antonova, A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.

**КОНВЕРСИЯ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ C₃-C₄ В ЖИДКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ГАЛЛИЯ И 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 последние годы ведутся активные исследования в области утилизации и переработки попутных нефтяных газов (ПНГ) в жидкие углеводороды, в связи с этим наиболее перспективными для процессов переработки низших алканов ПНГ в низшие олефины C₂-C₄ и жидкие углеводороды могут быть модифицированные цеолитные катализаторы [1-16]. В настоящей работе исследовались цеолиты типа ZSM-5, модифицированные 1-5 мас. % ZnO и Ga₂O₃, в процессе конверсии низших алканов C₃-C₄ 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(NO₃)₂,

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

затем образцы катализаторов сушили при 110 °С и прокаливали при 600 °С в течение 6-8 ч [6-7]. Каталитические исследования проводили в проточном реакторе, объем катализатора 6см³, 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 %.

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= 3м, d= 3мм), наполненной 8 % NaOH/Al₂O₃, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м*0,25 мм*0,5 мкм) на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий [8].

Введение 1 % Ga₂O₃ в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к значительному повышению выхода жидких продуктов (аренов) с 40,2 до 60,1 % по сравнению с Н-ЦКЕ-Г. Степень конверсии ПБФ с ростом температуры с 525 до 600 °С увеличивается с 76 до 98 %, среди аренов преобладают C₆-C₉ углеводороды. Введение 3 % Ga₂O₃ в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к дальнейшему повышению выхода жидких продуктов с 50,8 до 64,1 % по сравнению с Н-ЦКЕ-Г, а степень конверсии ПБФ с ростом температуры с 525 до 600 °С увеличивается с 89 до 99 %, среди аренов преобладают C₆-C₉ углеводороды. Наибольшую каталитическую активность имеет катализатор 3% Ga₂O₃/97% Н-ЦКЕ-Г, максимальное содержание жидких углеводородов на этом катализаторе составляет 64,2 % при 600 °С.

Введение в цеолит 1-5 % ZnO также приводит к повышению степени конверсии алканов C₃-C₄ ПНГ с увеличением температуры для всех образцов, кроме образца с 5 % ZnO, у которого наблюдается понижение степени конверсии при 600 °С. В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается резкое возрастание содержания метана и этана) для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга и дегидрирования.

С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 1 % ZnO выход жидкой фазы становится максимальным (56,8 мас. %). Таким образом, проведенные исследования показали, что цеолитные катализаторы, модифицированные оксидами галлия и цинка имеют более высокую селективность по аренам, применение модифицированных катализаторов позволило значительно увеличить выход жидких продуктов на 10-15 % по сравнению с чистым цеолитом. Также использование добавок оксида цинка привело к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода жидких углеводородов из ПНГ C₃-C₄.

Литература

1. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Газохимия как ключевое направление развития энергохимических технологий XXI века.// Рос. хим. ж. – 2003. – Т. 47. – № 2. – С. 23 – 32.

2. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga – containing zeolites in aromatization of lower alkanes. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1994. – V. 67. – N 7 – P. 1020 – 1023.
3. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Межд. симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения акад. В.А. Обручева и 130-летию акад. М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. С. 44 – 47.
4. Ерофеев В.И. Современные процессы нефте – и газопереработки. // В сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVIII Межд. симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения акад. Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2014. С. 147 – 151.
5. Ерофеев В.И., Восмерилов А.В., Коробицына Л.Л., Соловьев А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496 – 500.
6. Патент РФ № 2006112169/15, 12.04.2006. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения // Патент России № 2313486. Оpubл.: 27.12.2007.
7. Патент РФ № 2012130514/04, 17.07.2012. Ерофеев В.И., Егорова Л.А., Ерофеев М.В. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола // Патент России № 2493910. Оpubл.: 27.09.2013.
8. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M., Khomyakov I.S., Erofeev M.V., Tarasenko V.F. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
9. 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.
10. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Польшгалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев 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.
11. Ryabov Yu.V., Erofeev V.I. Carbonization of high-silica Zeolites during the conversion of methanol to hydrocarbons // Russian Chemical Bulletin. – 1986. – V. 35. – N 9. – P. 1785 – 1789.
12. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – N 6. – P. 409 – 414.

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

13. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals.// Rus. J. of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
14. 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.
15. 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.
16. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Льонг Ван Фо¹, В.М. Орловский², Ю.В. Савиных¹

Научные руководители профессор Ю.В. Савиных¹,
ведущий научный сотрудник В.М. Орловский²

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

²*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия*

В промышленности органического синтеза широко применяют жидкофазное окисление углеводородов воздухом, которое катализируется растворенными солями тяжелых металлов [1]. Однако, данным способам присущи такие серьезные недостатки, как необходимость проведения процесса в присутствии дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов и целевых, в частности, инициирующих процесс окисления, добавок, использование высоких температур, сложность выделения катализатора и промежуточных продуктов окисления из реакционной среды, сложны и дорогостоящи операции по регенерации не только катализатора, но и растворителя. Следует также отметить недостаточную селективность используемых каталитических систем.

В настоящее время для проведения процессов окисления и превращения жидких углеводородов в более разветвленные структуры начинают играть значительную роль плазмохимические технологии переработки углеводородного сырья [3]. Использование сильноточного потока электронов с энергией порядка 150 кэВ позволяет эффективно инициировать химические реакции в жидких углеводородах. В этом случае пробег электронов в жидких алканах невелик и составляет примерно 0,5 мм, тем не менее, высокая плотность потока электронов, взаимодействие с газовой средой через развитую поверхность и возможность повторения процесса с высокой частотой следования импульсов позволяют целенаправленно конвертировать жидкие углеводороды.

Для облучения индивидуальных углеводородов использовали радиационно-химический реактор, созданный на основе сильноточного импульсного электронного ускорителя с параметрами: энергия электронов 149 кэВ, плотностью тока пучка 65 А/см², длительностью импульса 4 нс, энергия 0,2 Дж за импульс. Для вывода ускоренных электронов использовалось выходное окно с системой отверстий, закрытых Al-Be фольгой [2]. Образцы углеводородов объемом 2 мл