

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ СУЛЬФИДА ХРОМА (III)
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ
В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА**

¹И.С. Хомяков, ¹А.М. Горшков, ²Д.М. Чухлеб

Научный руководитель к.х.н., старший преподаватель кафедры ГРМ Хомяков И.С.

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

²Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

Сейчас производство бензина представляет собой одну из важнейших задач нефтеперерабатывающей промышленности и значительно обуславливает развитие данной отрасли. Из-за ужесточения экологических требований к содержанию аренов в бензинах стандартов «Евро-4,5» производители вынуждены непрерывно совершенствовать производство, заменяя существующие процессы новыми. Спрос на моторные топлива постоянно растет, а вместе с тем ужесточаются и требования, предъявляемые к ним. В процессе переработки все чаще используется углеводородное сырье различного состава. Все это предопределяет направление исследований в области производства бензинов.

Перспективным способом получения высокооктановых компонентов моторных топлив является переработка легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах [2-3]. Наиболее распространенным представителем семейства цеолитов, применяемого в каталитических процессах, считается цеолит MF1. Установлено, что данные цеолиты являются активными катализаторами для многих процессов нефтепереработки, протекающих как по кислотно-основному, так и окислительно-восстановительному механизму. Это связано с особенной структурой цеолитов, благодаря которой они обладают свойством молекулярно-ситовой селективности. Т.е. цеолиты сорбируют вещества, обладающие определенным размером молекул. Цеолиты MF1 относятся к суперкислотам вследствие своих необычных кислотных свойств. Благодаря этим свойствам цеолиты используют во многих нефтехимических процессах. Цеолиты типа MF1 часто обладают большей каталитической активностью, чем применяемые в настоящий момент традиционные каталитические системы.

В данной работе приведены результаты исследований каталитической активности исходного высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа MF1 и цеолитов, модифицированных сульфидом хрома (III).

Синтез ВКЦ проводили из щелочного раствора алюмокремнегелей при 175-180 °С в течении 4-6 суток. В качестве темплата использовался гексаметилендиамин. После синтеза порошки цеолитов промывали дистиллированной водой, затем помещали порошки в сушильный шкаф при температуре 110 °С на 6 ч, после чего прокаливали 8 ч в муфельной печи при температуре 600 °С [1]. Модифицирование нанопорошком сульфида хрома производилось при помощи механохимического смешения ВКЦ с наноразмерным порошком Cr₂S₃ в шаровой вибромельнице в течение 12 ч при комнатной температуре. По данной методике были получены образцы цеолитов, модифицированных сульфидом хрома (III) в количестве 1, 2 и 3 % мас.: 1 % Cr₂S₃ / 99 % ВКЦ, 2 % Cr₂S₃ / 98 % ВКЦ, 3 % Cr₂S₃ / 97 % ВКЦ

Исследования превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата с началом кипения 70 °С и концом кипения 170 °С проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем цеолитных катализаторов в области 375 – 425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1 с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляет ± 2,5 % отн.

Групповой углеводородный состав исходной прямогонной бензиновой фракция газового конденсата: 35 % мас. – н-алканы, 40 % мас. – изоалканы, 20 % мас. – нафтены и 4 % мас. – арены. Октановое число – 65 пунктов по исследовательскому методу. За меру каталитической активности катализатора берется содержание ароматических углеводородов в получаемом катализате.

Каталитические исследования синтезированных катализаторов, показали, что при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹ и увеличении температуры с 375 до 425 °С наблюдается тенденция к уменьшению выхода жидкого катализата на всех катализаторах. Это происходит в результате более полного превращения углеводородов сырья. Результаты каталитических исследований представлены в таблице 1. Из представленных катализаторов наибольшей каталитической активностью обладает образец 1 % Cr₂S₃ / 99 % ВКЦ. Выход аренов на данном катализаторе максимальный и составляет 34,4 % мас при 375 °С и 49,1 при 425 °С. Наименьшую каталитическую активность и наибольший выход жидкого катализата среди модифицированных ВКЦ наоборот наблюдается на образце, модифицированном 3 % нанопорошка сульфида хрома (III) (таблица 1). Отметим также, что на все катализаторы, модифицированные нанопорошком сульфида хрома (III) проявляют большую каталитическую активность по сравнению с исходным ВКЦ.

Таким образом, максимальное увеличение каталитической активности исходного ВКЦ типа MF1 достигается при введении 1 % мас. Нанопорошка сульфида хрома (III). Введение данного количества промотирующей добавки позволяет увеличить выход аренов – на 18 – 24 % мас. и октановое число получаемого жидкого катализата на 12 – 13 пунктов по исследовательскому методу.

Таблица 1

Продукты превращения прямогонной бензиновой фракции газового конденсата на катализаторах: 1 – ВКЦ, 2 - 1 % Cr_2S_3 /99 % ВКЦ, 3 - 2 % Cr_2S_3 /98 % ВКЦ, 4 - 3 % Cr_2S_3 /97 % ВКЦ

Наименование	Катализатор											
	1			2			3			4		
Температура, °С	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	18,5	27,1	33,7	42,9	49,7	55,9	40,1	50,2	53,2	41,8	47,3	48,6
Жидкая фаза, мас. %	81,5	72,9	66,3	57,1	50,3	44,1	59,9	49,8	46,8	58,2	52,7	51,4
Состав газовой фазы, мас. %												
Метан	0,2	0,4	0,6	0,3	0,6	1,2	0,3	0,5	0,9	0,3	0,5	1,0
Этан	1,1	1,5	2,3	1,3	2,2	3,8	1,2	2,0	3,2	1,3	2,1	3,4
Этилен	1,5	1,7	2,4	0,3	0,4	0,7	0,4	0,5	0,7	0,4	0,7	0,8
Пропан	50,6	50,5	50,1	57,2	62,2	66,4	55,9	60,9	63,6	55,3	58,9	62,3
Пропилен	3,8	4,2	5,7	0,7	0,9	1,2	0,9	1,0	1,5	1,1	1,6	1,8
Изо-бутан	22,1	21,5	19,5	22,2	18,9	14,9	22,8	19,6	16,7	22,3	19,9	16,9
Н-бутан	17,7	17,1	15,3	17,1	13,8	10,8	17,8	14,5	12,3	18,0	15,1	12,6
Изо-бутен	2,9	3,1	4,0	0,8	1,0	1,0	0,9	1,1	1,0	1,2	1,2	1,2
Состав жидкой фазы, мас. %												
Арены	16,5	20,9	24,8	34,4	43,6	49,1	37,4	47,6	47,3	35,2	35,3	42,4
бензол	0,7	1,1	1,5	2,1	3,2	4,9	1,6	2,2	3,4	2,0	2,7	3,7
Изопарафины	38,3	38,2	37,0	37,5	32,1	27,8	34,7	30,8	29,3	33,7	34,0	30,1
Нафтены	27,4	24,9	23,1	17,2	16,5	16,3	20,8	17,5	17,7	20,1	19,7	18,0
Парафины	15,3	13,3	12,2	9,8	6,8	5,8	6,1	3,4	4,6	9,8	9,4	8,2
Олефины	2,6	2,7	2,9	1,1	1,0	1,0	1,0	0,7	1,1	1,2	1,6	1,3
Октановое число (ИМ), пункты	83,9	86,5	89,1	96,3	99,1	102,5	98,2	101,0	99,6	98,8	96,3	99,2

Литература

1. В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, И.С. Хомяков и др. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах // Газовая промышленность 2013. – № 692. – С. 26 – 30.
2. В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисиоциданидами Мо // Успехи современного естествознания 2015. – № 8. – С. 1364 – 1368.
3. В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, И.С. Хомяков, Е.В. Ерофеева Превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных нанопорошками металлов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 7. – С. 979-985