



**СЕКЦИЯ 14. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 1. УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ**

оксиды висмута и олова различной массы (0,5 %, 1 % и 2 % по массе) растворялись в соляной кислоте, затем катализатор подвергался обработке данным раствором в течение 1-1,5 ч., высушивался в муфельной печи при 110 °С и 450 °С в течение 2 и 4 часов соответственно. Эксперимент проводился на вертикальном проточном реакторе  $V_{\text{вн}} = 30 \text{ см}^3$  с неподвижной фазой катализатора. Объем использовавшегося катализатора  $V_{\text{кат}} = 6 \text{ см}^3$ . Температурный диапазон реакции составлял 525 – 600 °С с шагом в 25 °С, объемная скорость подачи сырья  $W = 240 \text{ ч}^{-1}$ , давление внутри реактора  $P = 1 \text{ АТМ}$ . Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,3 %, этан – 2,9 %, пропан – 81,1 %, бутан – 12,3 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 0,5, 1 и 2 %. Каждая серия опытов разбивалась на 4 диапазона температур с 525 до 600 °С с шагом в 25 °С. Реакция для каждой температуры длилась 2 часа, после чего производился отбор пробы. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения на водяном холодильнике.

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 медной насадочной колонке ( $l = 3 \text{ м}$ ,  $d = 3 \text{ мм}$ ), наполненной 8%  $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м \* 0,25 мм \* 0,5 мкм), определение веществ проводилось на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий.

Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

**Таблица**

**Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии природного газа на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ с добавлением различного количества модификатора Bi:Sn (1:5),  $W = 240 \text{ ч}^{-1}$**

| Катализатор                             | Н-ЦКЕ-СФ |      |      |                   |      |      |                 |      |      |                 |      |      |
|---|----------|------|------|-------------------|------|------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|
|   | чистый   |      |      | 0,5 % Bi:Sn (1:5) |      |      | 1 % Bi:Sn (1:5) |      |      | 2 % Bi:Sn (1:5) |      |      |
| Добавка                                 | 550      | 575  | 600  | 550               | 575  | 600  | 550             | 575  | 600  | 550             | 575  | 600  |
| Температура, °С                         | 550      | 575  | 600  | 550               | 575  | 600  | 550             | 575  | 600  | 550             | 575  | 600  |
| ∑ Конверсия, %                          | 82,3     | 86,2 | 88,8 | 84,5              | 84,9 | 82,7 | 80,4            | 78,7 | 71,0 | 80,2            | 77,5 | 73,4 |
| Газовая фаза (норм. %)                  |          |      |      |                   |      |      |                 |      |      |                 |      |      |
| Метан                                   | 36,0     | 37,3 | 37,0 | 28,8              | 25,1 | 20,9 | 21,9            | 18,1 | 11,8 | 21,2            | 16,6 | 12,3 |
| Этан                                    | 16,6     | 14,9 | 13,1 | 12,9              | 9,9  | 7,2  | 10,1            | 7,4  | 4,3  | 9,8             | 7,0  | 4,7  |
| Этилен                                  | 5,5      | 7,7  | 10,3 | 5,7               | 8,3  | 11,7 | 5,9             | 8,5  | 11,1 | 5,9             | 8,7  | 10,9 |
| Пропан                                  | 22,3     | 17,6 | 14,5 | 28,2              | 28,6 | 31,7 | 34,2            | 37,1 | 49,4 | 35,2            | 39,7 | 45,1 |
| Пропилен                                | 5,0      | 6,1  | 7,2  | 5,2               | 6,8  | 8,6  | 5,5             | 7,0  | 9,6  | 5,4             | 7,1  | 9,2  |
| Изобутан                                | 0,6      | 0,4  | 0,2  | 0,7               | 0,6  | 0,5  | 0,9             | 0,8  | 1,3  | 0,8             | 0,8  | 1,0  |
| Бутан                                   | 0,7      | 0,5  | 0,3  | 1,0               | 0,9  | 1,1  | 1,3             | 1,5  | 3,3  | 1,3             | 1,7  | 2,8  |
| Жидкая фаза (норм. %)                   |          |      |      |                   |      |      |                 |      |      |                 |      |      |
| Бензол                                  | 12,5     | 9,4  | 15,2 | 11,2              | 10,5 | 10,7 | 9,2             | 9,5  | 8,4  | 10,1            | 9,7  | 8,6  |
| Толуол                                  | 36,2     | 34,2 | 40,7 | 37,0              | 37,9 | 36,7 | 35,7            | 36,9 | 35,1 | 37,4            | 37,5 | 35,6 |
| Этилбензол                              | 2,4      | 2,3  | 2,4  | 2,4               | 2,4  | 2,4  | 2,5             | 2,5  | 2,6  | 2,4             | 2,4  | 2,5  |
| m-Ксилол                                | 11,8     | 11,8 | 11,5 | 12,9              | 12,9 | 12,2 | 13,4            | 13,0 | 12,9 | 13,6            | 13,2 | 13,3 |
| p-Ксилол                                | 5,2      | 5,3  | 5,3  | 5,7               | 5,9  | 5,5  | 6,1             | 6,1  | 6,2  | 6,1             | 6,1  | 6,3  |
| o-Ксилол                                | 5,4      | 5,5  | 5,4  | 6,0               | 6,1  | 5,9  | 6,1             | 6,0  | 6,1  | 6,3             | 6,2  | 6,5  |
| Псевдокумол                             | 1,3      | 1,3  | 1,1  | 1,4               | 1,4  | 1,3  | 1,5             | 1,5  | 1,4  | 1,5             | 1,5  | 1,5  |
| Нафталин                                | 7,5      | 7,1  | 6,6  | 7,0               | 6,9  | 6,1  | 7,6             | 7,4  | 7,0  | 6,9             | 6,4  | 5,8  |
| β-метилнафталин                         | 4,9      | 5,6  | 3,8  | 5,1               | 4,8  | 5,3  | 6,0             | 5,2  | 4,7  | 5,2             | 4,8  | 4,9  |
| α-метилнафталин                         | 2,0      | 2,1  | 1,4  | 2,1               | 1,9  | 2,1  | 2,3             | 1,9  | 1,7  | 1,9             | 1,8  | 1,7  |
| m газовой фазы, мас. %                  | 54,0     | 51,7 | 49,6 | 54,9              | 53,5 | 54,5 | 57,3            | 57,3 | 58,7 | 56,3            | 56,8 | 59,0 |
| m жидкой фазы, мас. %                   | 46,0     | 48,3 | 50,4 | 45,1              | 46,5 | 45,5 | 42,7            | 42,7 | 41,3 | 43,7            | 43,2 | 41,0 |
| m фракции бензол-толуол-ксилолы, мас. % | 34,4     | 33,7 | 41,1 | 34,6              | 35,9 | 34,0 | 31,8            | 32,2 | 30,0 | 33,9            | 33,1 | 30,5 |

Из приведенных выше результатов анализа можно увидеть, что степень конверсии чистого цеолита в общем выше модифицированных образцов. Такое поведение модифицированных катализаторов можно объяснить снижением их активности в результате образования на поверхности катализатора оксидных структур висмута и олова, которые затрудняют доступ реагентов к кислотным центрам внутри полостей катализатора. С

увеличением температуры степень конверсии попутного нефтяного газа повышается для чистого катализатора, а для модифицированных образцов наблюдается ее снижение в диапазоне температур 525-600 °С, что происходит вследствие активации процессов коксообразования с ростом температуры. Образующийся кокс затрудняет доступ к немногочисленным каналам и порам катализатора, которых тем меньше, чем выше степень его модификации.

В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается общее снижение содержания алканов (кроме пропана) и увеличение содержания алкенов для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга. Для модифицированных образцов содержание пропана в продуктах увеличивается с ростом температуры в результате уменьшения количества активных кислотных центров. Выход предельных углеводородов понижается с увеличением степени модификации, а выход олефинов повышается по сравнению с чистым Н-ЦКЕ-СФ. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов с ростом температуры, что объясняется реакциями дегидрирования и крекинга алканов при повышении температуры, причем для модифицированных катализаторов выход олефинов больше по сравнению с чистым образцом и увеличивается с ростом степени модификации. В результате у чистого образца наблюдается более высокая селективность по метану и этану, на модифицированных образцах селективность выше по алкенам и пропану.

В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 600 °С наблюдается увеличение содержания бензола и толуола для чистого катализатора, для модифицированных образцов, напротив, выход бензола и толуола уменьшается при увеличении степени модификации и росте температуры. У модифицированных катализаторов выход нафталина и его гомологов с ростом температуры падает и ниже по сравнению с чистым образцом. В результате анализа полученных данных можно заключить, что модифицированные образцы обладают большей селективностью по ксилолам, но ниже по бензолу, толуолу и нафталинам по сравнению с чистым катализатором. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для чистого образца, у модифицированных цеолитов рост идет с 525 до 550 у всех, кроме 0,5 % модификатора, затем, с 550 до 600 °С, происходит снижение выхода жидкости. У образца с 0,5 % модификатора выход становится максимальным при 575 °С (46,5 мас. %), затем наблюдается снижение выхода жидкости. При этом выход жидкости у чистого цеолита выше, чем у модифицированных. Выход фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция) также подчиняется той же последовательности, что и выход всей жидкости, и становится максимальным (41,1 мас. %) для чистого образца. У модифицированных образцов выход БТК-фракции максимален для 0,5 % образца (35,9 мас. %). Увеличение содержания бинарных оксидов более 0,5 % не дает увеличения выхода жидкой фазы и БТК- фракции, поэтому имеет смысл исследование образцов с содержанием модификатора ниже 0,5 % по массе.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением бинарных соединений Bi:Sn (1:5) показало, что модифицированные образцы обладают меньшей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что может позволить увеличить срок работы катализатора до регенерации. Кроме того модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по ксилолам, которые имеют широкое применение в нефтехимическом синтезе и в качестве сырья для нефтехимии. Применение модифицированных катализаторов не привело к увеличению выхода жидких продуктов, но заметно увеличился выход алкенов (до 4 % по массе). В процессе исследования было выявлено, что образец с 0,5 % Bi:Sn (1:5) обладает лучшими свойствами по сравнению с остальными модифицированными образцами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции при температуре 575 °С. В результате можно сказать, что дальнейшее исследование данных модифицированных катализаторов наиболее целесообразно с использованием добавок оксидов висмута и олова менее 0,5 % по массе.

#### Литература

1. Degnan T. F., Jr. Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis. – 2000. – No. 13. – pp. 349–356.
2. Wietkamp J. Catalysis and zeolites: fundamentals and applications / J. Wietkamp, L. Puppe (eds.) // Springer Science & Business Media. – 2013. – pp. 437-528.
3. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков, Г.С. Боженкова, Е.В. Ерофеева, В.И. Снегирев // Газовая промышленность. – 2013. – № 12 (699). – С. 90-93.
4. Хасанов В.В. Конверсия легких углеводородов C2-C4 попутных нефтяных газов в арены на цеолитсодержащих катализаторах / Хасанов В.В., Колобова Е.Н.// Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, 2013 г. С. 90-92.