

смолы в  $CCl_4$  с добавлением 2 % ТБТ, проводили на воздухе при 25 °С. Контроль процесса отверждения осуществляли с помощью ИК-спектроскопии.

ИК-спектры нефтеполимерной смолы и эпоксицированной нефтеполимерной смолы представлены на рис. 1.

В качестве аналитической выбрали полосу поглощения  $1712\text{ см}^{-1}$ , характеризующую валентные колебания карбонильной группы, и  $3400\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания гидроксильной группы. Изменение интенсивности полос поглощения (по высоте пика  $H$  и по площади пика  $S$ ) оценивали по отношению к полосе поглощения  $1454\text{ см}^{-1}$ , свойственной деформационным колебаниям двойных связей бензольного кольца. ИК-спектры наглядно показывают изменение числа функциональных групп в эпоксицированной и отвержденной нефтеполимерных смолах. Хорошо заметно, что окисление после добавления ТБТ активно проходит в начальные часы, после чего прирост окисленных групп незначителен (рис. 2).

Таким образом, показана возможность изучения процесса окисления и отверждения смол при помощи ИК-спектроскопии.

#### Литература

1. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1965 – 135 с.
2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
3. Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 22 с.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА NI-MO-P НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ

**В.В. Хасанов, Д.С. Мигачева**

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

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

В современном мире остро стоит вопрос утилизации большого количества попутного нефтяного газа. До недавнего времени значительная часть этого ценного углеводородного сырья просто сжигалась на факелах в регионах добычи нефти и газа вследствие отсутствия приемлемых способов переработки. Решение данного вопроса является крайне важным для проблем экологии и экономии энергии в нашей стране. Поэтому сейчас ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа в высшие углеводороды. Процесс конверсии низших углеводородов в арены, высокоэнергетические компоненты топлив может стать важным шагом на пути решения данной проблемы. Одним из вариантов данного процесса является каталитическая конверсия углеводородов на цеолитных катализаторах. Цеолиты хорошо себя зарекомендовали в промышленном производстве как недорогие, доступные и селективные катализаторы. Они находят широкое применение в основных промышленных процессах переработки нефти во всем мире, таких как депарафинизация и десульфурация топлив, жидкий каталитический крекинг, а также во ряде других [2]. Такое обширное использование цеолитов в качестве катализаторов обусловлено их унифицированной пористой структурой, то есть наличием пор одинакового диаметра, и, в частности, вытекающей из этого селективности, которая позволяет получать в результате катализа ряд определенных продуктов [1]. Примером таких селективных катализаторов могут являться цеолиты семейства MFI, ярким представителем которого является ZSM-5 компании ExxonMobil.

Целью данной работы является изучение влияния добавок солей Ni-Mo-P различной концентрации на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В нашем исследовании мы использовали цеолиты типа MFI (Mobil Five), синтезированные на органических темплатах методом кристаллизации. В частности, мы применяли цеолит H-ЦКЕ-СФ, полученный на основе смеси циклогексанола и циклогексанона в качестве матрицы (темплата). Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением  $P = 200\text{ кг/см}^2$ ; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки  $d = 2\text{ мм}$ , и полученные гранулы катализатора взвешивались. После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением W-Vi-Co (ГПС), в процессе чего соль ГПС различной массы (0,5 %, 1 % и 2 % по массе) растворялась в соляной кислоте, затем катализатор подвергался обработке данным раствором в течение 1-1,5 ч., высушивался в муфельной печи при 110 °С и 600 °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 был 525 – 600 °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 – 3,0 %, пропан – 80,9 %, бутан – 12,4 %. 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 набивной колонке ( $l = 3\text{ м}$ ,  $d = 3\text{ мм}$ ), наполненной 8%  $NaOH/Al_2O_3$ , 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 ГПС (Ni-Mo-P), W= 240ч<sup>-1</sup>

| Катализатор                             | Н-ЦКЕ-СФ |      |      |           |      |      |         |      |      |         |      |      |
|---|----------|------|------|-----------|------|------|---------|------|------|---------|------|------|
|   | чистый   |      |      | 0,5 % ГПС |      |      | 1 % ГПС |      |      | 2 % ГПС |      |      |
| Добавка                                 |          |      |      |           |      |      |         |      |      |         |      |      |
| Температура, °С                         | 550      | 575  | 600  | 550       | 575  | 600  | 550     | 575  | 600  | 550     | 575  | 600  |
| ∑ Конверсия, %                          | 78,9     | 82,9 | 85,7 | 73,5      | 77,9 | 78,3 | 76,6    | 80,1 | 81,4 | 68,4    | 70,8 | 71,8 |
| Газовая фаза (норм. %)                  |          |      |      |           |      |      |         |      |      |         |      |      |
| Метан                                   | 30,0     | 33,7 | 35,6 | 23,8      | 26,7 | 24,7 | 27,8    | 31,0 | 30,6 | 19,8    | 21,5 | 20,3 |
| Этан                                    | 21,7     | 21,2 | 19,7 | 17,6      | 18,2 | 17,1 | 20,1    | 19,4 | 16,9 | 15,4    | 14,5 | 12,0 |
| Этилен                                  | 3,7      | 5,7  | 8,1  | 3,9       | 5,6  | 7,2  | 3,8     | 5,8  | 8,5  | 3,8     | 5,8  | 8,1  |
| Пропан                                  | 37,6     | 32,1 | 28,1 | 47,6      | 42,9 | 44,6 | 40,6    | 35,9 | 35,2 | 51,4    | 48,5 | 49,0 |
| Пропилен                                | 3,1      | 4,1  | 5,1  | 3,0       | 3,5  | 4,1  | 3,2     | 4,2  | 5,5  | 3,4     | 4,6  | 5,8  |
| Изобутан                                | 1,2      | 0,78 | 0,50 | 1,1       | 0,62 | 0,39 | 1,3     | 0,88 | 0,6  | 1,8     | 1,3  | 1,0  |
| Бутан                                   | 1,4      | 0,99 | 0,74 | 1,6       | 1,1  | 1,1  | 1,6     | 1,2  | 0,94 | 2,4     | 2,0  | 1,9  |
| Жидкая фаза (норм. %)                   |          |      |      |           |      |      |         |      |      |         |      |      |
| Бензол                                  | 13,5     | 14,5 | 16,4 | 12,1      | 14,6 | 16,2 | 11,9    | 12,2 | 14,0 | 8,2     | 9,6  | 11,4 |
| Толуол                                  | 36,9     | 37,6 | 39,8 | 37,6      | 38,1 | 35,0 | 37,7    | 36,7 | 40,0 | 37,4    | 37,1 | 40,2 |
| Этилбензол                              | 2,4      | 2,2  | 2,3  | 2,4       | 2,3  | 2,1  | 2,6     | 2,4  | 2,4  | 2,9     | 2,8  | 2,6  |
| m-Ксилол                                | 11,3     | 10,8 | 10,5 | 12,5      | 10,6 | 8,4  | 12,9    | 11,8 | 11,8 | 15,0    | 13,8 | 12,7 |
| p-Ксилол                                | 5,1      | 4,8  | 4,7  | 5,5       | 4,8  | 3,8  | 5,7     | 5,3  | 5,2  | 7,0     | 6,9  | 6,5  |
| o-Ксилол                                | 5,3      | 5,1  | 5,0  | 5,9       | 5,1  | 4,2  | 5,9     | 5,5  | 5,5  | 6,7     | 6,2  | 5,7  |
| Псевдокумол                             | 1,2      | 1,1  | 1,0  | 1,4       | 1,2  | 0,86 | 1,4     | 1,3  | 1,2  | 1,4     | 1,3  | 1,1  |
| Нафталин                                | 8,5      | 7,8  | 7,7  | 4,0       | 5,1  | 7,0  | 6,8     | 6,7  | 6,7  | 7,1     | 8,0  | 7,0  |
| β-метилнафталин                         | 5,4      | 4,7  | 4,2  | 4,4       | 4,7  | 6,4  | 4,6     | 5,2  | 3,9  | 4,3     | 4,4  | 3,7  |
| α-метилнафталин                         | 2,1      | 1,9  | 1,7  | 2,0       | 2,2  | 2,8  | 1,7     | 2,0  | 1,5  | 1,4     | 1,4  | 1,1  |
| m газовой фазы, мас. %                  | 54,0     | 51,7 | 49,6 | 53,8      | 50,3 | 47,5 | 55,4    | 53,7 | 51,4 | 58,7    | 57,6 | 55,4 |
| m жидкой фазы, мас. %                   | 46,0     | 48,3 | 50,4 | 46,2      | 49,7 | 52,5 | 44,6    | 46,3 | 48,6 | 41,3    | 42,4 | 44,6 |
| m фракции бензол-толуол-ксилолы, мас. % | 33,2     | 35,2 | 38,5 | 34,0      | 36,4 | 37,2 | 33,1    | 33,1 | 35,5 | 30,7    | 31,2 | 34,1 |

Как можно видеть из приведенных данных, степень конверсии попутного нефтяного газа повышается с увеличением температуры для всех образцов. Это в основном происходит в результате увеличения выхода метана и аренов с одним ароматическим кольцом (бензол, толуол). Степень конверсии на чистом цеолите выше, чем на модифицированных образцах, что можно объяснить уменьшением количества каталитических центров в результате модификации катализатора. Причем с увеличением количества ГПС степень конверсии падает.

В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается снижение содержания алканов (за исключением метана) и увеличение содержания алкенов для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга. Выход метана для чистого цеолита с ростом температуры увеличивается. У всех модифицированных ГПС образцов содержание метана при 550 - 575 °С повышается, затем при увеличении температуры до 600 °С незначительно снижается на 0,5 - 2 %. При увеличении содержания ГПС выход метана и этана понижается, а выход пропана, бутана и изобутана повышается по сравнению с чистым Н-ЦКЕ-СФ. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов с ростом температуры, что объясняется реакцией дегидрирования алканов при повышении температуры, причем для модифицированных катализаторов с 2 % ГПС выход больше по сравнению с чистым образцом. Следует отметить более высокую селективность по метану и этану у чистого образца. Модифицированные образцы обладают высокой селективностью по отношению ко всем остальным алканам (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) и олефинам, причем селективность возрастает с увеличением содержания ГПС.

В жидких продуктах с ростом температуры происходит увеличение содержания бензола и толуола, а также уменьшение содержания всех остальных компонентов для всех образцов. Можно отметить более высокую селективность чистого цеолита по бензолу и нафталину, но меньшую по толуолу, ксилолам и псевдокумолу по сравнению с модифицированными образцами. При этом селективность модифицированных катализаторов по толуолу, ксилолам и псевдокумолу повышается с увеличением количества ГПС. С повышением температуры

процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 0,5 % ГПС выход жидкой фазы максимален среди всех образцов, затем с увеличением количества ГПС происходит постепенное уменьшение выхода жидких продуктов. Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным для образца с 0,5 % содержанием ГПС при 600 °С.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением гетерополисоединения Ni-Mo-P показало, что модифицированные образцы обладают меньшей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что может оказаться полезным, т.к. в результате катализатор медленнее деградирует и может дольше использоваться. Кроме того модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по ксилолам и толуолу, которые имеют широкое применение в нефтехимическом синтезе (производство фталевого ангидрида и др.), а также применяются в качестве высокооктанового компонента топлива. В процессе исследования было выявлено, что образец с 0,5 % ГПС обладает наиболее подходящими свойствами, т.к. происходит увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции. В результате можно сказать, что использование добавок гетерополисоединений может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода желаемых компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2011-1.9-519-024-068).

#### Литература

1. S. M. Csicsery. Catalysis by shape selective zeolites - science and technology // Pure & Appl. Chem. – 1986. - Vol. 58, No. 6. - pp. 841-856.
2. T. F. Degnan, Jr. Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis. – 2000. – No. 13. – pp. 349–356.

### КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА W-P-CO

**В.В. Хасанов**

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

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

В последнее время вырос интерес к проблеме переработки побочного продукта добычи нефти и газа. Попутный нефтяной газ является перспективным источником энергии в условиях удорожания или недостатка основных видов сырья. Но до недавнего времени большая часть этого продукта не использовалась должным образом и сжигалась на факелах в регионах добычи нефти и газа вследствие отсутствия приемлемых способов переработки. Поэтому решение данного вопроса является необходимым для энергетической эффективности и экологических нужд. В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа в высшие углеводороды.

Процесс конверсии низших углеводородов в арены, высокоэнергетические компоненты топлив может стать важным шагом на пути решения данной проблемы. Одним из вариантов данного процесса является каталитическая конверсия углеводородов на цеолитных катализаторах. Цеолиты уже хорошо зарекомендовали себя как недорогие, доступные и селективные катализаторы в катализе углеводородов. Они находят широкое применение во многих основных промышленных процессах переработки нефти во всем мире, таких как депарафинизация и десульфурация топлив, жидкий каталитический крекинг и т.д. [2].

Такое обширное использование цеолитов обусловлено их унифицированной пористой структурой, то есть наличием пор одинакового диаметра, и, в частности, вытекающей из этого селективности, которая позволяет получать в результате катализа ряд определенных продуктов [1]. Примером таких селективных катализаторов могут являться цеолиты семейства MFI, ярким представителем которого является ZSM-5 корпорации ExxonMobil.

Целью данной работы является изучение влияния добавок солей состава W-P-Co с различной концентрацией на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В нашем исследовании мы использовали цеолиты типа MFI (Mobil Five), синтезированные на основе органических темплатов методом кристаллизации. В частности, применялся цеолит H-ЦКЕ-СФ, полученный на основе смеси циклогексанола и циклогексанона в качестве матрицы (темплата). Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением P= 200 кгс/см<sup>3</sup>; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки d= 2 мм, и полученные гранулы катализатора взвешивались.

После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением W-Bi-Co (ГПС), в процессе чего соль ГПС различной массы (0,5 %, 1 % и 2 % по массе) растворялась в соляной кислоте, затем катализатор подвергался обработке данным раствором в течение 1-1,5 ч., высушивался в муфельной печи при 110 °С и 600 °С в течение 2 и 4 часов соответственно.

Эксперимент проводился на вертикальном проточном реакторе V<sub>вн</sub>= 30 см<sup>3</sup> с неподвижной фазой катализатора. Объем использовавшегося катализатора V<sub>кат</sub>= 6см<sup>3</sup>. Температурный диапазон реакции был 525 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья W= 240 ч<sup>-1</sup>, давление внутри реактора P= 1 АТМ.