

степени извлечения остается без изменений; в случае сульфогля степень извлечения катионов Mg(II) и Ca(II) увеличивается до 14,9 и 21,5 %, в случае катионита КУ-2-8 – до 98,4 и 96,2 % (рис. 16). Асфальтовые сульфокатиониты сопоставимы по сорбционной емкости с катионитом КУ-2-8, около 7,00 мг/г для катионов Mg(II), Ca(II) (рис. 26). Сорбционная емкость сульфогля значительно хуже и составляет 0,90-3,35 мг/г для катионов кальция и магния.

Таким образом, показано, что для смешанных растворов солей металлов Mg(II) и Ca(II), обуславливающих жесткость воды, асфальтовые сульфокатиониты характеризуются более высокой по сравнению с сульфоглем сорбционной емкостью по отношению к катионам металлов и сопоставимы по данному показателю с синтетическим катионитом КУ-2-8.

В результате проведенных исследований установлено, что при низких концентрациях катионов металлов (0,002 моль/л) в смешанных растворах их солей (суммарная концентрация катионов магния и кальция 0,004 моль/л) основным преимуществом асфальтовых сульфокатионитов является повышенная кинетическая сорбционная способность по отношению к катионам металлов – за 1 час контакта с адсорбентом реализуется более 90 % сорбционной емкости. При повышении концентрации катионов каждого металла до 0,01 моль/л (суммарная концентрация катионов магния и кальция 0,02 моль/л), сорбционная емкость по отношению к катионам металлов реализуется всего лишь на ~40 %, что является следствием насыщения ионогенных центров катионита связанными катионами металлов.

Таким образом, нами показано, что на основе асфальтовых тяжелых нефтей могут быть получены эффективные сульфокатиониты, характеризующиеся более высокой по сравнению с сульфоглем сорбционной емкостью по отношению к щелочноземельным металлам и сопоставимые по данному показателю с синтетическими ионообменными материалами. Практически неограниченные запасы сырья, простота технологии изготовления, удовлетворительные физико-химические свойства и дешевизна асфальтовых катионитов обуславливают перспективность их применения в различных системах очистки технологических и сточных вод.

#### Литература

1. Карелин В.А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 97 с.

### КОНВЕРСИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФИДАМИ НИКЕЛЯ И ХРОМА

Д.М. Чухлеб<sup>1</sup>, И.С. Хомяков<sup>2</sup>

Научный руководитель доцент Л.А. Богданкова<sup>1</sup>, профессор В.И.Ерофеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Актуальная проблема производства высокооктанового бензина, отвечающего современным мировым требованиям, из продуктов первичной переработки нефтяного и газоконденсатного сырья занимает одну из лидирующих позиций, поскольку тесно связана с необходимостью более рационального использования имеющихся в стране природных ресурсов и с дефицитом на рынке высококачественного и доступного по цене автомобильного топлива, а также с борьбой за улучшение экологии.

Получение высокооктанового бензина из низкооктанового сырья возможно путем его каталитической переработки с помощью вторичных процессов, к числу которых относятся изомеризация, каталитический реформинг и его разновидности, алкилирование и другие. В конечном итоге продуктами таких превращений являются высокооктановые изо- и ароматические углеводороды. Но все вышеперечисленные процессы не могут протекать без присутствия каталитических систем. Для осуществления этих процессов наиболее перспективными являются цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа MFI (ZSM-5), которые благодаря своей уникальной микропористой структуре и молекулярно-ситовым свойствам находят широкое применение во многих процессах нефте- и газопереработки, высокая активность и селективность которых связана с наличием активных центров различного типа [1]. Свойства активных центров существенным образом зависят от способа введения модифицирующей добавки в цеолит (включение в гель, ионный обмен, нанесение и т.д.) и методов предварительной обработки катализатора (термическая и механохимическая активация).

Целью данной работы является исследование процесса превращения прямогонных бензинов газового конденсата Мылдзинского месторождения Томской области в высокооктановые компоненты бензина на цеолитных катализаторах, модифицированных сульфидами никеля и хрома.

Синтез высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) проводили из щелочных алюмо-кремнегелей при 175-180 °С в течение 2-4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. После синтеза полученные порошки цеолитов промывали водой, сушили при 105-110 °С в течение 4-6 ч и прокаливали при 600 °С 6-8 ч [2]. По данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа синтезированные цеолиты соответствуют высококремнеземным цеолитам типа MFI (ZSM-5).

Модифицирование проводили путем механохимического смешения высококремнеземного цеолита с 1% наноразмерных порошков сульфидов металлов: Ni, Cr и тиошпинели NiCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в шаровой вибромельнице в

течение 12 ч. Сульфиды металлов были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), применение которого позволяет значительно уменьшить затраты на получение тугоплавких материалов. СВС процесс основан на использовании внутренней химической энергии системы, позволяет быстро достигнуть высоких температур и снизить энергетические затраты. Простота оборудования, *высокая технологическая производительность и высокая скорость синтеза при экологической чистоте процесса* указывают на целесообразность реализации на практике СВС метода.

Синтез сульфида никеля и сульфида хрома включал несколько подготовительных стадий. В качестве исходных веществ были использованы порошки металлов и кристаллической серы. Сера была взята с 5%-ным избытком, *вследствие ее возгонки при высокой температуре*. Взятый для синтеза *избыток серы оказывался достаточным* для предотвращения образования металлических фаз [3]. Для синтеза тиошпинели были использованы порошки: синтезированного сульфида никеля, металлического хрома и кристаллической серы, взятых *до соответствующего стехиометрического состава*  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ . Исходные вещества тщательно перемешивали в течение шести часов на шаровой мельнице. Полученную смесь таблетировали. Таблетки сжигали в режиме СВС в атмосфере воздуха, т.к. быстротечность процесса не позволяет продуктам синтеза активно взаимодействовать с окружающей средой.

Фазовый состав **продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа**. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре *D8-GADDS фирмы Bruker* (метод порошка,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Идентификацию фаз осуществляли с помощью данных о межплоскостных расстояниях в картотеке JCPDS-ICDD. Согласно данным РФА, в результате синтеза образуются высокотемпературный сульфид никеля  $\beta\text{-NiS}$  с гексагональной симметрией, сульфида хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  с тригональной ячейкой и *тиошпинель  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  с моноклинной ячейкой*.

По фракционному составу газовый конденсат Мыльджинского месторождения имеет следующие характеристики: начало кипения – 31 °С, 82 об. % конденсата выкипает при 200 °С и конец кипения - 297 °С, потери и остаток - 10 об. %. По групповому углеводородному составу прямогонная бензиновая фракция н.к. - 195 °С состоит из 35 % н-алканов, 40 % - изоалканов, 20 % - нафтенных и 4 % - ароматических. Октановое число прямогонной бензиновой фракции н.к. - 195 °С газового конденсата Мыльджинского месторождения составляет 65 пунктов по ИМ.

Исследования по превращению прямогонных бензиновых фракций газового конденсата Мыльджинского месторождения проводили на цеолитных катализаторах модифицированных сульфидами никеля и хрома на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350 - 425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом. Анализ газообразных углеводородов проводили на набивной колонке из нержавеющей стали (длина 3м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5 % NaOH на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (фракция 0,25-0,50 мм), жидких углеводородов – на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZB-1. Количественный анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1 с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов газохроматографическим методом составляет  $\pm 2,5$  %.

За меру каталитической активности катализатора принимается количество образовавшихся ароматических углеводородов. Исследования влияния температуры позволили установить, что с ростом температуры процесса с 350 до 425 °С и объемной скорости подачи ПБ 2 ч<sup>-1</sup> сохраняется тенденция уменьшения выхода высокооктановых бензинов из ПБ падает на всех катализаторах за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья. На чистом Н-ЦКЕ-Г выход катализата падает с 65,1 при 350 до 54,9 % при 425 °С. В первую очередь, повышается выход газообразных продуктов с 34,9 % при 350 °С до 45,1 % при 425 °С, в основном, парафинов  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , а выход ароматических  $\text{C}_6\text{-C}_9$  в жидких продуктах реакции увеличивается с 21,7 % до 26,7 %. Среди ароматических преобладают толуол и ксилолы, выход бензола и олефинов  $\text{C}_{5+}$  с ростом температуры процесса повышаются с 1,2 % и 0,9 % при 350 °С до 2,0 и 1,3 % при 425 °С, соответственно. Выход нафтеновых, н-, изо-парафиновых углеводородов  $\text{C}_{5+}$  с ростом температуры реакции снижается (таблица). Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны. Их суммарный выход достигает 90-95 %. С ростом температуры процесса с 350 до 425 °С выход пропана среди газообразных продуктов увеличивается с 56,9 до 59,3 %.

Из синтезированных катализаторов наибольшую каталитическую активность имеет катализатор 1%  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  / 99% Н-ЦКЕ-Г. Выход ароматических на этом катализаторе максимальный и составляет 26,4 и 49,1 % при 375 и 425 °С, соответственно. Выход катализата падает с 67,2 % при 375 °С до 44,1 % при 425 °С. На данном катализаторе уже при 375 °С получается жидкий катализат с ОЧ 95,3 пункта и выходом 67,2 %, а при 425 °С катализат с ОЧ 102,5 пункта и выходом 44,1 %. Таким образом, проведенные исследования по превращению прямогонных бензинов газового конденсата Мыльджинского месторождения на цеолитных катализаторах показали, что введение в цеолитный катализатор частиц сульфидов металлов позволяет значительно увеличить селективность образования высокооктановых бензинов по сравнению с не модифицированным цеолитсодержащим катализатором и позволяет получать высокооктановые бензины марок «Евро-4 и 5» на всех исследуемых катализаторах.

Таблица

Состав продуктов превращения прямогонного бензина газового конденсата на катализаторах

Наименование	Катализатор														
	Н-ЦКЕ-Г				1% NiS / 99% Н-ЦКЕ-Г				1% Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> / 99% Н-ЦКЕ-Г				1% NiCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> / 99% Н-ЦКЕ-Г		
Температура, С	350	375	400	425	350	375	400	425	350	375	400	425	350	375	400
Газовая фаза, мас. %	34,9	36,8	42,9	45,1	32,1	43,0	50,1	55,1	32,8	42,9	49,7	55,9	31,5	43,5	51,0
Жидкая фаза, мас. %	65,1	63,2	57,1	54,9	67,9	57,0	49,9	44,9	67,2	57,1	50,3	44,1	68,5	56,5	49,0
Состав газовой фазы, мас. %															
Метан	0,3	0,5	0,9	1,6	0,1	0,3	0,6	1,2	0,2	0,3	0,6	1,2	0,2	0,3	0,6
Этан	0,9	1,5	2,3	3,5	0,8	1,3	2,1	3,6	0,8	1,3	2,2	3,8	0,8	1,2	2,1
Этилен	0,3	0,6	0,9	1,3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,3	0,3	0,4	0,7	0,3	0,3	0,4
Пропан	56,9	57,6	58,5	59,3	52,4	57,0	61,6	66,1	52,5	57,2	62,2	66,4	52,8	56,9	62,2
Пропилен	0,8	1,5	2,0	2,7	0,6	0,6	0,9	1,1	0,7	0,7	0,9	1,2	0,7	0,7	0,9
Изо-бутан	21,1	19,6	18,2	16,0	24,6	22,4	19,3	15,4	24,5	22,2	18,9	14,9	24,4	22,5	19,1
Н-бутан	18,7	17,2	15,2	13,3	20,3	17,2	14,1	11,1	20,2	17,1	13,8	10,8	20,0	17,2	13,9
Изо-бутен	0,9	1,3	1,5	1,8	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	0,8	1,0	1,0	0,9	0,8	0,9
Состав жидкой фазы, мас. %															
Арены	21,7	23,4	26,7	26,7	23,4	34,3	38,8	48,1	26,4	34,4	43,6	49,1	25,2	34,6	42,3
бензол	1,2	1,5	2,0	2,0	1,1	2,3	3,4	4,8	1,2	2,1	3,2	4,9	1,1	2,6	3,5
Изопарафины	42,8	41,8	40,7	40,6	40,8	36,9	34,2	27,9	40,0	37,5	32,1	27,8	40,6	37,2	33,2
Нафтены	18,8	19,1	18,0	18,0	19,3	16,7	16,9	15,2	18,2	17,2	16,5	16,3	18,5	17,7	15,2
Парафины	15,6	14,5	13,3	13,4	15,3	10,8	9,0	7,5	14,3	9,8	6,8	5,8	14,6	9,5	8,4
Олефины	0,9	1,2	1,3	1,3	1,1	1,4	1,1	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	0,9
Октановое число (ИМ), пункты	92,3	94,7	96,6	95,5	94,7	100,6	99,1	102,3	95,3	96,3	99,1	102,5	94,6	99,1	99,5

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

## Литература

- Исаков Я.И., Миначев Х.М. Новые возможности использования цеолитных материалов в катализе // Нефтехимия. -1990. - Т.30. - №3. - С.291-325.
- Пат. 2313488 РФ, МКИ С 01 В 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения // Ерофеев В.И., Коваль Л.М. (РФ). - № 2006113868/15. Заявлено 24.04.2006. Опубл. 27.12.2007. Бюл. № 36. – 8 с.
- Чухлеб Д.М., Богданкова Л.А. Энергосберегающий метод получения сульфидов металлов // Сборник научных статей международной молодежной школы-семинара "Ломоносовские чтения на Алтае", Барнаул, 5-8 ноября, 2013 : в 6 ч. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2013. – Ч.1. – С. 351–357.