

3. S. M. Csicsery. Catalysis by shape selective zeolites - science and technology // Pure & Appl. Chem, 1986. - Vol. 58, No. 6. - pp. 841-856.
4. T. F. Degnan, Jr. Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis, 2000. - No. 13. - pp. 349-356.
5. Восмери́ков А.В., Ерофе́ев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физ. химии, 1995. - Т. 69. - № 5. - С. 787 – 790.
6. Ерофе́ев В.И., Восмери́ков А.В., Короби́цына Л.Л., Соловьёв А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 1990. - Т. 30. - № 4. - С. 496 – 500.
7. Ерофе́ев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В. Исследование кислотности и каталитических свойств Cu-ZSM-5 в процессе конверсии низших алканов // Журн. прикл. химии, 2000. - Т. 73. - № 12. - С. 1969 – 1974.
8. Пат. 2236289 Россия МПК В01J 29/46. Катализатор для конверсии алифатических углеводородов C₂-C₁₂, способ его получения и способ конверсии алифатических углеводородов C₂-C₁₂ в высокооктановый бензин и/или ароматические углеводороды. Ерофе́ев В.И., Горностаев В.В., Коваль Л.М., Тихонова Н.В. Заявлено 30.12.2002; Опубл. 20.09.2004. Бюл. № 26.
9. Пат. 2313486 Россия МПК C01B 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения. Ерофе́ев В.И., Коваль Л.М. Заявлено 12.04.2006; Опубл. 27.12.2007. Бюл. № 3627.
10. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M. et al. Effect of UF Activation on Acid and Catalytic Properties of Zeolite-containing Catalysts in Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines // Rus. J. of Applied Chem. - 2011. - V. 84. - N 10. - P. 1760 –1766.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА СО-BI-MO

В.В. Хасанов¹, В.В. Балалаев¹, Л.А. Егорова², В.И. Ерофеев^{1,2}

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев^{1,2}

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

²Национальный исследовательский Томский государственный 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 экономики 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 в 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 Со-Bi-Mo 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). В качестве модификатора использовалась комплексная соль кобальта, висмута и молибдена, общая формула которой $[Co(H_3BiMo_{12}O_{40}) \cdot 13H_2O] \cdot 12H_2O$. Для простоты используется обозначение составных металлов в виде Со-Bi-Mo. Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением $P = 200 \text{ кгс/см}^2$; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки $d = 2 \text{ мм}$, и полученные гранулы катализатора взвешивались. После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением Со-Bi-Mo (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 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 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 %. 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. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения на водяном холодильнике. Газовая смесь определялась количественно на газовом хроматографе, затем уходила в

атмосферу. Образовавшаяся жидкость взвешивалась, затем происходило определение пробы на газовом хроматографе.

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 ($100\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,5\text{ мкм}$), 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 (Co-Bi-Mo), $W=240\text{ ч}^{-1}$

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ											
Добавка	чистый			0,5 % ГПС			1 % ГПС			2 % ГПС		
Температура, °C	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Σ Конверсия, %	78,9	82,9	85,3	85,6	87,2	85,7	84,9	86,0	83,9	81,9	83,2	81,9
Газовая фаза (норм. %)												
Метан	30,0	33,7	35,6	30,2	28,9	23,6	29,4	27,1	21,6	25,8	24,1	19,6
Этан	21,7	21,2	19,7	14,1	11,6	8,4	13,8	11,0	7,7	12,6	11,1	7,7
Этилен	3,7	5,7	8,1	5,8	8,3	11,8	5,9	8,4	11,8	6,2	8,6	11,7
Пропан	37,6	32,1	28,1	26,9	24,9	28,3	28,7	27,2	31,5	32,8	31,4	34,8
Пропилен	3,1	4,1	5,1	5,3	6,6	8,5	5,5	6,8	8,6	5,9	7,2	9,1
Изобутан	1,2	0,8	0,5	0,9	0,7	0,8	1,0	0,8	1,0	1,2	1,0	1,3
Бутан	1,4	1,0	0,7	0,7	0,5	0,4	0,7	0,5	0,5	0,9	0,6	0,6
Жидкая фаза (норм. %)												
Бензол	13,5	14,5	16,4	11,8	12,5	12,5	11,2	12,2	11,9	10,0	10,8	10,4
Толуол	36,9	37,6	39,8	37,4	39,2	38,8	38,1	39,7	39,1	37,1	38,9	37,4
Этилбензол	2,4	2,2	2,3	2,5	2,4	2,3	2,5	2,4	2,4	2,6	2,5	2,4
m-Ксилол	11,3	10,8	10,5	12,8	12,4	11,7	13,5	12,7	11,9	14,1	13,5	12,3
p-Ксилол	5,1	4,8	4,7	5,8	5,8	5,5	6,1	5,8	5,5	6,3	6,2	6,0
o-Ксилол	5,3	5,1	5,0	5,9	5,8	5,5	6,2	5,9	5,6	6,4	6,2	5,8
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,4	1,3	1,2	1,5	1,3	1,2	1,6	1,5	1,3
Нафталин	8,5	7,8	7,7	6,9	6,4	6,2	6,3	6,1	6,0	6,3	6,2	6,2
β-метилнафталин	5,4	4,7	4,2	4,9	4,4	4,7	4,3	4,1	4,7	4,6	4,2	5,1
α-метилнафталин	2,1	1,9	1,7	1,8	1,7	1,8	1,6	1,5	1,7	1,7	1,6	1,9
Итого												
m газовой фазы, мас. %	54,0	51,7	50,9	52,2	50,3	47,9	51,4	50,4	50,4	53,6	52,5	51,2
m жидкой фазы, мас. %	46,0	48,3	49,1	47,8	49,7	52,1	48,6	49,6	49,6	46,4	47,5	48,8
m фракции бензол-толуол-ксилолы, мас. %	33,2	35,2	37,5	35,2	37,6	38,6	36,5	37,8	36,7	34,3	35,9	35,1

Как можно видеть из приведенных данных, степень конверсии попутного нефтяного газа повышается с увеличением температуры для всех образцов в диапазоне температур 525-575 °C. Это в основном происходит в результате увеличения выхода непредельных углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ в газовой фазе и аренов с одним ароматическим кольцом (бензол, толуол, ксилолы) в жидкой фазе. Затем при 600 °C у модифицированных образцов наблюдалось понижение степени конверсии, что сопровождается снижением выхода БТК-фракции в жидких продуктах и повышением содержания пропана в газообразных продуктах. Это можно объяснить снижением активности модифицированных катализаторов в результате блокировки активных кислотных центров. В диапазоне 525-575 °C степень конверсии на модифицированных образцах выше, чем на чистом цеолите. При 600 °C наблюдается резкое снижение степени конверсии на катализаторах с добавками ГПС по

сравнению с чистыми катализаторами. В результате можно отметить, что использование модификатора увеличивает степень конверсии в диапазоне до 600 °C

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 при 600 °C в результате снижения каталитической активности цеолита. Выход метана для чистого цеолита с ростом температуры увеличивается. У всех модифицированных ГПС образцов содержание метана уменьшается при увеличении температуры. При увеличении содержания ГПС выход предельных углеводородов C₁-C₄ понижается, а выход олефинов 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 выход олефинов больше по сравнению с чистым образцом и увеличивается с ростом степени модификации. Следует отметить более высокую селективность по алканам C₁-C₄ у чистого образца. Модифицированные образцы обладают высокой селективностью по отношению к непредельным углеводородам (этилен, пропилен), причем селективность возрастает с увеличением содержания ГПС.

В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 575 °C происходит увеличение содержания бензола и толуола, а также уменьшение содержания всех остальных компонентов для всех образцов. При 600 °C наблюдается небольшое понижение выхода бензола и толуола для модифицированных образцов катализаторов в отличие от чистого образца. Можно отметить более высокую селективность чистого цеолита по бензолу и нафталинам, 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 становится максимальным (52,1 мас. %) среди всех образцов при температуре 600 °C. Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным (38,6 мас. %) для образца с 0,5 % содержанием ГПС при 600 °C. Увеличение выхода БТК-фракции наблюдается для образцов с 0,5 и 1 % ГПС, в то время, как образец с 2 % ГПС показывает высокую активность только для диапазона температур 525-550 °C по сравнению с чистым катализатором, затем происходит заметное снижение активности.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением гетерополисоединения Co-Bi-Mo показало, что модифицированные образцы обладают большей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что дает возможность более полной переработки сырья. 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. Также применение модифицированных катализаторов позволило увеличить выход жидких продуктов и БТК-фракции в частности до 2-3 %. В процессе исследования было выявлено, что образец с 0,5 % ГПС обладает наиболее подходящими свойствами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции при температуре 600 °C. В результате можно сказать, что использование добавок гетерополисоединений Co-Bi-Mo может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода ароматических соединений в процессе конверсии.

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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА

П.А. Хахулин, Г.С. Боженкова, Е.А. Уваров, Д.А. Русаков

Научный руководитель старший научный сотрудник Д.А. Русаков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Реакции метатезисной полимеризации под действием рутениевых катализаторов Граббса в настоящее время получают все более широкое применение в области химии высокомолекулярных соединений. Данный вид полимеризации позволяет раскрывать циклические соединения по двойным связям, образуя линейные или шитые полимеры [1–3].

В синтезе полимеров наиболее привлекательным является подход, основанный на реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring Opening Metathesis Polymerization), позволяющий получать высокомолекулярные соединения со специфическими структурой и свойствами. В этом случае при протекании ROMP-полимеризации происходит сохранение двойных связей в образовавшемся полимере. Процессы метатезисной полимеризации дициклопентадиена, циклооктена, норборнена и получение сополимеров на их основе уже реализованы в промышленном масштабе [4].