

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК
СУЛЬФИДА ЦИНКА****¹Фам Чыонг Фук, В. В. Хасанов¹, Л. А. Богданкова²**

Научный руководитель, профессор В. И. Ерофеев

¹*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*²*Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия*

В современной нефтегазохимической промышленности одной из главных актуальных проблем является утилизация и химическая переработка попутных нефтяных газов. Одним из наиболее перспективных методов переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) является процесс конверсии на цеолитных катализаторах [1-9].

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

В настоящей работе высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 получали из щелочных алюмокремнегелей при 175 °С в течение 2-4 суток, с использованием спиртовой фракции (побочного продукта синтеза капролактама) в качестве структурообразующей добавки. В качестве модификатора использовался сульфид цинка. Эксперименты проводили в проточном реакторе $V_{\text{вн}} = 30 \text{ см}^3$ с неподвижной фазой катализатора, объем катализатора 6 см^3 . Температурный диапазон реакции 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 – 1, 3 и 5 %. 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 в водяном холодильнике и сепараторе. Качественный и количественный анализы продуктов реакции 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 исследований представлены в таблице.

Степень конверсии алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$ ПНГ повышается с увеличением температуры для всех образцов в диапазоне температур 525-600 °С. 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. Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов в газообразных продуктах реакции с ростом температуры, что объясняется реакциями дегидрирования и крекинга алканов при повышении температуры. В жидких продуктах в диапазоне температур 525 – 600 °С наблюдается увеличение содержания бензола для всех образцов, причем для модифицированных образцов выход бензола тем выше, чем выше степень его модификации. Содержание толуола с увеличением температуры растет только для чистого образца; для модифицированных образцов выход толуола увеличивается только в диапазоне 525 – 550 °С, при дальнейшем увеличении температуры содержание толуола сокращается в диапазоне 550 – 600 °С для всех модифицированных образцов. У модифицированных катализаторов выход нафталина и его гомологов с ростом температуры заметно увеличивается. В результате анализа полученных данных можно заключить, что модифицированные образцы обладают большей селективностью по бензолу и нафталинам, при высоких температурах по сравнению с чистым катализатором. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 3 % ZnS выход жидкой фазы становится максимальным (60,6 масс. %) среди всех образцов при температуре 600 °С. Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным (40,7 масс. %) для образца с 3 % содержанием ZnS при 600 °С.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением сульфида цинка показало, что модифицированные образцы обладают меньшей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что может позволить увеличить срок работы катализатора до регенерации. Также модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по бензолу и нафталину по сравнению с чистым цеолитом. Применение модифицированных катализаторов позволило увеличить выход жидких продуктов на 15-17 %. В процессе исследования было выявлено, что образец с 3 % ZnS обладает наиболее селективными свойствами, т.к. происходит максимальное увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции при температуре 600 °С. В результате можно сказать, что использование добавок сульфида цинка может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов, и к увеличению выхода ароматических соединений в процессе конверсии.

Таблица
Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии природного газа на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ с добавлением различного количества модификатора ZnS, W=240ч⁻¹

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ											
	чистый			1 % ZnS			3 % ZnS			5 % ZnS		
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	76,6	85,5	87,6	77,3	82,1	87,0	73,3	81,8	89,9
Газовая фаза (норм. %)												
Метан	34,4	38,5	40,9	34,6	44,0	44,8	33,8	36,9	36,9	24,2	27,2	31,8
Этан	24,1	23,5	22,0	17,0	17,0	16,1	14,4	16,4	21,9	15,0	24,7	34,6
Этилен	3,7	5,6	7,9	2,4	4,0	5,7	3,3	3,9	4,4	3,4	3,2	3,5
Пропан	31,6	25,9	22,4	41,4	31,8	30,4	45,0	39,4	32,6	53,8	40,9	25,3
Пропилен	2,9	3,8	4,7	1,8	2,1	2,4	1,9	2,3	3,5	2,0	3,0	4,2
Изобутан	1,0	0,71	0,34	0,77	0,23	0,12	0,29	0,17	0,11	0,28	0,17	0,09
Бутан	1,4	0,99	0,63	1,4	0,53	0,35	0,94	0,54	0,34	0,95	0,46	0,24
Жидкая фаза (норм. %)												
Бензол	13,5	14,5	16,4	15,8	20,6	23,9	18,3	20,9	23,7	18,7	21,8	23,5
Толуол	36,9	37,6	39,8	39,6	40,8	38,0	41,4	40,0	39,8	41,0	40,9	39,0
Этилбензол	2,4	2,2	2,3	2,5	2,3	2,0	2,4	1,9	1,2	2,1	1,3	0,79
m-Ксилол	11,3	10,8	10,5	11,7	9,7	7,3	10,5	8,5	7,3	10,4	8,6	7,3
p-Ксилол	5,1	4,8	4,7	5,1	4,3	3,3	4,7	4,1	3,3	4,6	3,8	3,3
o-Ксилол	5,3	5,1	5,0	5,4	4,5	3,5	5,0	4,3	3,5	4,9	4,1	3,6
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,3	0,96	0,68	1,1	0,73	0,43	0,96	0,52	0,27
Нафталин	8,5	7,8	7,7	5,6	6,2	8,0	6,1	8,2	8,7	6,1	7,9	10,2
β-метилнафталин	5,4	4,7	4,2	3,9	3,5	5,6	3,4	4,1	4,2	3,6	3,9	4,7
α-метилнафталин	2,1	1,9	1,7	1,6	1,5	2,0	1,5	1,8	1,8	1,6	1,7	1,9
m газовой фазы, масс. %	53,8	51,2	48,6	54,7	44,8	40,2	49,5	44,9	39,4	48,8	43,9	39,5
m жидкой фазы, масс. %	46,1	48,8	51,4	45,3	55,2	59,8	50,5	55,1	60,6	51,2	56,1	60,5
m фракции бензол-толуол-ксилолы, масс. %	33,2	35,5	39,3	35,2	44,1	45,4	40,3	42,9	47,0	40,8	44,4	46,4

Литература

1. Восмери́ков А.В., Ерофе́ев В.И. Исследование каталитической активности Ga – содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов. // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – Вып. 7. – С. 1152 – 1156.
2. Ерофе́ев В.И., Восмери́ков А.В., Кори́бицына Л.Л., Соловьёв А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496 – 500.
3. Erofeev V.I., Trofimova A.S., Koval L.M., Ryabov Yu.V. Acidity and catalytic properties of Cu-ZSM-5 in conversion of lower alkanes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
4. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.
5. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середя Н.И., Польшгалов Ю.И., Ерофе́ев В.И., Коровин С.Д., Ерофе́ев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
6. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
7. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Effect of high-temperature steam treatment on acidic and catalytic properties of Catalysts for Aromatization of lower Alkanes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – P. 537 – 540.
8. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.
9. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. Synthesis of lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified with Alkali Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.

10. Трофимова А.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C₃-C₄ на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

К. О. Фефелова¹, В. В. Платонов²

Научный руководитель, профессор Е. Н. Ивашкина

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

²ООО «КИНЕФ» г. Кириши, Россия

Процесс получения олефинов нормального строения из высших парафинов, в настоящее время, остается актуальным. Олефины являются сырьем для получения линейных алкилбензолов (ЛАБ), которые применяются в производстве синтетических моющих средств (СМС).

Показатели производительности процесса, в основном, определяются технологическим режимом и составом перерабатываемого сырья, а также активностью катализатора. Однако аппаратное оформление процесса также оказывает значительное влияние на выбор оптимального режима. Для оптимизации работы большинства функционирующих производств требуется реконструкция с полной или частичной заменой устаревшего оборудования или же реконструкция технологической схемы в целом.

Установка по производству олефинов ООО «КИНЕФ» (рис.1) находится в постоянной эксплуатации с 1996 года. В течение некоторого времени после пуска установки специалистами предприятия было установлено, что кожухотрубчатый теплообменник комбинированного сырья E-301 не осуществляет расчетный теплообмен, и поэтому печь подогрева сырья процесса дегидрирования F-301 работает со значительно увеличенной тепловой нагрузкой, что приводит к превышению максимально допустимой температуры труб печи.

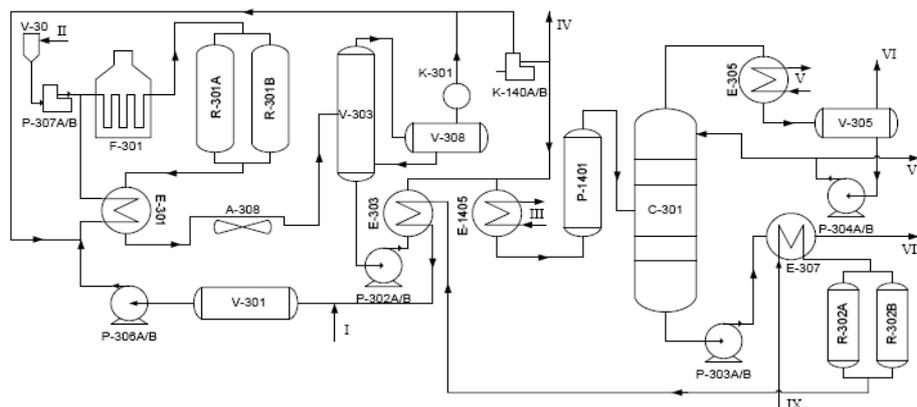


Рис.1 – Технологическая схема производства олефинов

В качестве решения проблемы была предложена реконструкция существующего кожухотрубчатого аппарата, либо замена существующего кожухотрубчатого теплообменника на аналогичный по характеристикам пластинчатый теплообменник, с целью повышения эффективности теплообмена [1].

В связи, с предстоящей заменой теплообменника E-301 на теплообменник пластинчатого типа «Пакинок», имеющего общий перепад давления 30 кПа (перепад давления существующего теплообменника 90 кПа), давление в реакторе будет понижено. В связи с этим, возникла необходимость в установлении влияния понижения давления на показатели процесса дегидрирования (на выход целевых и побочных продуктов, концентрацию кокса на поверхности катализатора с учетом изменяющегося состава перерабатываемого сырья). При снижении давления наблюдается увеличение целевого продукта – олефинов, но наряду с этим происходит рост скорости дезактивации катализатора. Поэтому необходимо оптимизировать расход деминерализованной воды, компенсирующий увеличение скорости дезактивации катализатора высокомолекулярными полициклическими ароматическими структурами – коксом.

В качестве основного метода исследования, в данной работе использовалось компьютерное моделирование, как один из эффективных способов с точки зрения экономии времени и материальных затрат. Для анализа влияния технологических условий процесса был рассмотрен последний цикл работы катализатора (с 19.04.2014 по 26.07.2015 года). На начало цикла катализатор работал при мольном соотношении водород/сырье 7:1, а с 18.11.2014 года мольное отношение было понижено до 6:1.

На модели для различного по составу сырья и различного мольного соотношения были получены данные об увеличении концентрации целевого продукта и содержания кокса на катализаторе, при снижении давления. Результаты расчета на модели представлены в таблице 1.