

Литература

1. Kai Xiong. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized catalyst // Fuel. – 2015. – № 142 – P.65
2. Сафин, З.И. Комплексная оценка нефтеперерабатывающих заводов и заводов по переработке тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник Казан. технол. ун-та.–2011.–№9.–С. 188–191
3. Кривцов Е.Б. Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 37 – 42.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ВОЛЬФРАМОВИСМУТИТА КОБАЛЬТА И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАУГЛЕРОЖЕННОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ

Н.Д. Власова¹, Е.Ю. Матвеева, В.И. Ильков¹,

Научные руководители: доцент Егорова Л.А.¹, профессор Ерофеев В.И.³

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

²ООО «Центр сервисных технологий», г. Томск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Каталитические технологии уверенно входят в процессы целенаправленной комплексной переработки углеводородного сырья. Давно зарекомендовавшие себя в этой области цеолиты [1] в настоящее время являются основой создания функциональных, селективных катализаторов, получаемых введением различных оксидных добавок [2]. Использование при модифицировании в качестве прекурсоров объемных гетерополиосоединений (ГПС) позволяет не только закрепить, но и распределить на поверхности цеолита дополнительные активные каталитические центры. При этом большую эффективность проявляют цеолитные катализаторы, модифицированные малым количеством оксида [3].

В данной работе в качестве модификатора высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 использовали ГПС W-Bi-

Co. Получали модификатор осаждением кобальтовой соли из водных солянокислых растворов [4]. Для определения состава и структуры полученных гетерополиосоединений был проведен качественный химический анализ, использованы методы термического (синхронный термоанализатор STA 449), рентгенофазового (Rigaku Miniflex 600) анализа, ИК-спектроскопия (SPECORD), растровая электронная микроскопия (Hitachi TM 3000). Качественный анализ синтезированных соединений показал, что в их состав входят ионы Co^{2+} , Bi^{3+} , W^{6+} . Полученные соединения кристаллизованы, имеют кубическую решетку. Рассчитанный по результатам рентгенофазового анализа параметр ячейки составил $a = 3,98 \text{ \AA}$.

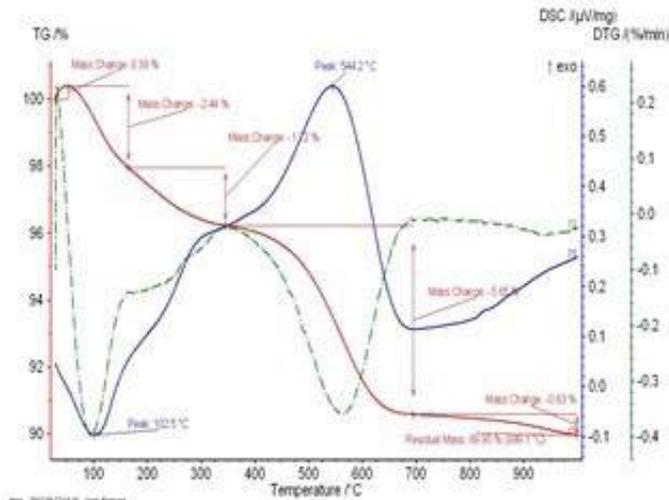


Рис. 1. Кривые термического анализа отработанного катализатора на основе цеолита, содержащего 3 % мас. ГПС W-Bi-Co

Согласно литературным данным [4] в водных средах при смешении растворов исходных реагентов возможно образование нескольких форм гетерополианиона, и при осаждении возможно образование соединений с различным соотношением элементов, образующих гетерополианион. Схему химических превращений, лежащих в основе синтеза модифицирующих добавок на основе гетерополиосоединений висмута, вольфрама и кобальта, можно представить следующим образом:



Для идентификации состава полученных соединений был проведен спектральный анализ. Анализ колебательных спектров свидетельствует о том, что в структуру полученных соединений входит вода, содержание которой по результатам термического анализа составляет 7-8 % мас. В работах [5-7] показано, что при образовании ГПС со структурой Кеггина на ИК-спектрах образцов наблюдается характерное плечо в области частот 500-700 cm^{-1} . Этот факт был использован для косвенного доказательства образования в условиях проведенного синтеза соли со структурой Кеггина - $Co^{2+}H_3[BiW_{12}O_{40}]$.

Полученные соли были использованы в качестве модификаторов высококремнеземных цеолитов ZSM-5. Количество вводимого модификатора составляло 1 и 3 % мас. ГПС W-Bi-Co. Модифицированные цеолиты

исследовали в качестве катализаторов превращении прямогонных бензинов в высокооктановые бензины. Эксперименты проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора при температуре 350 - 425 °С, атмосферном давлении со скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹. Обработку катализатора УФ – облучением проводили на специальной эксимерной лампе.

Зауглероженность отработанных катализаторов оценивали по результатам термического анализа, выполненного на синхронном термоанализаторе в атмосфере воздуха, со скоростью нагрева 10 град/мин. Термический анализ отработанных цеолитов, модифицированных гетерополисоєдинениями W-Vi-Co, показал, что в атмосфере воздуха процесс окислительной деструкции условно можно разделить на 4 температурные зоны. В низко температурной области с температурой максимальной скорости процесса близкой к 100 °С (Рис. 1,) наблюдается потеря сорбированной воды.

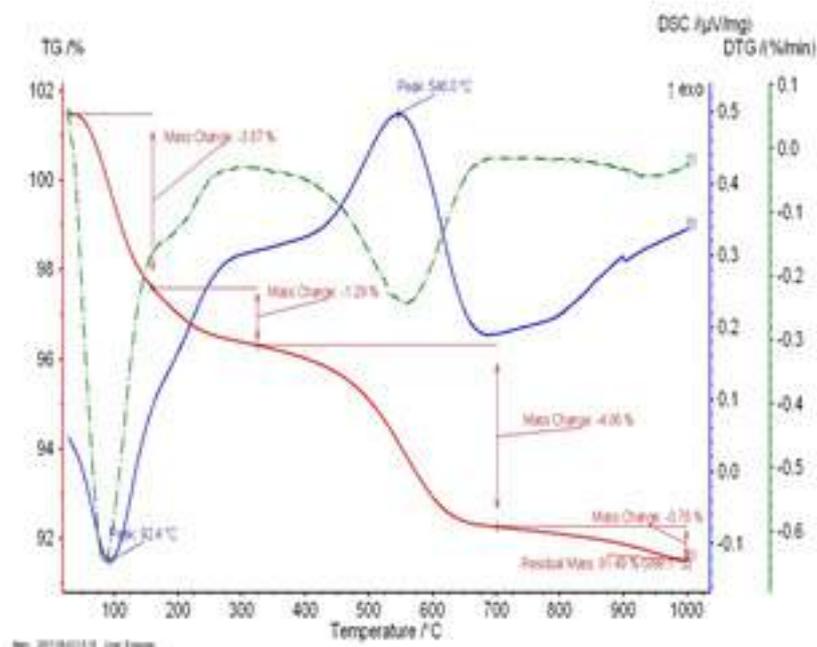


Рис. 2. Кривые термического анализа отработанного катализатора на основе цеолита, содержащего 3 % мас. ГПС W-Bi-Co и обработанного УФ-излучением

Для всех исследованных образцов массовая доля воды составляет 2-3 мас.% и практически не зависит от количества введенного в цеолит гетерополисоєдинения и условия обработки (Табл. 1).

Ход кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривых) свидетельствует о том, что с повышением температуры начинаются процессы окислительной деструкции с выделением тепла. Уменьшение массы и наблюдаемый экзотермический эффект в интервале температур 200 -500 °С дают основания предполагать начало процессов окисления углеродной компоненты в отработанных цеолитах. Очевидно выгорает поверхностный углерод, масса его незначительна (табл.1).

Таблица 1.

Температурные интервалы изменения массы образцов отработанных модифицированных катализаторов

| № | Модификатор W-Bi-Co, % масс. | Дополнительные условия | Изменение массы, % | | | |
|---|------------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | | $\Delta T=25-200^{\circ}C$ | $\Delta T=200-500^{\circ}C$ | $\Delta T=500-700^{\circ}C$ | $\Delta T=700-1000^{\circ}C$ |
| 1 | 3 | ГПС | 2,60 | 2,63 | 4,21 | 0,62 |
| 2 | 3 | ГПС + УФО | 3,97 | 1,85 | 2,81 | 0,78 |
| 3 | 1 | ГПС + СФ | 2,14 | 0,97 | 4,31 | 0,65 |
| 4 | 1 | ГПС | 3,34 | 3,23 | 4,41 | 0,91 |

В области температур 500 – 700 °С значительно увеличивается количество выделяемого тепла и потеря массы составляет 4,21 - 4,41 % мас. Форма ДСК-кривых типична для всех отработанных образцов катализатора. В этом температурном диапазоне, очевидно, выгорают коксовые отложения, находящиеся в устьях и порах катализатора. Сопоставительный анализ термогравиметрических кривых свидетельствует о том, что образец катализатора, полученного введением в цеолит 3 % мас. ГПС W-Bi-Co.и прошедшего УФ-обработку отличается и количеством выгораемой углеродной компоненты. Влияние УФ – обработки модифицированных катализаторов проявляется в уменьшении закоксованности до 2,81 % мас. Обнаруженное влияние связано с электронными переходами, характерными для соединений вольфрама [8], энергетика которых находится в этом диапазоне

частот. В высокотемпературной области наблюдаемое уменьшение массы для всех образцов имеет общий характер и обусловлено поведением цеолита.

Литература

1. Пармон Н.В., Носков А.С. Каталитические методы подготовки и переработки попутных нефтяных газов // Российский химический журнал – М., 2010. – Т.54. - №5. – С. 40-45.
2. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов на модифицированных цеолитах ZSM – 5. // Теоретические основы химической технологии.-М., 2014. – Т.48. - №1. – С.1-7.
3. Erofeev V., Reschetilowski V., Tatarkina A., Khomajakov I., Egorova L., Volgina T. Conversion of straight-run gas-condensate benzenes into high-octane gasolines based on modified ZMS-5 zeolites // IOP Conferens Series: Earth and Environmental Science 21 (2014) 012029
4. Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцева Г.М. и др. // Журнал СФУ. Серия: Химия.- 2012. - №1. – С.73-85.
5. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. Изучение состава и физико-химических свойств молибдофосфатов кобальта.// Журнал прикладной химии – 2003. – Т.76.- Вып.6. – С. 892-895.
6. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ./ Под ред. Ю.А. Пентина.- М.: Мир, 1991.- 536 с.
7. Бамыева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений.Л.:ЛГУ,1983.117с.
8. Boskovic C., Sedek M., Brownlee R. et al.//J.Chem.Soc. Dalton Trans. – 2001 – P. 187.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА НА ЕГО КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А.А. ВОСМЕРИКОВ¹, Л.Н. ВОСМЕРИКОВА²

*Научный руководитель: старший научный сотрудник ИХН СО РАН Л.Н. Восмерикова
¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
 г. Томск, Россия*

*²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
 Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия*

Природный и попутный нефтяной газы, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), отходящие нефтезаводские газы могут быть конвертированы в жидкие продукты с использованием цеолитов семейства пентасил, обладающих уникальными молекулярно-ситовыми, адсорбционными и кислотными свойствами [2, 4-5]. Использование водородной формы пентасила позволяет получать до 30 % ароматических углеводородов. Повысить селективность образования ароматических углеводородов можно путем химического и термического модифицирования цеолита. Химическое модифицирование предусматривает введение в цеолит ионов металлов, а термическое – высокотемпературную обработку (ВТО) декатионированных и металлосодержащих пентасилов воздухом, водородом или водяным паром [1, 6]. В результате воздействия на катализатор высокой температуры за счет дегидроксилирования его поверхности происходит разрушение части кислотных центров, приводящее к изменению соотношения активных центров различных типов и, в конечном итоге, к изменению селективности превращения легких алканов по различным направлениям. В данной работе приводятся результаты исследований влияния предварительной высокотемпературной обработки галлийсодержащего цеолита на его кислотные и каталитические свойства в процессе ароматизации пропана.

Синтез галлийсодержащего цеолита с силикатным модулем $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3)=40$ осуществляли гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть Al замещалась на Ga. Источником ионов Al^{3+} и Ga^{3+} служили водные растворы соответствующих азотнокислых солей, в качестве структурообразующей добавки использовали гексаметилендиамин, а жидкое стекло служило источником кремния. Содержание оксида галлия в цеолите составляло 1,85 % мас, а оксида алюминия 3,01 % мас. Для изучения влияния температуры прокаливании образец катализатора обрабатывали воздухом при 550-800 °С в течение 6 ч.

Превращение пропана в ароматические углеводороды изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 3,0 см³ при атмосферном давлении, температуре реакции 450-600 °С и объемной скорости подачи сырья 500 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

Тестирование кислотных свойств катализаторов проводили методом программированной термодесорбции с использованием в качестве зонда молекулы аммиака [3]. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Результаты исследований кислотных свойств образца Ga-AC, обработанного воздухом при разной температуре, представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, высокотемпературная обработка до 600 °С практически не изменяет кислотные характеристики цеолита. Дальнейшее увеличение температуры прокаливании до 800 °С приводит к значительному снижению концентрации сильных кислотных центров и к