

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПС Mo-Bi-Co, В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ  
БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ****Н.Д. Власова<sup>1</sup>, С.Н. Джалилова<sup>2</sup>, Л.А. Егорова<sup>1</sup>, В.И. Ерофеев<sup>2</sup>**

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

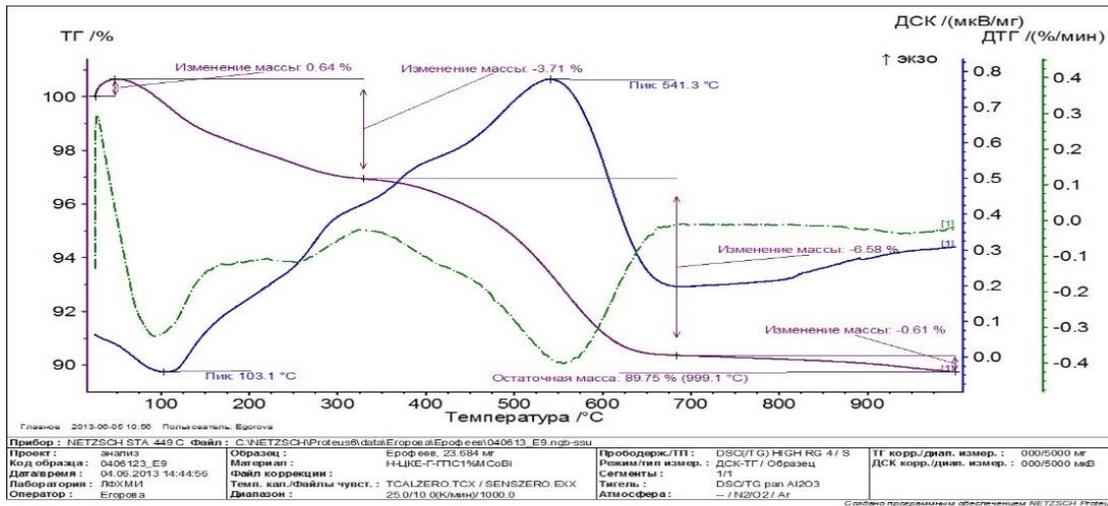
<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия*<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, Россия*

В настоящее время цеолитсодержащие катализаторы на основе микропористых высококремнеземных цеолитов находят широкое применение во многих процессах нефтепереработки [1-5]. В связи с этим, наиболее перспективными для производства высокооктановых бензинов могут быть модифицированные цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [6-15]. В настоящей работе представлены результаты термических исследований отработанных цеолитных катализаторов 1–3 % ГПС (Mo-Bi-Co)/H-ЦКЕ-Г в процессе превращения прямогонных бензинов (ПБ). Синтез высококремнеземных цеолитов (H-ЦКЕ-Г) проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175–180 °С в течение 2-4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. Модифицирование проводили методом пропитки высококремнистого цеолита H-ЦКЕ-Г солянокислым раствором солей гетерополисоединений (ГПС) системы (Mo-Bi-Co) в количестве 1-3 мас. % [6-7]. Физико-химические свойства синтезированных и отработанных катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Согласно экспериментальным данным полученный цеолитный катализатор соответствует типу MFI (ZSM-5). Исследования по превращению ПБ проводили 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 ПБ проводили газохроматографическим методом [13-14]. В жидких продуктах превращения ПБ преобладают арены C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> (в основном толуол и ксилолы, содержание бензола 1-2 %). С ростом концентрации ГПС в цеолитном катализаторе от 1 до 3 % в жидких продуктах процесса превращения ПБ снижается суммарный выход ароматических углеводородов и октановое число. Наиболее оптимальной концентрацией является 1 % ГПС в цеолитном катализаторе, на котором выход аренов при 425 °С составляет 32,23 %, а октановое число равно 93,14 пунктов по исследовательскому методу. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны. Количественную характеристику закоксовывания отработанных цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС (Mo-Bi-Co), проводили по результатам термического анализа. Анализ образцов осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин. Для оценки влияния концентрации модифицирующей добавки на закоксовывание катализаторов термический анализ проводили на четырех образцах: 1-3 % ГПС (W-Bi-Co)/99-97 % H-ЦКЕ-Г. Ход ДСК-кривых свидетельствует о том, что с повышением температуры начинаются процессы с выделением тепла. На термограммах в области 50-150 °С наблюдаются эндоэффекты, обусловленные удалением адсорбированных паров воды и углеводородов с катализатора. В области 250-650 °С наблюдаются широкие

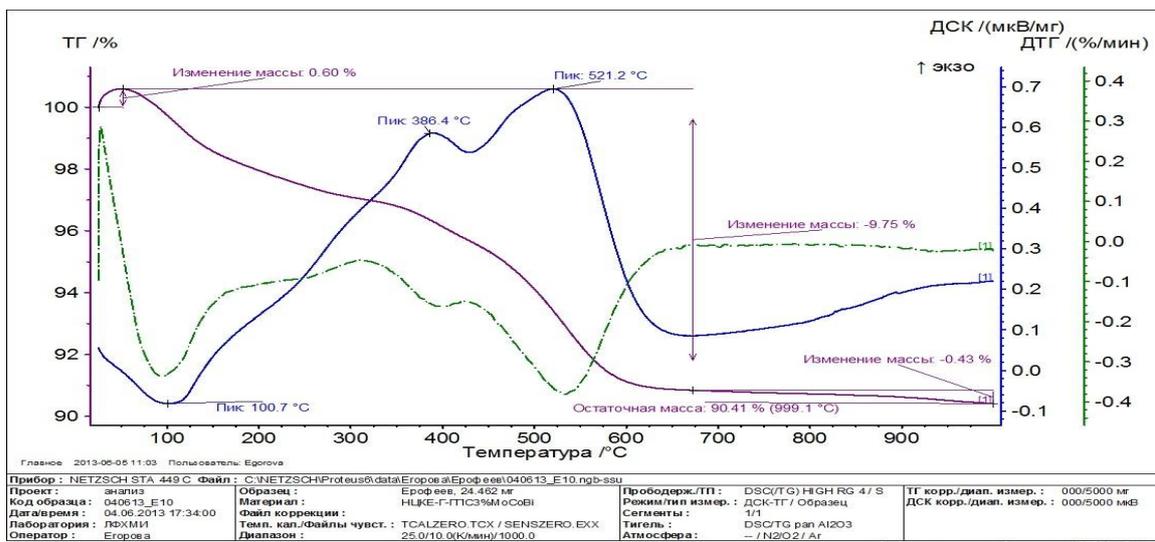
## СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

экзоэффекты, соответствующие выгоранию различных форм коксовых отложений с поверхности отработанного цеолитного катализатора, модифицированного 1-3 % ГПС, масса коксовых отложений составляет 6-9 %.

В области 200-400 °С, по-видимому, выгорает преимущественно поверхностный, так называемый «аморфный» рыхлый кокс, масса его примерно 2-3 % (рис. 1-2). В области температур 400 – 700 °С, по-видимому, выгорает более «плотный» кокс или коксовые отложения, находящиеся в устьях или широких порах цеолита, масса его составляет 4,21 - 4,41 % мас.



**Рис. 1** Термогравиметрические кривые отработанного образца 1 % ГПС (Мо-Vi-Co)/ 99 % Н-ЦКЕ-Г в процессе превращения прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты бензина.



**Рис. 2** Термогравиметрические кривые отработанного образца 3 % ГПС (Мо-Vi-Co)/ 97 % Н-ЦКЕ-Г, в процессе превращения прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты бензина.

В области температур 300–700°С происходит выгорание кокса, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов, сопровождающееся экзотермическим

эффектом на ДСК-кривой (рис.2). Таким образом, с помощью термогравиметрического анализа исследованы закоксованные цеолитные катализаторы H-ЦКЕ-Г, модифицированные 1-3 % ГПС (Mo-Vi-Co). Показано, что коксовые отложения с закоксованных катализаторов выгорают в двух областях температур: в области 200-400 °С и 400-650 °С.

Литература

1. Восмериков А.В. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах / А.В. Восмериков, Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, Н.В. Антонова, А.И. Вагин, В.И. Ерофеев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 1997. – № 2. – С. 16-19.
2. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Межд. симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения акад. В.А. Обручева и 130-летию акад. М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. С. 44 – 47.
3. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков, Г.С. Боженкова, Е.В. Ерофеева, В.И. Снегирев // Газовая промышленность. – 2013. – № 12 (699). – С. 90-93.
4. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисиодинениями Мо // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1-8. – С. 1364-1368
5. Медведев Ю.В. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе / Ю.В. Медведев, В.Г. Иванов, Н.И. Серeda, Ю.И. Польшгалов, В.И. Ерофеев, С.Д. Коровин, М.В. Ерофеев, Э.А. Соснин, А.И. Суслов, В.Ф. Тарасенко, В.А. Истомин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
6. Патент РФ № 2006112169/15, 12.04.2006. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения // Патент России № 2313486. Оpubл.: 27.12.2007.
7. Патент РФ № 2012130514/04, 17.07.2012. Ерофеев В.И., Егорова Л.А., Ерофеев М.В. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола // Патент России № 2493910. Оpubл.: 27.09.2013.
8. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabov Yu.V. Pyrolysis of straight-run Naphtha on ZSM-5 Zeolites modified with alkaline-earth metal cations // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 2. – P. 235 – 237.
9. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukharensko O.A. Effect of high-temperature treatment of Pentasils on their acid catalytic properties in conversion of straight-run Naphthas // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 11. – P. 1846 – 1849.
10. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabova N.V. Effect of high-temperature steam treatment of high-silica zeolites of the ZSM-5 type on their acidity and selectivity of formation of

## СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

- lower olefins from straight –run naphthas. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – Issue 1. – P. 95–98.
11. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
  12. 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.
  13. Erofeev V.I. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, L.M. Koval, I.S. Khomyakov, M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
  14. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev., A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – N 7 – P. 979 – 985.
  15. Korobitsyna L.L. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites / L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, N.V. Antonova, A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА НА GA-СОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОДВЕРГНУТОМ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКЕ

**А.А. Восмери́ков<sup>1</sup>, Л.Н. Восмери́кова<sup>2</sup>**

Научный руководитель старший научный сотрудник Л.Н. Восмери́кова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

В настоящее время весьма актуальна проблема получения нефтехимических продуктов из природных, попутных и отходящих газов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. Одним из решений этой задачи может стать их превращение в ароматические соединения состава C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> на цеолитных катализаторах типа пентасил. Активность и селективность каталитического действия пентасилов можно повысить путем их модифицирования металлами, характеризующимися повышенной дегидрирующей способностью. Изменить активность и селективность можно и путем проведения различных предварительных обработок цеолитных катализаторов, одной из которых является обработка водяным паром. Подвергая термопаровой обработке цеолитные катализаторы, можно влиять на их каталитическую активность в ряде реакций. Цель данной работы – исследование влияния термопаровой обработки на активность и селективность галлоалюмосиликата в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. В качестве объекта исследований использовался синтезированный нами галлоалюмосиликат (ГАС) структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Содержание оксида галлия в полученном катализаторе составляло 1,85 % мас. Термопаровую обработку (ТПО) галлоалюмосиликата проводили водяным паром (объемная скорость подачи воды – 2 ч<sup>-1</sup>) в течение 3 ч при различной температуре (360-480 °С).