

процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 0,5 % ГПС выход жидкой фазы максимален среди всех образцов, затем с увеличением количества ГПС происходит постепенное уменьшение выхода жидких продуктов. Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то выход данной фракции также повышается с ростом температуры и становится максимальным для образца с 0,5 % содержанием ГПС при 600 °С.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением гетерополисоединения Ni-Mo-P показало, что модифицированные образцы обладают меньшей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом, что может оказаться полезным, т.к. в результате катализатор медленнее деградирует и может дольше использоваться. 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. В процессе исследования было выявлено, что образец с 0,5 % ГПС обладает наиболее подходящими свойствами, т.к. происходит увеличение выхода жидкой фазы и, особенно БТК-фракции. В результате можно сказать, что использование добавок гетерополисоединений может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов и к увеличению выхода желаемых компонентов.

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.

КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₂-C₄ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА W-P-CO

В.В. Хасанов

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В последнее время вырос интерес к проблеме переработки побочного продукта добычи нефти и газа. Попутный нефтяной газ является перспективным источником энергии в условиях удорожания или недостатка основных видов сырья. Но до недавнего времени большая часть этого продукта не использовалась должным образом и сжигалась на факелах в регионах добычи нефти и газа вследствие отсутствия приемлемых способов переработки. Поэтому решение данного вопроса является необходимым для энергетической эффективности и экологических нужд. В настоящее время в нашей стране и за рубежом 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 уже хорошо зарекомендовали себя как недорогие, доступные и селективные катализаторы в катализе углеводородов. Они находят широкое применение во многих основных промышленных процессах переработки нефти во всем мире, таких как депарафинизация и десульфурация топлив, жидкий каталитический крекинг и т.д. [2].

Такое обширное использование цеолитов 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 корпорации ExxonMobil.

Целью данной работы является изучение влияния добавок солей состава W-P-Co с различной концентрацией на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В нашем исследовании мы использовали цеолиты типа MFI (Mobil Five), синтезированные на основе органических темплатов методом кристаллизации. В частности, применялся цеолит H-ЦКЕ-СФ, полученный на основе смеси циклогексанола и циклогексанона в качестве матрицы (темплата). Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением P= 200 кгс/см³; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки d= 2 мм, и полученные гранулы катализатора взвешивались.

После этого проводилась модификация катализатора гетерополисоединением W-Bi-Co (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 600 °С в течение 2 и 4 часов соответственно.

Эксперимент проводился на вертикальном проточном реакторе V_{вн}= 30 см³ с неподвижной фазой катализатора. Объем использовавшегося катализатора V_{кат}= 6см³. Температурный диапазон реакции был 525 – 600 °С, объемная скорость подачи сырья W= 240 ч⁻¹, давление внутри реактора P= 1 АТМ.

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ОСВОЕНИЯ И
ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ. 195
ПОДСЕКЦИЯ 1. ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА.**

Состав исходного сырья был следующим (по массе): метан – 0,2 %, этан – 2,8 %, пропан – 81,1 %, бутан – 12,1 %. 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 набивной колонке (l= 3м, d= 3мм), наполненной 8 % NaOH/Al₂O₃, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м*0,25 мм*0,5 мкм) на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), газ-носитель – гелий.

Результаты исследования цеолитных катализаторов представлены в таблице.

Как мы можем видеть из приведенных данных, степень конверсии попутного нефтяного газа повышается с увеличением температуры для всех образцов. Это в основном происходит в результате увеличения выхода низших алканов (метан) а также аренов с одним ароматическим кольцом (бензол, толуол). Степень конверсии на чистом цеолите выше, чем на образцах, модифицированных 1 и 2 % ГПС, что можно объяснить уменьшением количества каталитических центров в результате модификации катализатора, но ниже, чем у образца с 0,5 % ГПС. С увеличением количества ГПС степень конверсии падает.

В газообразных продуктах реакции с ростом температуры наблюдается снижение содержания алканов (за исключением метана) для всех образцов, что происходит в результате процесса крекинга. При увеличении содержания ГПС выход метана и этана понижается, а выход пропана, бутана и изобутана повышается по сравнению с чистым Н-ЦКЕ-СФ.

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии природного газа на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-СФ с добавлением модификатора ГПС (W-P-Co), V= 240ч⁻¹

Катализатор	Н-ЦКЕ-СФ											
	чистый			0,5 % ГПС			1 % ГПС			2 % ГПС		
Температура, °С	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
∑ Конверсия, %	78,9	82,9	85,7	84,3	86,7	87,9	79,0	83,8	86,9	75,0	79,5	83,0
Газовая фаза (норм. %)												
Метан	30,0	33,7	35,6	35,9	38,0	37,7	30,0	34,0	35,6	25,1	28,9	31,3
Этан	21,7	21,2	19,7	23,5	22,0	19,5	22,0	21,6	20	19,3	19,2	18,0
Этилен	3,7	5,7	8,1	5,0	7,4	10,4	3,8	5,8	8,3	3,8	5,7	8,3
Пропан	37,6	32,1	28,1	29,4	25,9	24,6	37,4	31,6	28,3	43,9	37,9	33,4
Пропилен	3,1	4,1	5,1	3,6	4,6	5,8	3,1	4,1	5,3	3,3	4,4	5,7
Изобутан	1,2	0,78	0,50	0,72	0,45	0,28	1,1	0,75	0,49	1,5	1,0	0,65
Бутан	1,4	0,99	0,74	0,89	0,64	0,50	1,4	0,98	0,72	1,8	1,3	0,97
Жидкая фаза (норм. %)												
Бензол	13,5	14,5	16,4	14,6	16,7	17,3	14,4	15,8	17,1	12,9	14,1	15,0
Толуол	36,9	37,6	39,8	37,0	39,5	38,7	37,8	39,4	40,0	37,9	39,6	39,7
Этилбензол	2,4	2,2	2,3	2,2	2,2	2,1	2,4	2,3	2,2	2,5	2,4	2,3
m-Ксилол	11,3	10,8	10,5	10,6	10,4	9,6	11,6	11,3	10,6	12,7	12,1	11,3
p-Ксилол	5,1	4,8	4,7	4,7	4,7	4,3	5,1	5,0	4,6	5,7	5,7	5,1
o-Ксилол	5,3	5,1	5,0	5,0	5,0	4,6	5,3	5,3	5,0	5,8	5,7	5,3
Псевдокумол	1,2	1,1	1,0	1,1	0,98	0,87	1,2	1,1	1,0	1,4	1,3	1,1
Нафталин	8,5	7,8	7,7	8,4	7,2	7,1	6,7	6,2	5,8	5,8	5,5	5,1
β-метилнафталин	5,4	4,7	4,2	5,5	4,3	4,8	4,7	4,1	3,9	4,4	3,8	3,8
α-метилнафталин	2,1	1,9	1,7	2,4	1,9	2,0	2,0	1,7	1,7	1,8	1,6	1,6
m газовой фазы, мас. %	54,0	51,7	49,6	51,9	50,2	48,1	54,0	49,6	45,1	54,7	52,3	49,5
m жидкой фазы, мас. %	46,0	48,3	50,4	48,1	49,8	51,9	46,0	50,4	54,9	45,3	47,7	50,5
m фракции бензол-толуол-ксилолы, мас. %	33,2	35,2	38,5	34,6	38,0	38,7	34,1	38,7	42,4	34,0	36,9	38,6

Для всех образцов наблюдается увеличение содержания олефинов с ростом температуры, причем для модифицированных катализаторов выход больше с увеличением содержания ГПС, что объясняется реакцией дегидрирования алканов при повышении температуры. Следует отметить более высокую селективность по

метану, этану и олефинам у образца с 0,5 % ГПС по сравнению с чистым образцом. Модифицированные образцы обладают высокой селективностью по отношению к алканам ряда C_3-C_5 , причем селективность возрастает с увеличением содержания ГПС.

В жидких продуктах с ростом температуры происходит увеличение содержания бензола и толуола, а также уменьшение содержания остальных компонентов для всех образцов. При модификации ГПС у образца с 0,5% добавкой происходит увеличение выхода бензола и толуола, но уменьшается содержание ксилолов и нафталинов по сравнению с чистым образцом. У образца с 1% ГПС наблюдается уменьшение выхода бензола и нафталинов по сравнению с 0,5% добавкой, но происходит повышение содержания толуола и ксилолов; при 2%-ном содержании выход бензола и нафталинов уменьшается, причем выход бензола остается ниже, чем у чистого образца, увеличивается выход ксилолов, а содержание толуола практически не меняется.

Выход жидкой фазы повышается с ростом температуры и становится максимальным при 1 % содержании ГПС при $T=600\text{ }^\circ\text{C}$, затем, при увеличении содержания ГПС до 2 %, происходит понижение выхода жидкости. Что касается фракции бензол-толуол-ксилолы (БТК-фракция), то при добавлении ГПС ее выход также увеличивается и становится максимальным при температуре $T=600\text{ }^\circ\text{C}$, при содержании ГПС 2 % наблюдается некоторое понижение выхода данной фракции.

Таким образом, исследование цеолитных катализаторов с добавлением гетерополисоединений W-P-Co показало, что модифицированные образцы с 0,5 и 1 % ГПС обладают большей степенью конверсии по сравнению с чистым цеолитом. Кроме того модифицированные катализаторы имеют более высокую селективность по ксилолам, бензолу, толуолу, этилбензолу и псевдокумолу, которые имеют широкое применение в нефтехимическом синтезе, а также применяются в качестве высокооктанового компонента топлива. Образец с содержанием ГПС 1 % показал наилучший результат относительно выхода жидкой фазы и БТК-фракции. В результате можно сказать, что использование добавок гетерополисоединений может привести к улучшению свойств цеолитных катализаторов и улучшению выхода желаемых компонентов.

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.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА MFI, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ

И.С. Хомяков, А.И. Татаркина

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев, доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Бензины являются одним из основных видов горючего топлива для двигателей современной техники. Сейчас производство бензина представляет собой одну из главных задач в нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяет развитие данной отрасли. Ужесточение экологических требований к содержанию ароматических углеводородов в неэтилированных бензинах стандартов «Евро-4,5» принуждает производителей непрерывно совершенствовать производство, заменяя существующие процессы.

Увеличение спроса на моторные топлива, ужесточение предъявляемых к ним требований и вовлечение в процесс переработки углеводородного сырья различного состава предопределили направление исследований в области производства бензинов. Основные мировые тенденции изменения углеводородного состава автомобильных бензинов состоят в увеличении доли изопарафинов с 20 до 45 % и снижении содержания ароматических углеводородов с 42 до 25 %, в частности, содержание бензола не должно превышать 1,5 %.

Современную нефтепереработку и нефтехимию сложно представить без применения высококремнеземных цеолитов типа MFI (ZSM-5), высокая активность и селективность которых объясняется особенностями химического состава, кристаллической структуры, способностью к избирательной сорбции веществ с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность), уникальными кислотными свойствами поверхности.

В данной работе приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств ЦСК, модифицированных гетерополисоединениями (ГПС). Синтез высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175-180 $^\circ\text{C}$ в течение 2-4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. После синтеза полученные порошки цеолитов промывали водой, сушили при 105-110 $^\circ\text{C}$ в течение 4-6 ч и прокаливали при 600 $^\circ\text{C}$ 6-8 ч [1,2]. Исследования по превращению прямогонных бензиновых фракций газового конденсата Мьяльджинского месторождения проводили на цеолитных нанокompозитных катализаторах на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350-425 $^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом, газообразных – на набивной колонке из нержавеющей стали (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5 % NaOH на Al₂O₃ (фракция 0,25-0,50 мм), жидких –