

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 гетерополисоєдинений 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 гетерополисоєдинений 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 ГЕТЕРОПОЛИСОЄДИНЕНИЯМИ

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 гетерополисоєдинениями (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 Мьльджинского 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 –

на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 м x 0,25 мм x 0,25 мкм) с нанесенной неподвижной фазой ZВ-1. Количественный анализ продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» исп.1 с помощью программы обработки «Хроматэк-Аналитик». Погрешность определения составляет ±2,5 %. Физико-химические свойства синтезированных цеолитов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИК-Фурье Nicolet 5700 в средневолновой части спектра 400-4000 см⁻¹.

В процессе сравнения полученного ИК-спектра с литературными данными был сделан вывод о принадлежности приготовленного образца к ВКЦ структурного типа MFI (ZSM-5). Об этом свидетельствует наличие в спектре интенсивных полос поглощения (п.п.) в области 1300-900, 820, 400-600 см⁻¹; п.п. при 560 см⁻¹.

Цеолитсодержащий катализатор (ЦКС) на основе синтезированных ВКЦ получали таким образом. Цеолитная матрица пропитывалась раствором ГПС в 0,1 М HCl. Расчет количества пропиточного раствора производился по атомам W и Mo. Пропитка раствором ГПС проводилась в течение 2 часов при комнатной температуре. Затем цеолит выдерживали в сушильном шкафу при 110 °С в течение 2 часов, и прокачивали в токе воздуха в муфельной печи при 400 °С в течение 3 часов. По этой методике были получены образцы цеолитсодержащего катализатора с содержанием ГПС в расчете на W, Co и P в количестве по 1, 3 и 5 %.

За меру каталитической активности катализатора принимается количество образовавшихся ароматических углеводородов. Исследования влияния температуры позволяют установить, что с ростом температуры процесса с 375 до 425 °С и объемной скорости подачи прямогонной бензиновой фракции (ПБФ) 2 ч⁻¹ выход высокооктановых бензинов из ПБФ падает на всех катализаторах за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья.

Таблица

Состав продуктов превращения прямогонного бензина газового конденсата на катализаторах: 1 – Н-ЦКЕ-Г, 2 - 1% ГПС (W, Co, P) / 99% Н-ЦКЕ-Г, 3 - 3% ГПС (W, Co, P) / 97% Н-ЦКЕ-Г, 4 - 5% ГПС (W, Co, P) / 95% Н-ЦКЕ-Г

Наименование	Катализатор											
	1			2			3			4		
Температура, °С	375	400	425	375	400	425	375	400	425	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	36,8	42,9	45,1	25,4	29,6	33,9	25,9	36,1	46,0	26,9	37,3	44,3
Жидкая фаза, мас. %	63,2	57,1	54,9	74,6	70,4	66,1	74,1	63,9	54,0	73,1	62,7	55,7
Состав газовой фазы, мас. %												
Метан	0,5	0,9	1,6	0,3	0,5	0,7	0,2	0,4	0,7	0,3	0,5	1,0
Этан	1,5	2,4	3,5	1,3	1,9	2,8	1,1	1,6	2,5	1,1	1,8	2,8
Этилен	0,6	0,9	1,3	1,0	1,4	1,7	0,9	1,2	1,6	0,9	1,1	1,5
Пропан	57,6	58,6	59,3	57,1	56,8	57,2	50,8	52,0	53,9	50,7	52,2	53,8
Пропилен	1,5	2,0	2,7	2,4	3,1	3,6	2,4	2,9	3,7	2,3	2,7	3,4
Изо-бутан	19,6	18,2	16,1	20,1	19,2	17,8	23,7	22,5	20,1	23,9	22,6	20,3
Н-бутан	17,2	15,3	13,3	16,2	15,2	13,9	18,9	17,3	15,0	18,9	17,0	14,9
Изо-бутен	1,3	1,6	1,8	1,6	1,9	2,1	2,0	2,2	2,5	1,9	2,0	2,4
Состав жидкой фазы, мас. %												
Арены	23,4	26,7	26,7	25,3	27,6	29,6	23,2	29,4	35,0	23,7	30,4	38,4
бензол	1,5	2,0	2,0	1,3	1,7	2,1	0,6	1,8	2,7	1,1	1,9	2,9
Изопарафины	41,8	40,7	40,6	34,8	29,7	32,8	48,0	36,4	34,6	37,8	35,8	31,4
Нафтены	19,1	18,0	17,9	27,2	28,4	25,0	31,0	22,0	18,9	24,1	20,5	19,9
Парафины	14,5	13,3	13,4	10,9	12,1	10,1	17,0	10,2	9,5	12,4	11,3	8,6
Олефины	1,2	1,3	1,3	1,8	2,3	2,5	2,7	2,0	1,9	2,1	1,9	1,8
Октановое число (ИМ), пункты	94,7	96,7	95,5	93,6	95,0	96,4	91,4	95,5	96,9	92,3	97,2	97,5

На чистом ВКЦ НЦКЕ-Г выход катализата падает с 63,2 при 375 °С до 54,9 % при 425 °С. В первую очередь, повышается выход газообразных продуктов с 36,8 % при 375 °С до 45,1 % при 425 °С (в основном, парафинов C_3 - C_4), а выход аренов C_6 - C_9 в жидких продуктах реакции увеличивается с 23,4 % до 26,7 %. Среди аренов преобладают толуол и ксилолы, выход бензола и олефинов C_{5+} с ростом температуры процесса повышаются с 1,5 % и 1,2 % при 375 °С до 2,0 и 1,3 % при 425 °С, соответственно. Выход нефтяных, n -, изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается (таблица).

Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБФ преобладают, в основном, пропан и бутаны, которые могут быть использованы на получение товарных сжиженных пропан-бутановых газов для топливных целей или в качестве исходного углеводородного сырья для процессов нефтехимии и газохимии. Их суммарный выход достигает 90-95 %. С ростом температуры процесса с 375 °С до 425 °С выход пропана среди газообразных продуктов увеличивается с 57,6 до 59,3 %.

Из синтезированных катализаторов наибольшую каталитическую активность имеет катализатор 5% ГПС / 95% Н-ЦКЕ-Г. Выход аренов на этом катализаторе максимальный и составляет 23,7 и 38,4 % при 375 и 425 °С, соответственно. Выход катализата падает с 73,1 % при 375 °С до 55,7 % при 425 °С. На данном катализаторе уже при 375 °С получается жидкий катализат с ОЧ 92,3 пункта и выходом 73,1 %.

В целом использование модифицирующей добавки позволяет получать высокооктановые бензины марок АИ-92-98 при температурах на 10–20 °С ниже по сравнению с процессом превращения прямогонных бензинов газового конденсата на чистом цеолитном катализаторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2011-1.9-519-024-068).

Литература

1. Коваль Л.М., Коробицина Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. – Томск, 2001. – 50 с.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Известия АН СССР. Сер. химич. – Москва, 1993. – № 6. – С. 1018-1028.
3. Пат. 2313488, РФ, МПК С 01 В 39/48. Синтетический цеолит и способ его получения / Ерофеев В.И., Коваль Л.М. – Заявл. 24.04.2006. Оpubл. 27.12.2007.

АСФАЛЬТЕНОВЫЕ СУЛЬФОКАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ КАК АДСОРБЕНТЫ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Г.Ш. Усманова, П.И. Грязнов, В.Т. Иванов

Научный руководитель заведующий лабораторией, доцент М.Р. Якубов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань, Россия

В настоящее время одна из основных проблем очистки технологических и сточных вод связана с повышенной концентрацией тяжелых металлов и солей жесткости. В большинстве случаев наиболее оптимальным методом очистки является применение ионообменной сорбции [1]. Сорбционные методы являются более экологичными и универсальными по сравнению с другими методами водоочистки, однако поиск новых недорогих высокоэффективных адсорбентов остается актуальной задачей. В то же время известно, что получение недорогих и эффективных ионитов возможно на основе тяжелых нефтяных остатков, представляющих собой концентрат асфальтенов и смол, которые являются нефтяными высокомолекулярными поликонденсированными системами с включением сера-, азот-, кислородсодержащих структур и металлокомплексов порфиринового ряда. Решение данной проблемы позволит также повысить эффективность освоения ресурсов тяжелых нефтей.

В настоящее время асфальтено-смолистые концентраты процессов нефтепереработки могут рассматриваться как сырье для производства различных углеродных сорбентов – в первую очередь как дешевые заменители синтетических сульфокатионитов и активных углей. Для оценки основных технологических показателей асфальтеновых сорбентов необходим анализ их сорбционных характеристик в различных условиях в сравнении с традиционными материалами. Также необходимо изучение термической стабильности, как основной эксплуатационной характеристикой сульфокатионитов в процессах их регенерации.

На основе асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения нами получены различные асфальтеновые сульфокатиониты. В процессе обработки варьировались следующие факторы: концентрация и количество серной кислоты, время и температура проведения процесса. Нами установлено, что наиболее высокие значения статической обменной емкости (2,49 мг-экв/г) проявляют асфальтеновые сульфокатиониты, полученные обработкой асфальтенов 94%-ной серной кислотой при 100 °С в течение 2 часов. Были исследованы сорбционные свойства данных асфальтеновых сульфокатионитов по отношению к катионам металлов на модельных растворах индивидуальных солей.

В данной работе нами представлены данные по сорбционной способности асфальтеновых сульфокатионитов по отношению к катионам металлов солей жесткости: Mg^{2+} , Ca^{2+} , – в растворах смеси их солей (концентрация катионов одного металла 0,002 и 0,01 моль/л). Для сравнения использовали известные промышленные сорбенты: сульфоуголь и синтетический сульфокатионит КУ-2-8.

Водный раствор смеси солей и катионита выдерживали при комнатной температуре 1 час и 3 суток, время от времени помешивая. Концентрацию ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной