

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.
ПОДСЕКЦИЯ 1. УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ.**

479

стружки изменило характер кривой: максимальное количество нерастворимого осадка выпало за 55 часов.. Наличие металлической стружки способствовало увеличению вдвое образовавшегося нерастворимого осадка в образце МР7.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что образец МР3 меньше всего стабилен к окислению в условиях эксплуатации, в то время как, образец Gaia оказался наиболее устойчив.

Литература

1. Худобин Л. В. СОЖ при обработке резанием // Научные технологии размерной обработки в производстве деталей машин. М., 1992. С. 23–25.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПС W-Bi-Co, В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ
БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ**

Н. Д. Власова¹, Нажису²

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

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

² *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

В настоящее время наиболее перспективными для производства высокооктановых бензинов класса «Евро-4, 5 и 6» с низким содержанием бензола, серы и ароматических углеводородов, могут быть, модифицированные цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнезёмных цеолитов типа ZSM-5 [1-13]. В настоящей работе представлены результаты термогравиметрических исследований отработанных цеолитных катализаторов 1–3 % ГПС (W-Bi-Co)/Н-ЦКЕ-Г и подвергнутых ультрафиолетовой обработке в процессе превращения прямогонных бензинов (ПБ). Синтез высококремнезёмных цеолитов (Н-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 солянокислым раствором солей гетерополиосоединений (ГПС) системы (W-Bi-Co) в количестве 1-3 мас. % и подвергнутых ультрафиолетовой обработке. Физико-химические свойства синтезированных и закоксованных катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Согласно экспериментальным данным синтезированный катализатор соответствует типу MF1(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⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения ПБ проводили газохроматографическим методом. В жидких продуктах превращения ПБ преобладают арены С₆–С₉ (в основном толуол и ксилолы). Выход нафтеновых, *n*-изо-парафиновых углеводородов С₅₊ с ростом температуры реакции снижается. Ультрафиолетовая обработка катализаторов 1-3 % (W-Bi-Co)/Н-ЦКЕ-Г приводит к значительному повышению октанового числа на 3-5 пунктов, по сравнению с не подвергнутыми ультрафиолетовой обработке катализаторами. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны. Оценку зауглероживания отработанных цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС (W-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 зауглероживание, термический анализ проводили на четырех образцах: 1-3 % ГПС (W-Bi-Co)/99-97 % Н-ЦКЕ-Г.

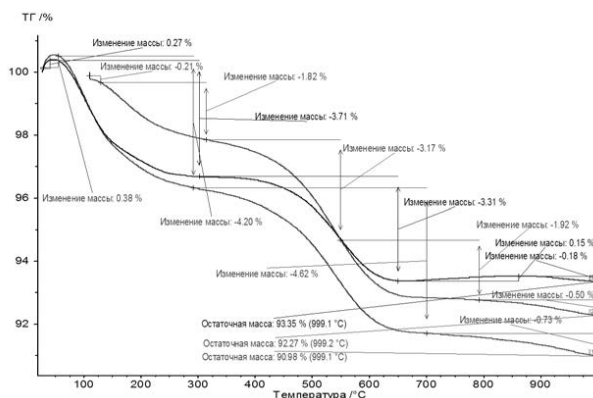


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые температурного изменения массы образцов: 1 – 3 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 2 – 3 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 4 – 1 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г.

Ход ДСК-кривых свидетельствует о том, что с повышением температуры начинаются процессы с выделением тепла. Уменьшение массы и наблюдаемый экзоэффект дают основание предполагать протекание реакций окисления углеродной компоненты в отработанных цеолитах. Очевидно, выгорает поверхностный углерод, масса его незначительна (таблица, интервал температур 200 -500 °С).

Таблица

Температурные интервалы изменения массы образцов цеолита, модифицированного гетерополисиодинениями

| № | Модификатор W-Bi-Co, % мас. | Дополнительные условия | Изменение массы, % | | | |
|---|-----------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | $\Delta T=25-200^{\circ}\text{C}$ | $\Delta T=200-500^{\circ}\text{C}$ | $\Delta T=500-700^{\circ}\text{C}$ | $\Delta T=700-1000^{\circ}\text{C}$ |
| 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 очевидно выгорает углерод в порах цеолита. Масса его составляет 4,21 - 4,41 % масс. Исключение составляет образец 2 – 2,81% масс. Температура максимальной скорости составляет 540 °С. В высокотемпературной области наблюдаемое уменьшение массы для всех образцов, имеет общий идентичный характер и обусловлено поведением цеолита.

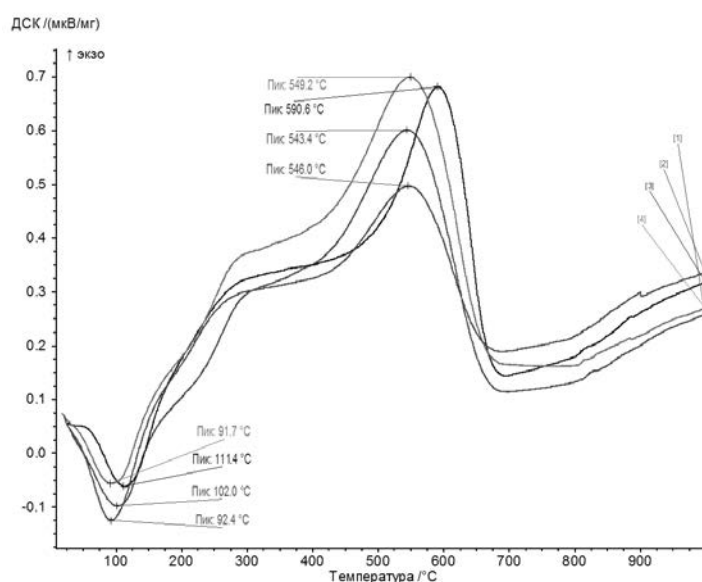


Рисунок 2 – Термоаналитическая кривая образцов: 1– 3 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 2– 3 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % ГПС УФО (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, 4 – 1 % ГПС (W-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г.

В области температур 300 – 700⁰С проходит выгорание углерода, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов, сопровождающееся экзотермическим эффектом на ДСК-кривой. (рис.2). Таким образом, с помощью термогравиметрического анализа исследованы закоксованные цеолитные катализаторы Н-ЦКЕ-Г, модифицированные 1-3 % (Sn-Bi-O). Показано, что коксовые отложения с закоксованных катализаторов выгорают в двух областях температур: в области 200-400 °С и 400-650 °С.

Литература

1. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M., Khomyakov I.S., Erofeev M.V., Tarasenko V.F. 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 // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 –1766.
2. Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Antonova N.V., Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 –57.
3. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Серeda Н.И., Полягалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев 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.

4. Ryabov Yu.V., Erofeev V.I. Carbonization of high-silica Zeolites during the conversion of methanol to hydrocarbons // Russian Chemical Bulletin. – 1986. – V. 35. – N 9. – P. 1785–1789.
5. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – N 6. – P. 409–414.
6. 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.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОАЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

А. Н. Волынкина¹, В. И. Зайковский²

Научный руководитель, старший научный сотрудник Л. Н. Восмерикова
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия
*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, Россия*

В последние годы все большее значение приобретают разработки по каталитической переработке газообразных углеводородов, с целью более рационального использования всех компонентов, входящих в состав природного и попутных нефтяных газов. Наибольшие успехи в этом направлении связаны с использованием цеолитов структурного типа ZSM-5 [1]. Каталитические свойства алюмосиликатов, в том числе цеолитов, обусловлены фиксацией в изоморфных позициях в кремнекислородном каркасе катионов алюминия за счет обмена $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{AlO}_4^{5-}$. Введение полизарядных катионов элементов I-VIII групп (M^{n+}) в исходный алюмокремнегель перед его гидротермальной кристаллизацией дает возможность для изменения химического состава анионной части кремнекислородного каркаса. От природы вводимого катиона M^{n+} должна зависеть величина нескомпенсированного заряда анионной части силиката, а следовательно, и сила активных центров с кислотно-основными свойствами [2]. В связи с этим, модифицирование цеолитов различными металлами, на стадии гидротермального синтеза, является одним из перспективных методов, позволяющих целенаправленно влиять на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов [3-4]. В данной работе приводятся результаты исследований по синтезу элементоалюмосиликатов (ЭАС), содержащих в своем составе, наряду с атомами алюминия и кремния, атомы цинка и циркония, а также данные по их физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе ароматизации пропана.

Синтез цинка и цирконийалюмосиликатов (Zn-AC и Zr-AC) структурного типа цеолита ZSM-5 проводили изоморфным замещением ионов Si^{4+} на ионы Zn^{2+} и Zr^{4+} в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на соответствующий металл в исходном алюмокремнегеле ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Me}_x\text{O}_y) = 40$). В качестве структурообразующей добавки использовали гексаметилендиамин, а жидкое стекло служило источником кремния.

Контроль за качеством полученных образцов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr (1,2 мг ВКЦ на 300 мг KBr) на воздухе. Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с разрешением по решетке 0.14 и 0.1 нм, соответственно. Для анализа снимков ПЭМВР использовали быстрое преобразование Фурье (FFT). Энергодисперсионные рентгеновские (EDX) спектры и элементные карты получали в сканирующей моде на приборе JEM-2200FS в режиме темного поля (HAADF-STEM) с использованием спектрометра JED-2300T. Количественный элементный анализ выполняли с помощью программного обеспечения спектрометра EDX. Спектры РФЭС снимались на фотоэлектронном спектрометре ES300 (Kratos Analytic) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов.

Процесс превращения пропана в ароматические углеводороды изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом $3,0\text{ см}^3$ при атмосферном давлении, температуре реакции $400\text{--}600\text{ °C}$ 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 реакции, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

Исследования каталитических свойств элементоалюмосиликатов показали, что по общей (оцениваемой по степени превращения пропана) и ароматизирующей активности катализаторы отличаются друг от друга. Как видно из приведенных в таблице 1 данных, на образце Zn-AC превращение пропана начинается при температуре реакции 450 °C , а при 550 °C и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C_9+ , нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины $\text{C}_2\text{--C}_4$, а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре реакции 600 °C конверсия и селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,81 % Zn-AC достигают соответственно