ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Хомяков Иван Сергеевич

ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.13 –Нефтехимия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор, заслуженный
деятель науки РФ В.И. Ерофеев

Томск – 2014

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВКЦ – высококремнеземные цеолиты

ЦСК – цеолитсодержащие катализатроы

Н-ЦКЕ-Г – высокремнеземный цеолит, темплат – гексаметилендиамин

ZSM – Zeolite “Sokoni Mobil”

MFI – mobil five

KL – калийзамещенный цеолит структуры L

ПБФ – прямогонная бензиновая фракция

ВОК – высокооктановые компоненты

ОЧ – октановое число

ТПД – метод температурно-программированной десорбции

ГПС – гетерополисоединение

ВСГ – водородсодержащий газ

К.ц. – кислотный центр

К.к.ц. – концентрация кислотных центров

УФ – ультрафиолетовый

ИК – инфракрасный

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

БТК – бензол, толуол, ксилол

$T_{макс}$ – температура максимума

Оглавление

Введение 6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
1.1. Основные характеристики цеолитов типа ZSM – 5 12
1.1.1.Строение и структура цеолитов 12
1.1.2. Кислотные свойства цеолитов 14
1.2. Промышленные процессы переработки легких углеводородов 18
1.2.1. Цеоформинг 22
1.2.2. Циклар 25
1.2.3. Аромакс 26
1.2.4. Платформинг 26
1.2.5. М2-форминг 27
1.2.6. Альфа-процесс 28
1.3. Механизм превращения углеводородов на цеолитах 28
1.4. Строение и структура гетерополисоединений 37
1.5. Модифицирование цеолитных катализаторов 42
1.6. Активации катализатора методом УФ-облучения 48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 53
2.1. Получение высококремнеземного цеолита 53
2.1.1. Методика синтеза 53
2.1.2. Декатионирование цеолита 53
2.1.3. Модифицирование цеолита методом пропитки 54
2.1.4. Модифицирование цеолита механохимической активацией 54
2.1.5. Активация катализатора УФ-облучением 55
2.1.6. Характеристики промышленных катализаторов 56
2.2. Исследование цеолитов физико-химическими методами 56
2.3. Исследование кислотности ЦСК методом ТПД аммиака 57
2.4. Превращение ПБФ газового конденсата на ЦСК в ВОК моторных топлив 58

2.4.1. Методика обработки экспериментальных данных..... 61
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 64
3.1. Исследование полученного цеолита методом ИК – спектроскопии и рентгенофазового анализа 64
3.2. Исследование процесса превращения ПБФ в ВОК моторных топлив на промышленных ЦСК 66
3.3. Исследование процесса превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на ЦСК, модифицированных нанопорошками W и Mo 69
3.3.1. Исследование каталитических свойства ЦСК 69
3.3.2. Исследование зауглероженных модифицированных ЦСК термогравиметрическим методом 77
3.3.3. Исследование кислотных свойств ЦСК при помощи метода ТПД аммиака 81
3.4. Исследование процесса превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта..... 84
3.4.1. Исследование каталитических свойства ЦСК 84
3.4.2. Исследование зауглероженных модифицированных ЦСК термогравиметрическим методом 91
3.4.3. Исследование кислотных свойств ЦСК при помощи метода ТПД аммиака 94
3.5. Исследование влияния УФ-облучения на процесс превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на Н-ЦКЕ-Г. 98
3.5.1. Влияние длины волны УФ-облучения на каталитические свойства цеолитного катализатора НЦКЕ-Г 98
3.5.2. Влияние длины волны УФ-облучения на кислотные свойства цеолитного катализатора НЦКЕ-Г 104

3.6. Исследование влияния УФ-облучения на процесс превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта..... 108
3.6.1. Каталитические свойства облученных ЦСК 108
3.6.2 Исследование кислотных свойств ЦСК при помощи метода ТПД аммиака 116
Выводы 120
Список используемой литературы..... 122

Введение

Актуальность работы. Автомобильные бензины и дизельное топливо, производимые в России, не соответствуют мировым стандартам качества и направляются на дальнейшую переработку и доведение до уровня действующих стандартов на заводы Центральной и Восточной Европы. В частности, в области производства моторных топлив актуальной является задача выполнения показателей Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», предусматривающего переход к стандартам «Евро–4» и «Евро–5».

Существующая структура нефтепереработки страны не позволяет реализовать требования регламента и предполагает в ближайшее время массовое внедрение на российских предприятиях технологий мирового уровня, таких как изомеризация, гидроочистка, каталитический риформинг, гидродеароматизация; технологии получения алкилата на твердых катализаторах, современных процессов гидрокрекинга и целого ряда новых процессов на цеолитсодержащих катализаторах нового поколения (процессы «цеоформинг», «циклар» и другие). Таким образом, на перспективу до 2030гг. основными направлениями развития нефтеперерабатывающей промышленности будет дальнейшее улучшение качества моторных топлив с постепенным приближением их к качеству топлив в Западной Европе класса «Евро-4 и 5» и углубление переработки нефти за счет применения новейших технологий по переработке нефтяных остатков.

Следует особо указать на значительное отставание России в области производства эффективных катализаторов для современных процессов

нефтепереработки и нефтехимии. Россия занимает 60-е место среди 125 стран по использованию каталитических технологий в нефтепереработке.

Таким образом, в настоящее время большая часть не только технологий процессов, но и катализаторов наиболее значимых процессов, импортируется. Сильная зависимость нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий России от поставок современных эффективных катализаторов зарубежными компаниями, представляет серьезную угрозу для экономической безопасности России. В связи с этим, наиболее актуальной задачей на данный момент является разработка высокоэффективных российских катализаторов.

Использование различных катализаторов на основе цеолитов является неотъемлемой частью современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Многие работы, проведенные за последние 20 лет в России и за рубежом [1, 2], доказывают, что цеолитные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа пентасил представляют собой очень перспективный класс катализаторов для процессов получения высокооктановых бензинов. Одним из наиболее важных представителей семейства цеолитов является цеолит типа MFI (Mobil five), впервые синтезированный в фирме "Mobil Research and Development Corporation" в начале 60-ых годов XX века [3]. В настоящее время установлено, что цеолиты могут служить катализаторами для многих процессов превращения углеводородов, протекающих по кислотно-основному механизму.

Из-за особенности структуры цеолиты обладают свойством молекулярно-ситовой селективности, т.е. цеолиты способны сорбировать только вещества с определенным размером молекул. Также цеолиты типа пентасил относятся к классу суперкислот, благодаря своим необычным кислотным свойствам. Все это делает цеолиты незаменимыми для использования во многих нефтехимических процессах, в которых они

проявляют большую каталитическую активность, чем применяемые в настоящий момент традиционные каталитические системы.

Цель работы. Исследование влияния модифицирующих добавок нанопорошков W и Mo и гетерополисоединений (ГПС) вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, а также нетрадиционного метода активации на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции (ПБФ) газового конденсата в высокооктановые компоненты (ВОК) моторных топлив.

В ходе выполнения работы решались **следующие задачи**:

– исследование влияния модифицирующих добавок нанопорошков W и Mo и ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта на каталитические свойства высококремнеземного цеолита в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции;

– изучение физико-химических и кислотных свойств модифицированных цеолитов;

– исследование влияния воздействия УФ-облучения на кислотные свойства и активность цеолитных катализаторов в процессе получения высокооктановых компонентов из прямогонной бензиновой фракции.

Научная новизна:

– получены цеолитные катализаторы, модифицированные нанопорошками W и Mo. Установлено, что введение в цеолит модифицирующей добавки W в количестве 1-3 % приводит к увеличению концентрации слабых кислотных центров в 1,3 раза и к повышению выхода ароматических углеводородов на 3-7 %;

– впервые получены катализаторы на основе цеолита структурного типа MFI, модифицированного ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта. Установлено, что введение этих добавок в цеолит приводит к увеличению концентрации его слабых кислотных центров в 1,2-1,4 раза и к

повышению выхода ароматических углеводородов на 4-10 % в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции;

– впервые показано, что использование УФ-облучения с различной длиной волны для обработки цеолитных катализаторов позволяет изменять их кислотные свойства и влиять на активность в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции. Установлено, что воздействие УФ-облучения с λ = 308 нм приводит к увеличению концентрации слабых кислотных центров цеолитного катализатора в 1,3 раза и к повышению выхода ароматических углеводородов на 3-12 % при превращении прямогонной бензиновой фракции.

Практическая значимость работы: введение в цеолит модифицирующих добавок ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта и предварительная обработка катализаторов УФ-излучением позволяют повысить их активности в процессе превращения ПБФ в ВОК моторных топлив. Данные способы активации цеолитов могут применяться при производстве катализаторов на заводах для улучшения свойств каталитических систем с целью повышения эффективности процессов переработки прямогонных бензиновых фракций газового конденсата и нефти в высокооктановые компоненты бензина.

Установлены оптимальные условия проведения процесса превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах, которые могут быть использованы при разработке исходных данных для проектирования опытно-промышленной и промышленной установок.

Основные положения, выносимые на защиту:

– закономерности превращения прямогонной бензиновой фракции в присутствии цеолитного катализатора, модифицированного нанопорошками W и Mo и гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта;

– зависимость кислотных характеристик цеолитного катализатора от природы модифицирующих добавок;

– зависимость кислотных свойств и активности цеолитных катализаторов в процессе получения высокооктановых компонентов из прямогонной бензиновой фракции от длины волны УФ-излучения, используемого для их предварительной обработки.

Апробация работы. Результаты диссертации представлялись на XIV - XVII Международных симпозиумах имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2010 – 2013гг.), международном конгрессе по катализу (г. Мюнхен, Германия, 2012г.), Proceeding of IFOST 2012, The 7th International Forum on Strategic Technology (г. Томск, 2012г.), международно-практическом форуме «Нефтегазовый комплекс Сибири: современное состояние и перспективы развития» (г. Томск, 2012г.), II всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (г. Томск, 2012г.). Данная работа была выполнена в рамках программ: грант с международным участием по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по темам: «Разработка эффективных цеолитсодержащих катализаторов переработки легкого углеводородного сырья в моторные топлива с использованием нанотехнологий» (ГК № 02.513.11.3336, шифр «2007-3-1.3-00-02-025») и «Разработка эффективных цеолитсодержащих катализаторов переработки легкого углеводородного сырья в моторные топлива с использованием нанотехнологий» (контракт № SEPS/2008/0053 с фирмой «Шелл); грант по ФЦП "Глубокая переработка легкого углеводородного сырья: попутных нефтяных газов и газовых конденсатов в арены и высокооктановые компоненты моторных топлив" ГК № 1.771С.2011.

Достоверность сделанных в работе выводов и положений подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы, электронная микроскопия, термопрограммированная десорбция аммиака) на сертифицированном оборудовании. Результаты превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на модифицированных цеолитах подтверждены экспериментальными данными, полученными на каталитической установке.

Лично автором проведены работы по приготовлению и модифицированию цеолитных катализаторов, исследованию их кислотных и каталитических свойств, а также активации цеолитсодержащих катализато-ров (ЦСК) при помощи УФ-облучения. Был проведен анализ полученных экспериментальных данных, на основании которых автором были опубликованы статьи и тезисы докладов.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе в 5 статьях в российских журналах из перечня ВАК.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа представлена на 135 страницах. Она содержит введение, три главы, выводы и список используемой литературы, который состоит из 112 источников; работа содержит 39 рисунков и 24 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Основные характеристики цеолитов типа ZSM – 5

1.1.1. Строение и структура цеолитов

Цеолиты – это водные кристаллические алюмосиликаты. В их кристаллах при дегидратации освобождается регулярная система каналов и полостей, диаметр которых составляет примерно 0,3-1,0 нм [3].

Каркас цеолитов выстроен из почти правильных тетраэдров TO_4, первичных структурных единиц, где Т – атомы кремния или алюминия, О – атомы кислорода [4, 5]. Угол связи О-Т-О отклоняется от правильного тетраэдрического угла (109°28') на 2 - 3°. Ионы Si^{+4} сбалансированы четырьмя ионами кислорода в вершинах тетраэдра, поэтому кремнийкислородные тетраэдры имеют электрически нейтральный заряд. При этом Al^{+3} имеет координационное число равное четырем и, по сути, алюмокислородному тетраэдру соответствует заряд -1. Электронейтральность обеспечивается благодаря катионам, расположенным возле тетраэдров. В качестве катиона выступают одно- и двухзарядные щелочные, щелочноземельные, редкоземельные и органические катионы, которые входят в структуру цеолита в процессе приготовления [6].

В данный момент известно очень много разновидностей синтетических цеолитов – около 100. Цеолиты структуры А, X, Y и морденит являются аналогами фожазита – природного цеолита. Данные цеолиты относятся к цеолитам первого поколения. Мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 для цеолитов этого поколения составляет 2–6 [4]. На данный момент довольно активно развиваются различные исследования, которые направлены на разработку новых ВКЦ. Среди таких работ наиболее значимыми являются работы по получению цеолитов типа ZSM. Данный цеолиты представляют собой трехмерную пористую структуру и для них

характерны высокие значения мольного отношения SiO_2 /Al_2O_3, которые колеблются в пределах от 10 до 1000 и более [4, 7, 8].

Повышенный интерес проявляется к пентасилам – ВКЦ типа ZSM (Zeolit of Socony Mobil) с высоким содержанием Si в кристаллической решетке. Такой интерес вызван тем, что цеолиты данного семейства являются очень перспективными катализаторами для процессов конверсии углеводородного сырья в ВОК. Из семейства цеолитов пентасил наиболее подробно изучены и описаны цеолиты типа ZSM-5 [5, 6], которые проявляют особые каталитические свойства.

Тетраэдры SiO_4 и AlO_4 объединяются между собой так, что любой ион кислорода входит в состав другого кремний- или алюминийсодержащего тетраэдра. Затем, в результате присоединения этих тетраэдров, образуются вторичные элементы пространственной структуры пентасилов – пятичленные кольца. А объединение колец уже приводит к образованию гексагональных призм, которые соединены между собой окнами. В данных пространственных единицах есть внутренние пустоты, которые и составляют пористую структуру цеолитов.

Отличительной особенностью цеолитов типа ZSM является очень малое содержание алюминия. Таким образом, содержание кремния велико, что делает данные цеолиты гидрофобными и высоко термически стабильными.

Название «пентасилы» данные ВКЦ получили благодаря тому, что их основной структурной единицей являются 5-членные кислородные кольца, которые образуются в основном из тетраэдров SiO_4, т.к. содержание Al в каркасе мало. В результате соединения данных тетраэдров в трехмерный каркас в кристаллах происходит образование системы сквозных каналов диаметром 6 – 7 Å. На рисунке 1.1 схематически изображены структурообразующие элементы из пятичленных колец.

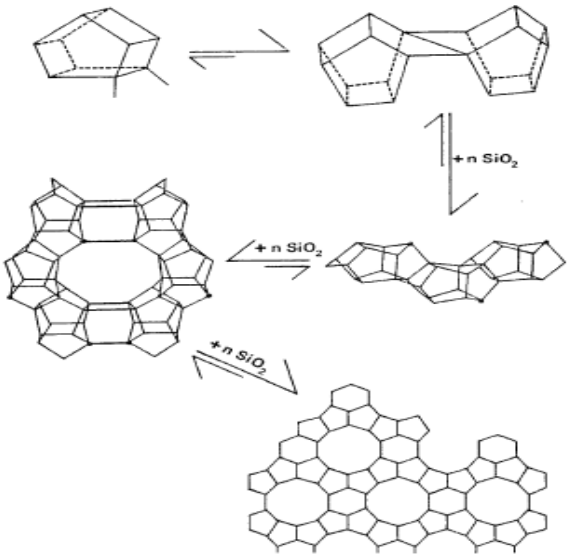


Рисунок 1.1 - Структурные элементы ZSM – 5

Данные элементы соединяются в цепочки, а цепочки – в слои. Слои, состоящие из этих цепочек, могут соединяться одним из двух способов. Кристаллическая решетка пентасила типа ZSM – 5 образуется в том случае, если два соседних слоя при соединении дают инверсию по отношению друг к другу [4, 9].

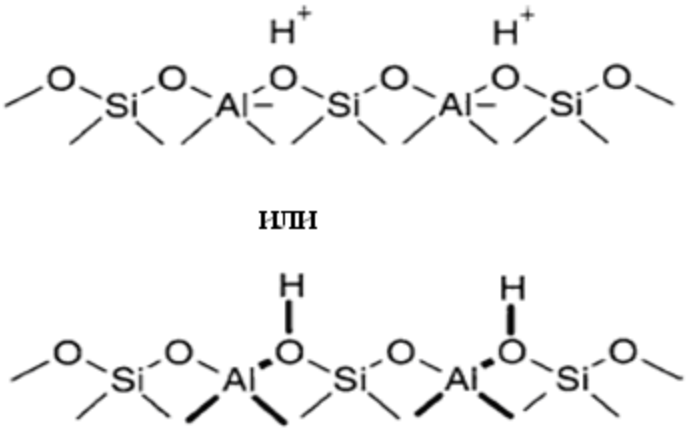
Во время формирования кристаллической решетки ВКЦ происходит образование системы каналов, пересекающихся под прямыми углами. В сечении такие каналы имеют форму десятичленных колец. У цеолита типа ZSM – 5 такая система образована прямыми и «синусоидальными» каналами.

1.1.2. Кислотные свойства цеолитов

Высокая каталитическая активность и селективность катализаторов на основе цеолитов типа MFI явились причиной появления большого числа исследований, посвященных изучению их каталитических и физико-химических свойств. Поскольку каталитические свойства

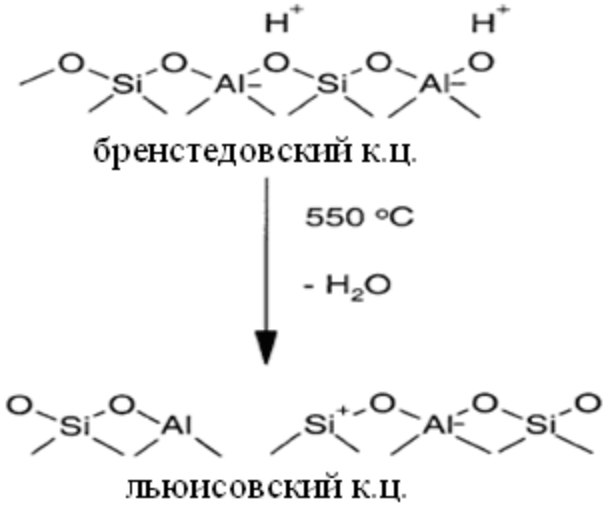
высококремнистых цеолитов, равно как и других цеолитных систем, определяются природой кислотно-основных центров, их изучению посвящено много работ, суммированных в обзоре [9].

Структура, содержащая только Si – O тетраэдры, нейтральна (заряд кремния 4+ компенсируется четырьмя атомами кислорода, каждый с зарядом 2-, однако, принадлежащий двум тетраэдрам). Замена одного атома Si^{4+} на Al^{3+} приводит к появлению в тетраэдре формального заряда 1^{-}. Этот отрицательный заряд нейтрализуется протоном или катионом металла, образуя кислотный центр [10 – 12].



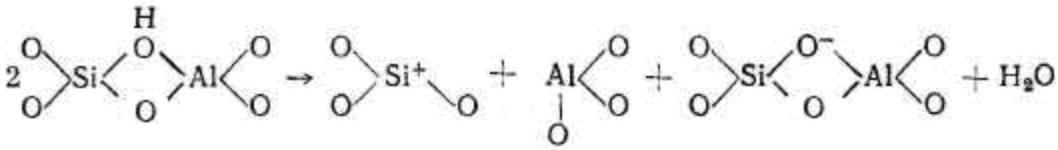
Методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO на цеолитах [13] было показано, что мостиковые OH-группы могут выступать в качестве сильных бренстедовских кислотных центров. Помимо метода ИК–спектроскопии, дающего возможность непосредственно наблюдать валентные колебания кислых гидроксильных групп, в последнее время для изучения бренстедовских кислых центров на поверхности окислов успешно используется также ЯМР высокого разрешения в твердом теле с вращением образцов под магическим углом и метод молекулярных зондов, когда о природе гидроксильных групп судят по возмущению их валентных колебаний адсорбированными основаниями.

При нагревании цеолита свыше 450°С происходит дегидроксилирование с образованием льюисовских кислотных центров.



К центрам данного типа в цеолитах могут относиться различные координационно-ненасыщенные атомы или ионы решетки, у которых имеется вакантная р-орбиталь. Также льюисовскими кислотными центрами могут выступать обменные катионы с положительным зарядом.

Дегидроксилирование высококремнеземных цеолитов происходит при взаимодействии двух мостиковых гидроксильных групп с образованием тригональных атомов кремния и алюминия [4]:



Кроме реакции дегидроксилирования возможно удаление воды за счет гетеролитической реакции, в результате которой кислый протон мостиковой гидроксильной группы реагирует с более основной силанольной группой. При этом образуется один тип кислотных льюисовских центров: тригональные ионы Si^{4+}. Как показывают проведенные квантово-химические расчеты [14], такой гетеролитический механизм дегидроксилирования энергетически выгоднее, чем

взаимодействие 2-х кислых мостиковых ОН-групп с образованием молекулы воды.

Соотношение концентраций и сила льюисовских и бренстедовских кислотных центров сильно зависят от условий синтеза, декатионирования, термообработки, состава каркаса.

При увеличении мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 за счет уменьшения концентрации атомов Al в каркасе происходит уменьшение концентрации кислотных центров [3, 13, 14]. Следует отметить, что с увеличением содержания алюминия общая концентрация бренстедовских кислотных центров возрастает, однако их стабильность уменьшается.

Предполагается [15], что каталитическая активность цеолитов связана с концентрацией бренстедовских кислотных центров, тогда как за счет льюисовских кислотных центров протекают процессы коксообразования. На деле, это распространенное в литературе мнение, не всегда оказывается правильным. Предпочтительнее говорить, что роль бренстедовских и льюисовских кислотных центров в катализе выявлена еще не до конца. В процессах ароматизации низших алканов, например, льюисовские кислотные центры способны облегчать стадии образования карбкатиона [16], ускорять дегидрирование углеводородов. Бренстедовские кислотные центры главным образом ответственны за процессы олигомеризации алкенов и дегидроциклизации олигомеров, кроме того, бренстедовские кислотные центры принимают участие в крекинге как алканов, так и продуктов их конверсии – алифатических углеводородов [4].

Как было отмечено выше, каталитические свойства цеолитов определяются их кислотными свойствами, точнее наличием, силой и доступностью активных центров, а последнее, в свою очередь, зависит от особенностей пористой структуры и адсорбционных свойств. Многие

ученые считают, что сила кислотных центров пентасила увеличивается с ростом силикатного модуля (SiO_2/Al_2O_3) [17].

1.2. Промышленные процессы переработки легких углеводородов

Несмотря на интенсивный поиск и разработку новых технологий получения моторных топлив, альтернативных нефтяным – природные и попутные нефтяные газы, газовые конденсаты, диметиловый эфир, биогаз, биоэтанол, биодизель и другие не учитывают в полной мере реальные возможности современной техники и необходимость поэтапного подхода к решению такой глобальной проблемы [18], традиционные моторные топлива будут приоритетными еще, по крайней мере, 30-40 лет [19, 20]. На их долю даже к 2030 г. будет приходиться более 80 % потребления различными типами транспортных двигателей (рисунок 1.4).

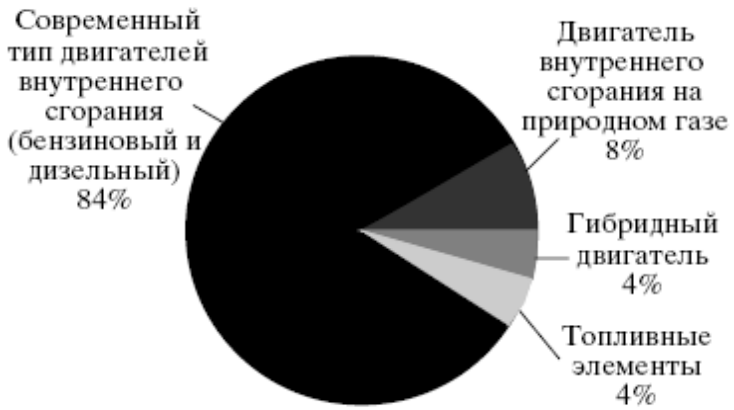


Рисунок 1.4 – Прогноз использования различных типов двигателей внутреннего сгорания в 2030 г. [20].

Увеличение спроса на моторные топлива, ужесточение предъявляемых к ним требований и вовлечение в процесс переработки углеводородного сырья различного состава предопределило направление исследований в области производства высокооктановых бензинов. Основные мировые тенденции изменения углеводородного состава

автомобильных бензинов состоят в увеличении доли изопарафинов с 20 до 45 об. %, снижении содержания ароматических углеводородов с 42 до 25 об. %, в частности, содержание бензола не должно превышать 1,0 – 2,0 об. %.

Наиболее перспективным представляется использование в качестве катализаторов наноструктурированных систем, активная составляющая которых содержит частицы, соизмеримые по своим размерам с радиусом действия межатомных сил [21 - 26]. В последние годы развитие различных физических и химических методов позволило получать металлы в виде наноразмерных порошков [27], которые получают все более широкое применение в нефтехимии и нефтепереработке. В соответствии с прогнозом Business Communication Company Inc. к 2012 г. ежегодные затраты на производство наноразмерных частиц, применяемых для различных отраслей промышленности, возрастут от 364,9 млн. (данные 2007 г.) до 1,3 млрд. долл. США. Доля применения их в катализе будет занимать большую часть и составит 26,6 % [28].

В обзоре [29] рассмотрены перспективы практического использования нанопорошков металлов в гетерогенном катализе, а именно в таких промышленно значимых процессах как селективное восстановление оксидов азота для утилизации отходящих газов химических производств и предприятий энергетики; углекислотная конверсия метана в синтез-газ; глубокое окисление метана и бензола; синтез аммиака; процесс Фишера-Тропша; гидрирование углекислого газа в метанол и др. Также было показано [30], что добавка нанопорошков металлов к цеолиту позволяет существенно повысить каталитическую активность катализатора для процесса облагораживания ПБФ нефти.

Процессы конверсии углеводородного сырья на ЦСК с целью получения аренов или ВОК моторных топлив делятся на две группы [31].

Реакции форм-селективной ароматизации характерны для первой группы, а реакции форм-селективного крекинга характерны для второй группы.

Для процессов первой группы в качестве катализатора применяют платиносодержащий цеолит KL (калийзамещенный цеолит структуры L), в некоторых случаях модифицированный барием. Даже включая в себя цеолит, такие катализаторы все равно являются монофункциональными, т.к. у них подавляется кислотность, и кластеры платины выступают в роли активного компонента. В работе [32] предполагается, что ароматизирующая активность кластеров платины резко увеличивается благодаря их взаимодействию со структурой цеолита. В работе [33] была исследована ароматизация н-гексана на Pt/KL и Pt/KY катализаторах. Результаты свидетельствовали о том, что сочетание свойств Pt в сочетании с характерным для цеолитов эффектом молекулярного соответствия, который заключается в адсорбции молекулы углеводорода с образованием шестичленного псевдоцикла, явилось превалирующим фактором для данного процесса. Это приводит к облегчению процесса ароматизации углеводородов. Важно сказать, что очень существенным недостатком платиносодержащих каталитических систем является большая чувствительность платины к содержащимся в сырье соединениям серы [34 - 36], наличие которых приводит к скорому отравлению катализатора.

Форм-селективные свойства цеолитов применяют для процессов второй группы, главным образом для крекирования н-парафинов. Благодаря уменьшению содержания н-парафинов по сравнению с исходным продуктом происходит повышение октанового числа продукта реакции, т.к. н-парафины, имея невысокие октановые числа, оказывают негативное влияние на октановое число конечного продукта. Катализаторы для данных процессов обладают высокой стабильностью и активностью для процессов конверсии углеводородного сырья с целью получения ВОК моторных топлив [37, 38]. Легкость проникновения линейных молекул к

активным центрам цеолитов, имеющих узкие каналы, обусловлена так называемыми форм-селективными свойствами мезо(микро)пористых систем. Например, цеолит MFI, часто используемый для данных процессов, имеет размеры каналов 5,3 × 5,6 Å [39]. Эти размеры сравнимы с размерами молекул исходного сырья и конечных продуктов. На рисунке 1.5 изображена зависимость относительной скорости крекирования углеводородов, соответствующих общей формуле C_6H_{14}, от степени их разветвления [40].

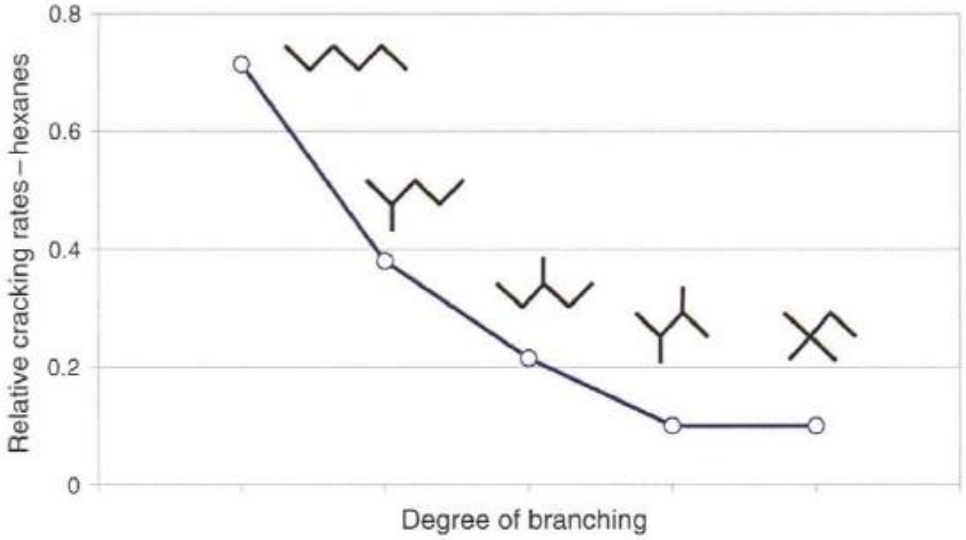


Рисунок 1.5 – Зависимость относительной скорости крекирования углеводородов состава C_6H_{14} от степени их разветвления

Из рисунка видно, что наибольшая скорость крекирования у н-гексана, а наименьшая – у наиболее разветвленного 2,2-диметилбутана. На рисунке 1.6 изображена зависимость скорости крекирования углеводородов C_5-C_7 на цеолитах типа ZSM-5 от их октанового числа [41], из которого видно, что наибольшая скорость крекирования наблюдается у компонентов, обладающих наиболее низкими значениями октановых чисел. И наоборот, углеводороды сырья с высокими октановыми числами крекируются наиболее медленно. Помимо реакций крекинга на цеолитах типа MFI идут реакции ароматизации углеводородов, что также благоприятно влияет на повышение октанового числа конечного продукта.

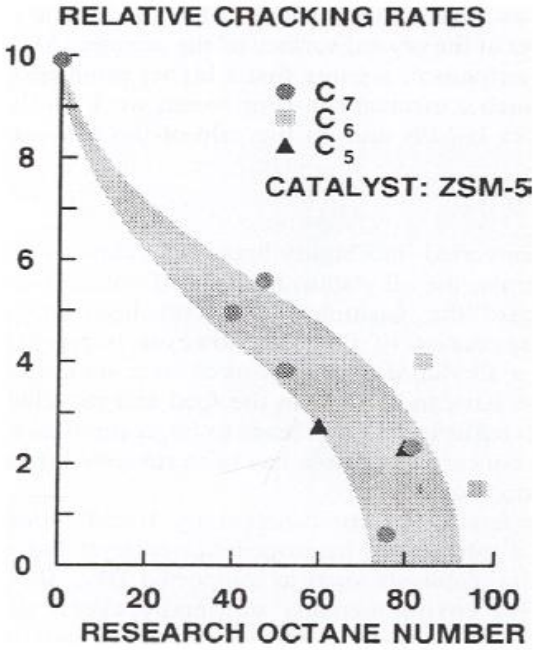


Рисунок 1.6 – Зависимость относительной скорости крекирования углеводородов C_5-C_7 на цеолитах типа ZSM-5 от их октанового числа

На данный момент уже существуют промышленных процессы конверсии смеси углеводородов состава C_3 - C_{10}, целью которых является получение ВОК моторных топлив или конкретно аренов. Основными из этих процессов на данный момент являются: «цеоформинг» [42], «аромакс» [43], «платформинг» [43], «альфа-процесс» [44] и «М-2-процесс».

1.2.1. Цеоформинг

На данный момент и на ближайшую перспективу базовым процессом производства основного объема высокооктановых бензинов в России и за рубежом остается риформинг. Однако данный процесс является низкоселективным, в результате чего требуется набор технологических схем, который обеспечивал бы гидроочистку сырья, давление и подачу водорода.

Процесс «Цеоформинг» был разработан на основе результатов, полученных в Институте катализа СО РАН и НИЦ «Цеосит» ОИК СО РАН [45]. Данный процесс является одним из наиболее перспективных процессов получения высокооктановых бензинов марок АИ 92 – АИ 98 из низкооктановых прямогонных бензинов. Основой технологии является каталитическое превращение различных бензиновых фракций: ПБФ газовых конденсатов, газовых бензинов, нефтей и т.п. в высокооктановые бензины на ЦСК без водорода [46, 47]. Процесс «цеоформинг» имеет ряд очень существенных преимуществ по сравнению с основным традиционным процессом получения высокооктановых бензинов – риформингом:

– не требуется предварительная гидроочистка сырья;

– не требуется циркуляция водородсодержащего газа и связанного с ним дорогостоящего компрессорного оборудования;

– превращение сернистых соединений сырья, в том числе путем демеркаптанизации, в высокооктановые компоненты с выделением H_2S в газовую фазу;

– катализатор не содержит драгоценных металлов, является экологически безвредным;

– получаемые высокооктановые бензины содержат малое количество бензола;

– получение высокооктановых бензинов различного типа (летний, зимний) за счет регулирования давления насыщенных паров получаемого бензина;

– переработка углеводородного сырья совместно с оксигенатами и олефинами;

– простота технологии процесса, которая позволяет быстро регулировать технологический режим с целью получения бензинов различного класса;

– относительно низкие капитальные затраты и эксплутационные расходы;

– возможность реализации процесса на малотоннажных установках производства моторных топлив;

– автономность работы установок позволяет использовать их в труднодоступных и удаленных местах добычи нефтепродуктов.

Процесс также имеет и некоторые недостатки. Пожалуй, главным из них является относительно короткий межрегенерационный пробег, который составляет порядка 250 – 300 часов. Однако после дезактивации катализатора его каталитическая активность может быть восстановлена при помощи окислительной регенерации.

Некоторые показатели для процесса «цеоформинг» представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Показатели процесса «цеоформинг»

Сырье	Автобензин, выход целевого продукта, %		
	АИ-80	АИ-92	«Евро-супер-95»
фр. 35-160 ^{o}C	80-90 %	65-75 %	60-67 %
фр. 70-180 ^{o}C	85-92 %	70-80 %	65-75 %

В данный момент начали появляться различные процессы, являющиеся своего рода модифицированными вариантами «цеоформинга». Например, при переработке ПБФ в присутствии олефинов, и/или спиртов, и/или простых эфиров в количестве 5-20 % от массы подаваемого на переработку сырья значительно увеличивается выход жидкого высокооктанового катализата, а также происходит снижение энергетических затрат процесса [48].

Создание процесса «цеоформинг» привело к разработке процессов на его основе – «Биформинг» и «БИМТ» (бинарные моторные топлива).

Процесс каталитической переработки нефтяных дистиллятов с температурой выкипания 35-360 ^{o}C в ВОК, зимние дизельные топлива проводимый в одну стадию, получил название БИМТ [49]. В процессе применяются цеолитные катализаторы ИК-30-БИМТ, не содержащие благородные металлы. «БИМТ» проводят в реакторах со стационарным слоем катализатора, температура процесса 350-450 ^{o}C, давление может достигать 20 атм. Технология позволяет значительно упростить классическую схему переработки нефтяных дистиллятов, при этом уменьшается стоимость конечного продукта – высокооктанового моторного топлива. Технология «БИМТ» была успешно исследована в 2003 году на установке ОАО «Краснодар НИПИ Газпереработка» (г. Краснодар) мощностью 3-4 тыс т в год по сырью.

Процесс «Биформинг» также разработан В Институте катализа СО РАН. Данная технология сочетает в себе два процесса каталитической переработки углеводородного сырья – БИМТ и Аркон [50]. Сначала на катализаторе ИК-30-БИМТ протекает конверсия углеводородного сырья (начало кипения 35 ^{o}C - КК 360 ^{o}C) в высокооктановые моторные топлива, зимние дизельные топлива и сжиженные газы состава C_3-C_4. Затем, образовавшиеся газообразные продукты направляются в реактор процесса Аркон, для которого используется катализатор ИК-17-М. На данном катализаторе происходит преобразование газообразных продуктов в концентрат ароматических соединений. Этот метод был опробован на установке производительностью 1,5 тыс. т в год по сырью. По данной технологии происходит увеличение выхода жидких продуктов до 5 % по сравнению с обычной технологией «БИМТ».

1.2.2. Циклар

Процесс разработан компаниями ЮОП (UOP) и Бритиш Петролеум (British Petroleum). Сырьем для процесса являются алканы и алкены

состава C_3-C_5. В качестве катализатора используется цеолит типа MFI, модифицированный Ga. Температура процесса 475-575 ^oC, давление – 2-10 атм. Из-за высокой скорости закоксовывания катализатора требуется непрерывной регенерация катализатора, которая достигается за счет системы последовательных реакторов. Состав продуктов реакции слабо зависит от состава исходного сырья, в качестве которого используется пропан-бутановая фракция. Состав продуктов следующий: арены – до 64 %, H_2 – 6 %, топливный газ – около 30 %. В аренах преобладают толуол и бензол (до 41 % и до 31 %, соответственно). Конечный целевой продукт можно использовать в качестве сырья для нефтехимической промышленности или в качестве ВОК моторных топлив. Данная технология была опробована на опытно промышленной установке компании Бритиш Петролеум.

1.2.3. Аромакс

Процесс разработан компанией Шеврон (Chevron). В качестве сырья для используются углеводороды состава C_{6+}. В роли катализатора выступает система (Pt/KL), состоящая из высокодисперсной Pt, которая нанесена на калийзамещенный цеолит. Температура процесса 350-470 ^oC, давление 2-5 атм. Для проведения процесса необходимо присутствие ВСГ. Целевым продуктом являются преимущественно арены. Полученный продукт можно использовать в качестве ВОК моторных топлив, а также в качестве сырья для нефтехимических процессов. Главный недостаток процесса «аромакс» – это очень высокая чувствительность катализаторов к наличию серы в исходном сырье. Поэтому для данного процесса необходима глубокая гидроочистка сырья.

1.2.4. Платформинг

Процесс «платформинг» разработан в 1949 г. компанией ЮОП (UOP) США. Данный процесс представляет собой разновидность

каталитического риформинга. Конечным целевым продуктом являются арены, которые могут быть использованы в качестве высокооктановых добавок или как сырье для нефтехимических процессов. В качестве сырья для «платформинга» используются углеводороды состава C_{6+}. В роли катализатора используется система $PtRe/Al_2O_3$-Cl. Процесс проводят при температуре 480-500 ^oC и давлении 3,5 атм в присутствии ВСГ. В процессе конверсии углеводородов предусматривается непрерывная регенерация катализатора. Состав и выход продуктов сильно зависят от состава исходного сырья. Выход аренов может составлять порядка 72-76 %. Недостатком процесса как и в случае «аромакс» является чувствительность катализатора к содержанию серы, в результате чего необходима гидроочистка сырья.

1.2.5. М2-форминг

Процесс предложен компанией Мобил (Mobil). В качестве сырья для данного процесса используются алканы и алкены состава C_3-C_6. Целевым продуктом являются арены, которые можно использовать в качестве высокооктановых добавок к бензинам и как сырье для нефтехимических процессов. В роли катализатора для М2-форминга используется Н-форма цеолитов типа ZSM-5. Температура процесса 540-575 ^oC, давление от 1 до 20 атм. Объемная скорость подачи сырья варьируется в широких пределах в зависимости от типа используемого сырья. Выход жидкого катализата может составлять 54 %, а октановое число по исследовательскому методу достигает 104 пункта. Во время процесса образовавшиеся легкие углеводороды выделяют и снова направляют в реактор. Таким образом выход аренов ограничивается содержанием H_2 в исходном сырье и продуктах реакции.

1.2.6. Альфа-процесс

Процесс разработан компанией Санье Петрокемикал (Sanyo Petrochemical Ltd., Япония). В качестве сырья используются углеводороды состава C_4-C_5 с содержанием олефинов от 30 % до 60 %. Производство ВОК из газов нефтепереработки, содержащих большое количество олефинов, является новым направлением нефтехимии. В роли катализатора выступает модифицированная система $Zn/MFI/Al_2O_3$. Температура процесса 480-550 ^oC, давление 2-5 атм, объемная скорость подачи сырья 0,9-6,5 $ч^{-1}$. Конечным целевым продуктом являются арены, углеводороды состава C_{5+} и отводящийся из реакции газ. В аренах преобладает БТК фракция (бензол, толуол и ксилолы). Первая испытательная промышленная установка была построена в 1993 году в городе Окуяма (Япония). Мощность установки – 3,5 тыс. баррелей в день.

Аналогичный процесс разработала московская компания ООО «Сапр-Нефтехим» (Россия). В роли катализатора выступает металлзамещенный цеолит типа MFI. Данный процесс был внедрен в Литве на Мажейском нефтеперерабатывающем заводе [51, 52].

Несмотря на существование описанных промышленных процессов, на данный момент по-прежнему идет поиск и разработка современных энерго- и ресурсосберегающих технологий нефтепереработки. Использование цеолитов для создания новых каталитических систем, применяемых в процессах переработки углеводородного сырья, значительно расширяет сырьевую базу и технологические возможности для получения ценных нефтехимических продуктов.

1.3. Механизм превращения углеводородов на цеолитах

Цеолиты являются катализаторами для очень многих реакций, протекающих по кислотно-основному типу. Конверсия углеводородов на ЦСК проходит через ряд последовательно-параллельных реакций. Эти

реакции осуществляются по карбоний-ионному механизму [53]. Лимитирующая стадия процесса – первичная активация алканов. Эта реакция приводит к образованию карбкатионов или алкенов, которые более реакционноспособны, чем алканы.

В основе ионного механизма каталитического крекинга, протекающего на цеолитных катализаторах, лежит представление о карбкатионах: карбониевых и карбениевых ионах. «Классические» карбениевые ионы (или ионы карбения) представляют собой производные CH_3^+ и характеризуются малой степенью взаимодействия между карбкатионным центром и структурными фрагментами в β- или более отдаленных положениях: $CH_3–C^+-CH_2–CH_3$ (рисунок 1.7) «Неклассические» карбониевые ионы являются производными CH_5^+ [3, 34, 35, 54, 55]

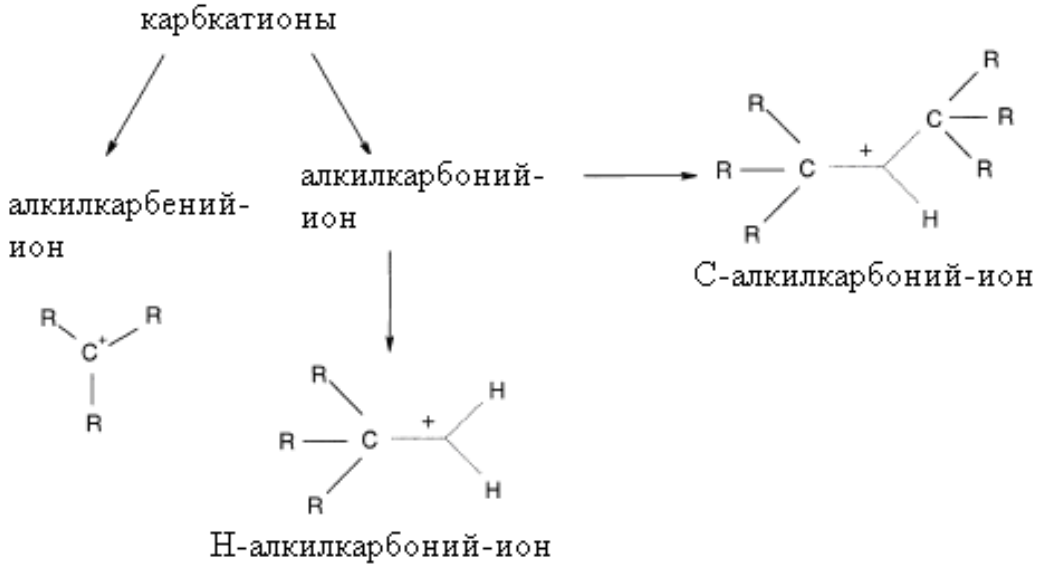


Рисунок 1.7 – Структура карбениевых и карбониевых ионов

Обычно считают, что в превращениях углеводородов, катализируемых твердыми кислотами, адсорбированные ионы алкилкарбения и алкилкарбония являются короткоживущими промежуточными соединениями. Эти активные промежуточные соединения определяют состав продуктов каталитического крекинга алканов.

Ион карбония может образовываться двумя путями. В первом случае происходит непосредственное взаимодействие алканов с кислотными центрами катализатора. Во втором случае ион карбония образуется в результате протонирования алкенов, которые могут содержаться в исходном сырье или образовываться в результате реакций термического крекинга.

На рисунке 1.8 показана схема возможных взаимодействий молекул алканов с кислотными центрами цеолитов:

1. Слабый кислотный центр Льюиса (L-центр) отрывает гидрид-ион от молекулы алкана;
2. Сильный кислотный центр Бренстеда (B-центр) разрывает связь C–H с выделением водорода;
3. Сильный кислотный центр Бренстеда разрывает связь C – C молекулы парафина с образованием молекулярных соединений меньшей массы.

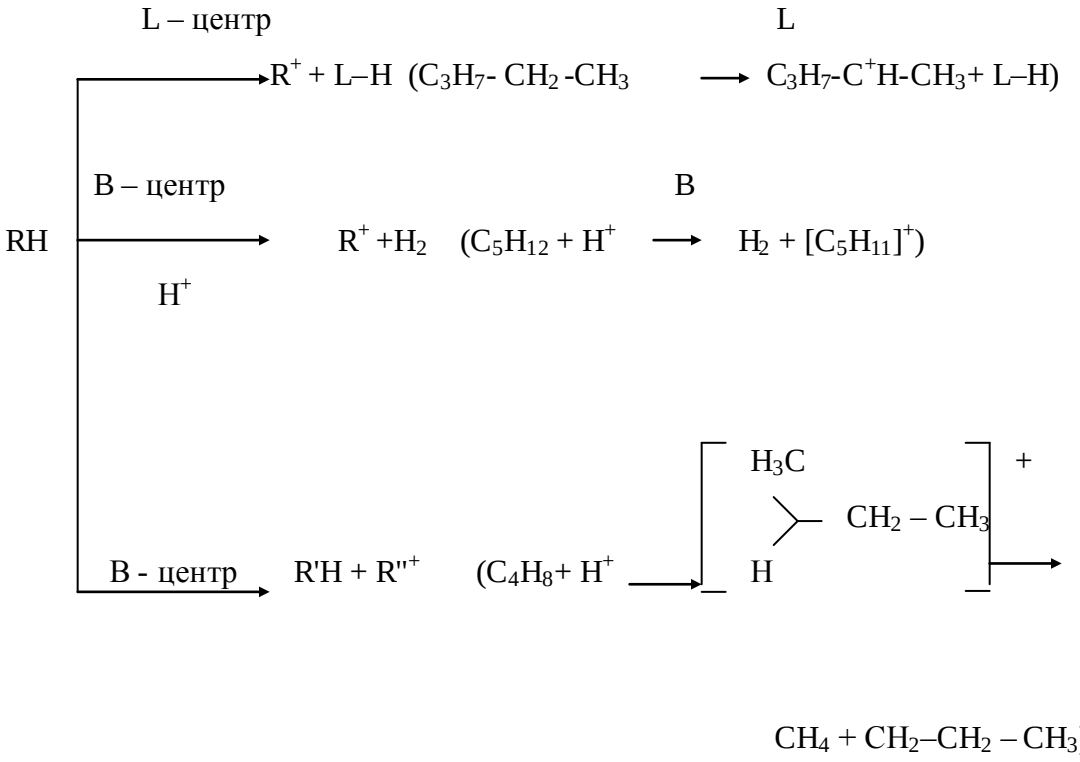


Рисунок 1.8 – Схема превращения углеводородов на кислотных центрах цеолита типа MFI

Общая схема превращения алканов на цеолитах выглядит следующим образом (рисунок 1.9):

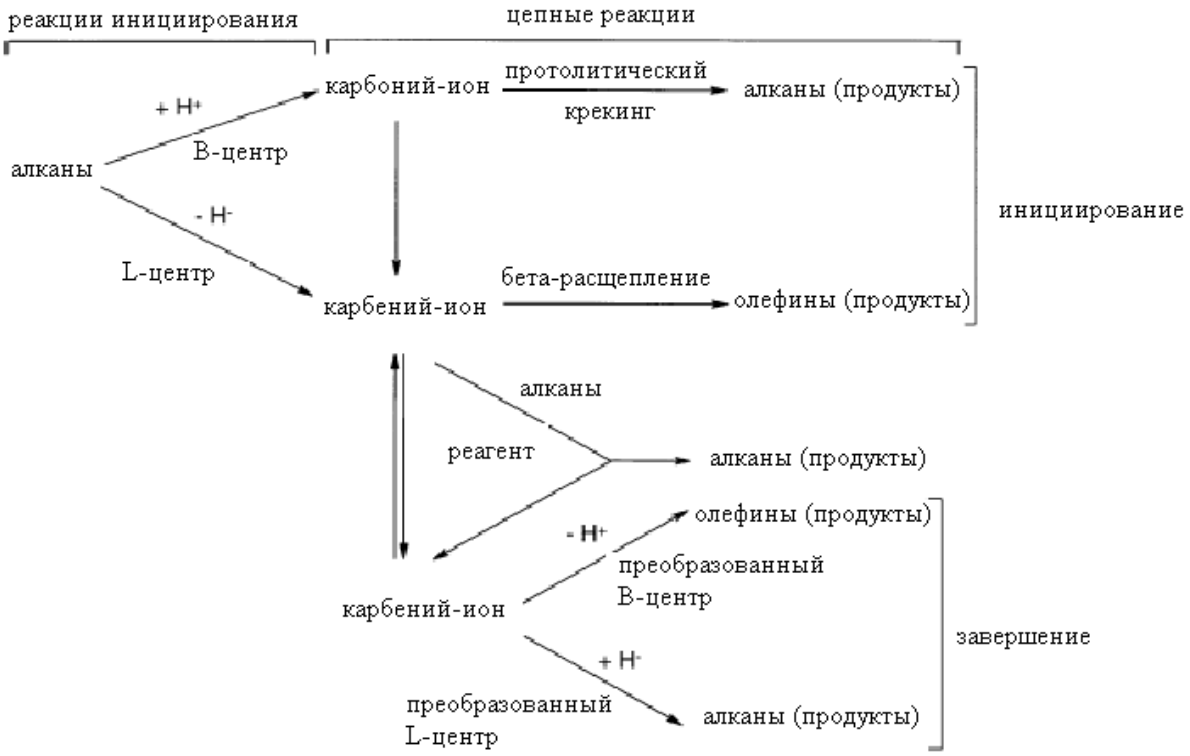


Рисунок – 1.9 Общая схема превращения алканов на цеолитах

В целом превращение углеводородов включает основные стадии (рисунок 1.10) [45] :

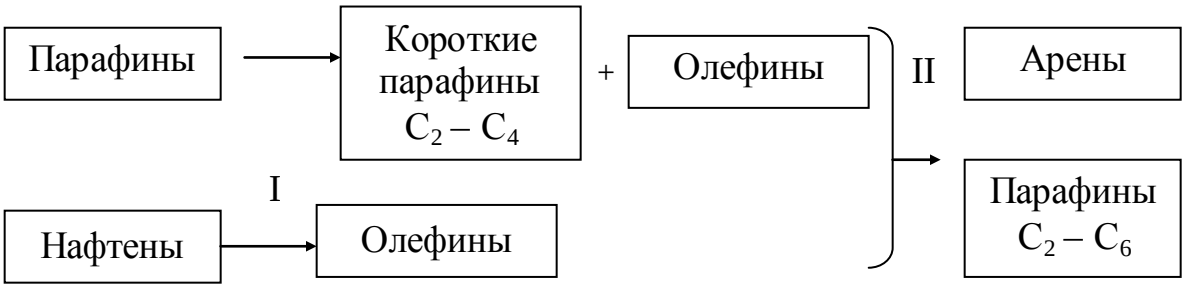


Рисунок – 1.10 Схема основных стадий превращения углеводородов на цеолитах

Для первой стадии процесса характерны реакции разрыва углеводородной связи С – С, в результате чего образуются промежуточные

олефиновые фрагменты, обладающие большим эндоэффектом. Для второй стадии характерны реакции перераспределения H_2, в результате которых алкены превращаются в алканы и арены, обладающие большим экзоэффектом. В основном в ходе реакций перераспределения образуются изо-алканы состава C_5. Вместе с основными реакциями также протекают реакции алкилирования промежуточными олефиновыми фрагментами изо-алканов и аренов, реакции изомеризации алканов и циклоалканов, реакции диспропорционирования и изомеризации аренов (рисунок 1.11). Несмотря на то, что отдельные стадии процесса «цеоформинг» имеют экзоэффект, суммарный процесс обладает эндоэффектом.

На основании анализа литературных данных каталитических исследований [56, 57] можно заключить, что главную роль в протекании реакций крекинга играют сильные кислотные центры цеолитов.

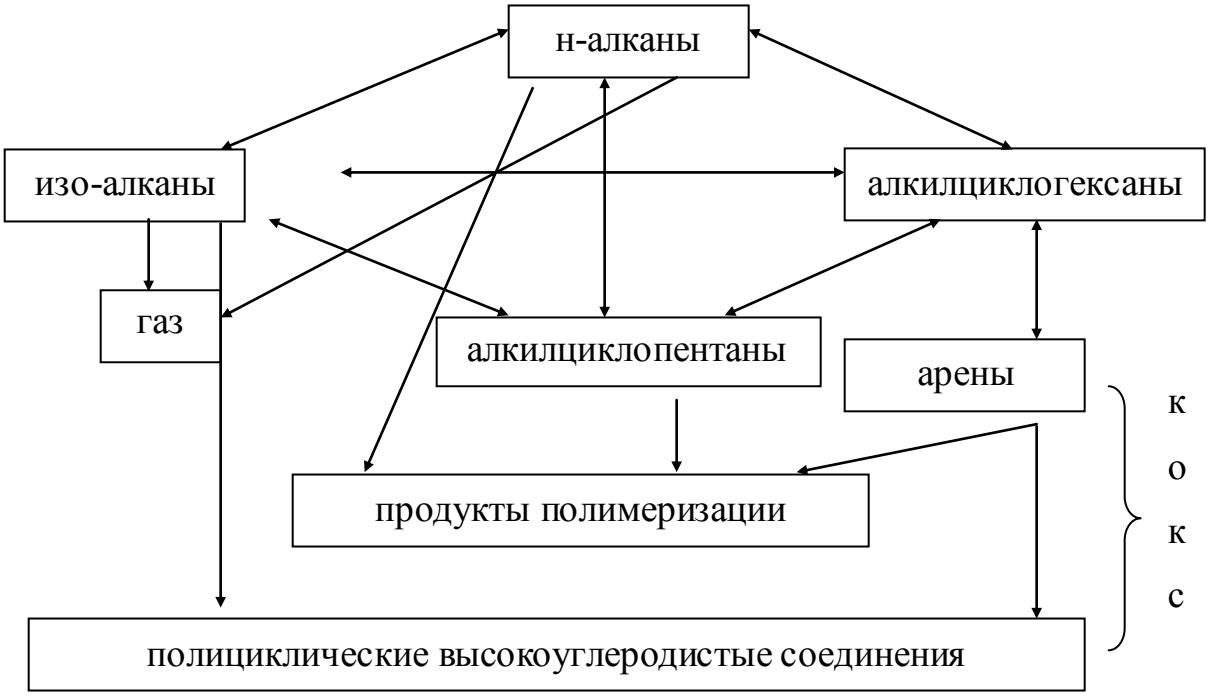
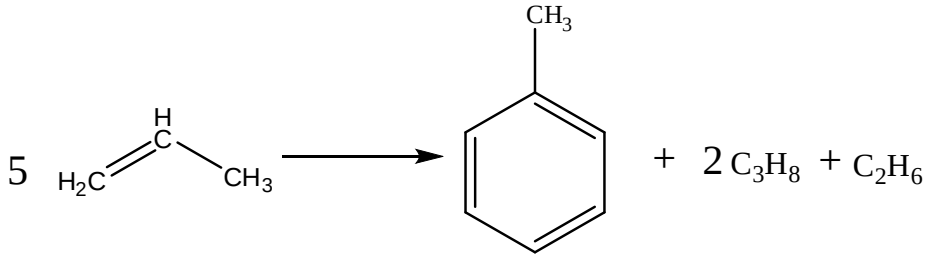


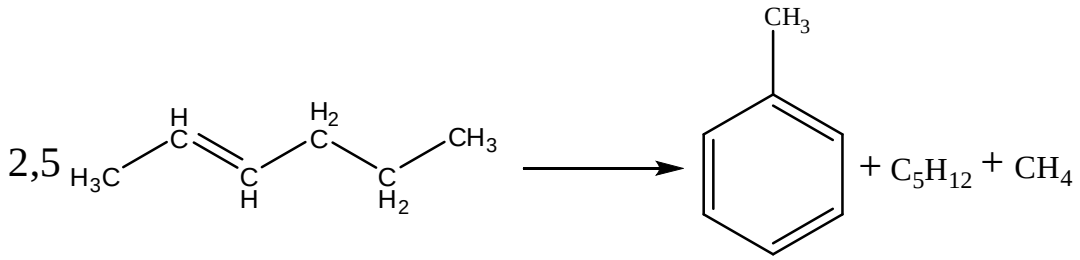
Рисунок 1.11 – Схема превращения углеводородов на цеолитных катализаторах

Далее происходит конверсия образовавшихся алкенов на кислотных центрах цеолитов. Многие исследования превращения алкенов на цеолитах свидетельствуют о том, что при низких температурах протекают реакции изомеризации двойной связи [58] и реакции скелетной изомеризации [59] алкенов. В области более высоких температур также протекают реакции олигомеризации и полимеризации [60]. При температурах выше 200 ºС начинают протекать реакции перераспределения H_2, в результате которых происходит образование алканов состава C_2-C_6 и аренов [61]. В области температур свыше 300 ºС идет крекинг продуктов алкилирования и полимеризации [62].

Данные реакции протекают по кислотно-основному типу через образование промежуточных карбоний-ионов с помощью протонного или гидридного переноса [63]. Для процесса «цеоформинг», протекающего в области температур 320-460 ºС, наиболее вероятны реакции перераспределения H_2 между алкенами (уравнения 1.1-1.2) [40], которые идут с небольшим тепловым эффектом и наименьшей энергией активации [64]:



(1.1)



(1.2)

В работах [58, 65] было показано, что образование аренов происходит непосредственно из алкенов C_2-C_4 (в основном пропен и бутены), которые получаются в результате реакций крекинга и дегидрирования. Лимитирующей стадией реакции ароматизации является

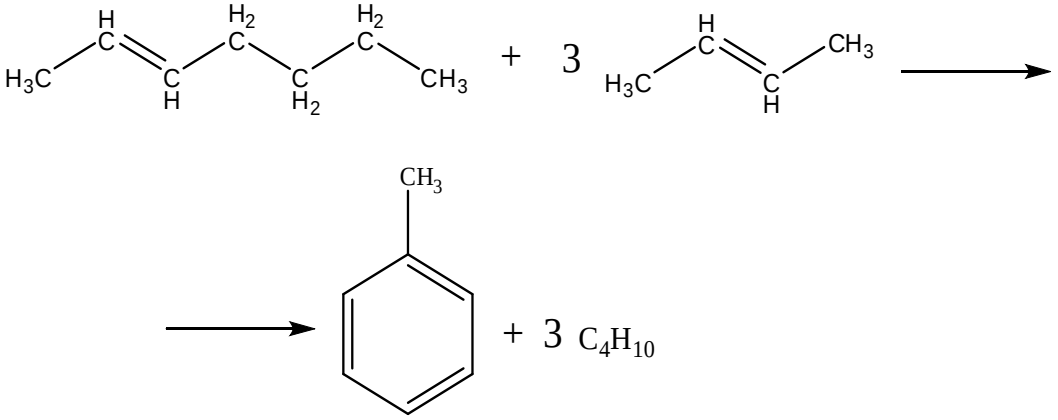
стадия передачи гидрид-иона от алкена к карбкатиону [66]. Далее идет стадия дегидроциклизации с образованием циклических углеводородов C_6, затем происходит перенос H_2 между циклическими углеводородами и низшими алкенами с образованием аренов и алканов.

Также арены могут образовываться из продуктов олигомеризации низших алкенов, при этом конверсия олигомеров может протекать разными способами:

1) Происходит последовательное отщепление H_2 от олигомеров с последующей термической циклизацией образовавшихся полиенильных структур.

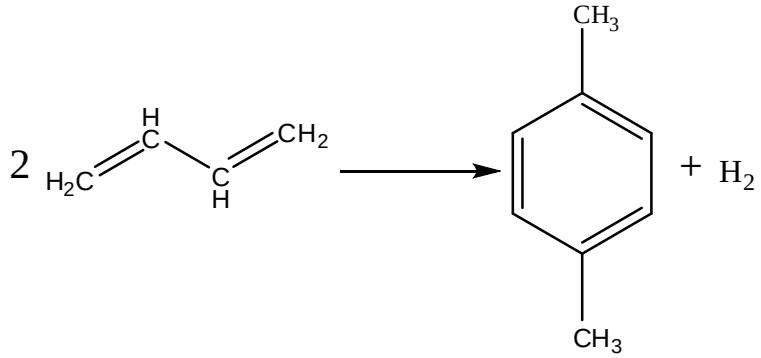
2) В результате частичного крекинга происходит образование очень реакционноспособных аллильных ионов карбения, которые затем легко превращаются в ди- и триенильные катионы с дальнейшим превращением в арены.

3) Идет образование алканов C_2-C_6 и алкилбензолов C_{7+}, в результате сопряженного гидрирования получающихся алкенов (уравнение 1.3).



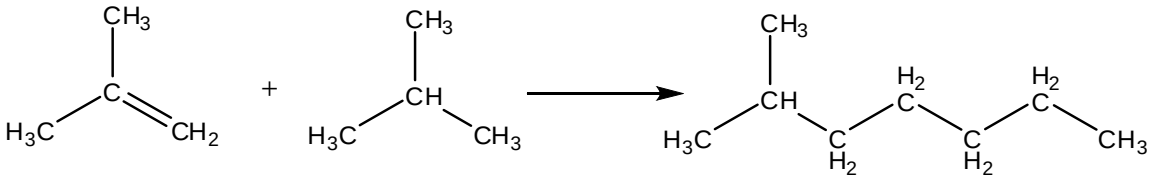
(1.3)

В работе [67] показано, что для некоторых цеолитов возможна реакция циклизации олигомеров через образование промежуточных диенов с последующим превращением в арены (уравнение 1.4).

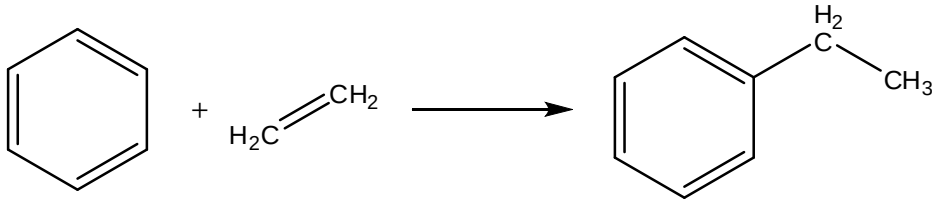


(1.4)

Помимо основных реакций также могут протекать реакции алкилирования промежуточными алкенами изо-алканов и аренов исходного сырья и продуктов реакции (уравнения 1.5,1.6) [68].

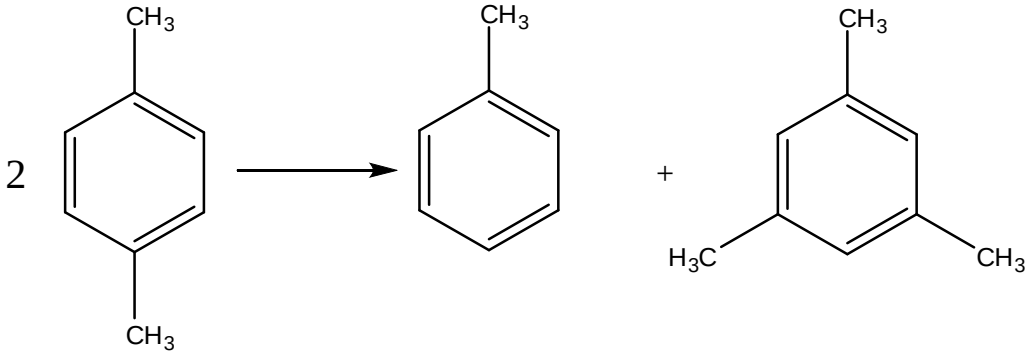


(1.5)

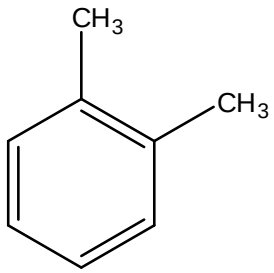


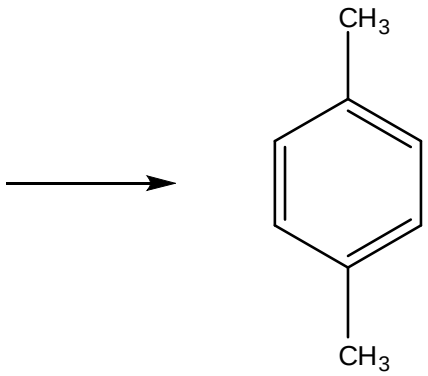
(1.6)

Также на кислотных центрах цеолитов могут протекать реакции диспропорционирования (уравнение 1.7) и изомеризации аренов (уравнение 1.8), а также изомеризации алканов (уравнение 1.9) и циклоалканов [29, 69] :

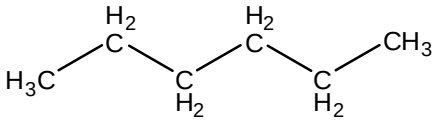


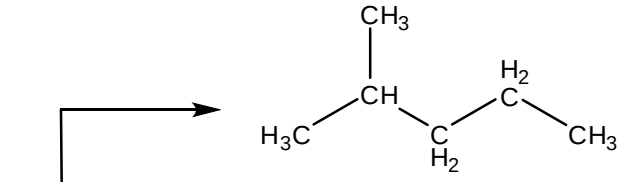
(1.7)

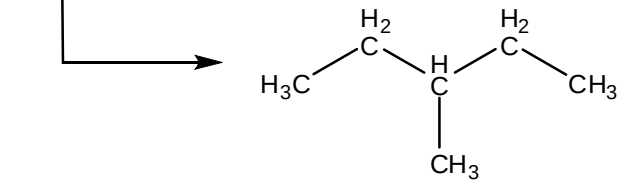




(1.8)







(1.9)

На чистых немодифицированных цеолитах реакции дегидрирования практически не протекают. Схема превращений агрегированных компонентов, составленная исходя из технологических особенностей процесса переработки газовых конденсатов и имеющихся экспериментальных данных, представлена на рисунке 1.12.

Объединение изо-алканов и циклоалканов в один агрегированный компонент происходит из-за их близкой реакционной способности и возможности анализа на малогабаритных установках.

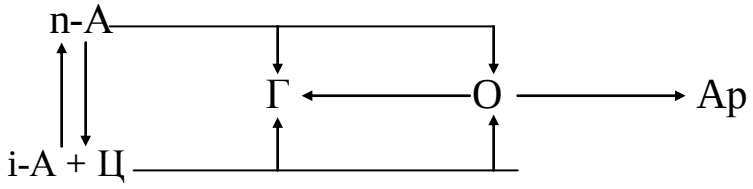


Рисунок 1.12 – Схема превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, где n-A – н-алканы, i-A – изо-алканы, Ц – циклоалканы, Г – углеводородные газы (C_2–C_4), O – олефины, Ар – арены.

Таким образом, превращение углеводородов на цеолитах представляет собой многомаршрутный процесс, состоящий из ряда последовательно-параллельных реакций. В первую очередь идет образование непредельных углеводородов. На Н-цеолитах непредельные соединения образуются в основном за счет реакций крекинга исходных алканов и циклоалканов, тогда как на модифицированных цеолитах непредельные углеводороды образуются преимущественно за счет реакций дегидрирования алканов и в незначительной степени за счет реакций крекинга [63, 69]. Наличие сильных бренстедовских кислотных центров обуславливает возможность декатионированных цеолитов активировать молекулы низших алкенов с последующей дегидроциклизацией образующихся интермедиатов. Реакции крекинга алканов, олигомеризации и частичного расщепления алкенов и реакции циклизации непредельных промежуточных соединений также протекают благодаря наличию бренстедовских кислотных центров. В результате дальнейшего депротонирования и перераспределения водорода образуются арены и алканы в соотношении 1:3. Именно это соотношение ограничивает выход продуктов ароматизации.

1.4. Строение и структура гетерополисоединений

К ГПС относятся гетерополикислоты (ГПК) и их соли. Гетерополикислотами называются соединения, представляющие собой производные от кислородных кислот и соответствующие формуле $[X_nM_mO_y]$, где M – обычно Mo или W (возможно Nb или Ta), X – комплексообразующий атом B, Si, P, Cr, Mn, As, , Fe, Co, Cu, Zn, Ti, Ga. Атомы металла, которых по числу содержится в ГПК больше всего, вместе с атомами кислорода объединяются в комплесные лиганды [70]. Ионы кислорода в ГПК практически полностью замещены на кислотные остатки других кислот.

ГПС получают в растворах, из которых затем можно выделить их в твердом состоянии. Главное отличие ГПС от других комплексных соединений заключается в том, что в их составе содержится большой комплексный анион, который образован из оксоанионов как минимум двух разных элементов. Перемешивание молибдатов и силикатов в кислых растворах приводит к образованию молибдокремниевой кислоты $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$. Если на один атом Si приходится 12 атомов Mo, то данные комплексные соединения называются насыщенными. Соотношение 1:12 является предельным и его нарушение в большую сторону (например, 1:13 или 1:14) может происходить только в очень редких случаях. Соединения, в которых соотношение атомов Si и Mo равно 1:11, 1:10, 1:9, 1:8 и т.д., называются ненасыщенными. Для Mo и W наиболее характерны ГПС с соотношениями 1:12, 1:9 и 1:6.

При образовании ГПС атомы металлов, входящие в координационную сферу комплексов, способны образовывать в водных растворах различные полимерные соединения, которые называют изополисоединениями. Непосредственно гетерополианион образуется в две стадии. На первой стадии идет образование комплексного соединения за счет координации 2 атомов металла вокруг комплексообразующего атома. На второй стадии протекает процесс обогащения металлом образованного на первой стадии комплекса, при этом наиболее вероятно, что структура комплекса не претерпевает изменений.

Основные структурные элементы кристаллических ГПС – это октаэдры MO_6. В центре октаэдров располагаются атомы металла, а атомы кислорода находятся в вершинах данных октаэдров. На основании рентгеноструктурных данных октаэдры являются не идеальными, а искажены [70].

Самыми распространенными являются ГПС структуры Кеггина, формула аниона которых выглядит следующим образом

$[X^{n+}M_{12}O_{40}^{n-8}]$. Эти ГПС были названы по имени английского ученого, который впервые определил их структуру. Все гетероатомы комплексного аниона X^{n+} обладают малым радиусом, благодаря чему они легко могут помещаться в центре «кислородного» тетраэдра.

Структура ГПС кеггиновского типа строится вокруг центрального тетраэдра XO_4^-. Этот тетраэдр окружен двенадцатью октаэдрами MO_6, которые соединены в 4 триплета M_3O_{13}, которые в свою очередь состоят из 3 октаэдров, соединенных ребрами (рисунок 1.13). Четыре триплета M_3O_{13} соединяются вершинами между собой и с центральным тетраэдром XO_4. ГПС структуры Кеггина имеют кубическую пространственную решетку. Сфера образовывается двенадцатью атомами металла, которые располагаются в серединах ребер куба (рисунок 1.14).

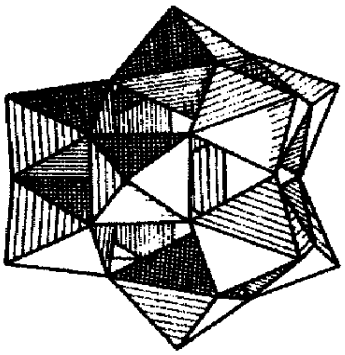


Рисунок 1.13 – Упаковка комплексных анионов кеггиновского типа в виде отдельных октаэдров MO_6.

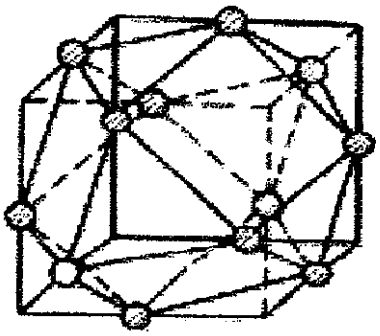


Рисунок 1.14 – Расположение атомов Mo в комплексном анионе $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$.

Сильное электростатическое отталкивание внутри ГПС приводит к тому, что атомы металла смещаются от геометрически правильного центра октаэдра, образуя, таким образом, искаженные структуры. Для таких структур характерно наличие укороченных связей M=O, именно поэтому происходит взаимодействие между собой сразу нескольких октаэдров. В

ГПС кеггиновского типа имеется по 12 связей различного типа, а именно: укороченные связи М=О, практически линейные связи М=О, мостиковые связи М-О-М. Максимальное расстояние наблюдается у связи М-О 0,22 – 0,23 нм. Длина связи между атомами металла и центральным комплексообразующим атомом зависит от радиуса центрального атома.

Работы по использованию ГПС в катализе представляют собой интересную область для новых синтетических возможностей в создании новых катализаторов. Эти исследования дали возможность лучше понять механизм каталитического действия ГПС, благодаря чему были созданы новые промышленные процессы [71].

ГПС обладают уникальными физико-химическими свойствами. Катализаторы на основе ГПС эффективны для реакций как кислотного так и окислительного типа. Часто каталитические системы на основе ГПС получаются более активными и селективными по сравнению с катализаторами используемыми для данных процессов.

Большая активность катализаторов на основе ГПС структуры Кеггина молибденового ряда может объясняться повышенной дисперсностью оксомолибденовой фазы после прокаливания, наличием непосредственного молекулярного взаимодействия между активными компонентами Mo и Co, что препятствует миграции атомов промотора в глубь носителя, и как показано в работе [72], зависит от вида и электронного состояния гетероатома в использованном ГПС.

Авторы работы [73] показывают, что использование различных ГПС ряда вольфрама в качестве модифицирующей добавки для приготовления Ni-катализаторов дает некоторые преимущества. А именно такие катализаторы обладают большей удельной поверхностью металлического Ni на носителе, высокой дисперсностью и повышенной термической стабильностью (нагрев до 400 - 500 ^{o}C не вызывает изменения свойств) по

сравнению с известными промышленными Ni-Cr катализаторами. Также данные катализаторы проявляют высокую гидрирующую активность [73].

В работе [74] на примере ГПС молибденового ряда было показано, что структуры ГПС устойчивы до 500 ^{0}С. При потере воды в структуре аниона Кеггина в ГПС создаются анионные вакансии вместо удаленных вместе с водой ионов кислорода. Эти вакансии могут участвовать в гетеролитической диссоциации водорода, и, таким образом, в спилловере водорода. Как показано многими авторами [75,76] наличие гидроксильных групп способствует спилловеру водорода и можно предположить, что гидрируемое органическое соединение будет адсорбироваться на поверхности ГПС.

Исследование пористой структуры катализаторов [72] показало, что ГПС не только служат химическим модификатором, но и изменяют микропористую структуру. Изменения распределения пор по радиусу при нанесении ГПС можно объяснить тем, что анионы Кеггина в основном выстилают поверхность тех пор носителя, которые имеют средний размер пор 3-8 нм. При этом часть из них становится недоступной. Образование микропор радиусом 2-3 нм очень благоприятно для формирования активных центров гидрирования ароматических углеводородов. Можно предположить, что в процессе катализа ГПС адсорбирует органическую молекулу и облегчает перенос водорода. В пользу этого предположения можно привести ряд свидетельств участия вольфрамосодержащих ГПС в переносе водорода и каталитических реакциях гидрирования и изомеризации [77-80]. В работе [79] было изучено гидрирование алкенов, а в работе [80] – скелетная изомеризация н-пентана в присутствии водорода на $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$. Добавление к этому ГПС Pt или Pd значительно улучшало его гидрирующие свойства. По-видимому, водород может поглощаться не только поверхностью, но и объемом ГПС.

Из анализа литературных данных видно, что применение ГПС в катализе выглядит очень перспективным. Однако в литературе мало описано влияние модифицирующей добавки ГПС вольфрамого и молибденового рядов на каталитические свойства цеолитов типа ZSM-5 для процесса облагораживания ПБФ газового конденсата, вследствие чего проведение исследований по данной теме является актуальным.

1.5. Модифицирование цеолитных катализаторов

Модифицирование катализатора металлами является эффективным способом изменения свойств ВКЦ типа ZSM-5 для изменения его активности и селективности в процессах нефтепереработки. Существует три основных способа введения промотирующей добавки металла в цеолит: пропитка цеолитов растворами солей, механохимическое смешение и внедрение металла в каркас цеолита на стадии синтеза за счет частичного изоморфного замещения ионов алюминия в решетке на ионы вводимого в цеолит металла. Полученные по одному из данных способов катализаторы полностью сохраняют структуру цеолита, однако они обладают рядом специфических особенностей, которые будут зависеть от природы модификатора и способа его введения в цеолит. В цеолитном каркасе происходит локальное распределение зарядов. Эти заряды выступают в роли центров, которые способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия [81]. После изоморфного замещения ионов алюминия в цеолите, его активность в процессе конверсии углеводородного сырья обычно падает.

После механического смешения цеолитов с металлами возможно изменение целого ряда физико-химических свойств цеолитов:

а) уменьшение размера частиц, вызванное увеличением количества атомов, находящихся на поверхности цеолита;

б) появление дополнительных дефектов верхних слоев кристаллической структуры с переходом их в аморфное состояние с повышенными значениями свободной энергии;

в) появление «новых» поверхностей из-за скалывания внешних слоев кристаллов, что приводит к образованию свободных радикалов из-за появления нескомпенсированных валентностей [82].

Благодаря этому изменяется реакционная способность цеолитов, модифицированных механическим смешением. Главным образом увеличивается селективность катализатора в образовании аренов из ПБФ. Это связано с уменьшением концентрации сильных бренстедовских кислотных центров в результате механического смешения [83].

Существуют различные мнения о том, в каком виде находятся введенные в цеолит металлы. Ряд исследователей считает, что после термической обработки прокаленные образцы содержат металлы главным образом в форме оксидов, которые распределяются на верхних поверхностных слоях. Частично эти оксиды могут встраиваться в кристаллическую решетку цеолита [84]. Также может происходить одновременное образование очень малого количества катионов, которые способны занимать тетраэдрические позиции в решетке. Другая группа исследователей [85, 86], наоборот, считает, что металлы встраиваются в основном в каркас цеолита. При этом если количество введенного металла мало (до 1,5 мас. %), то он будет располагаться главным образом на внешней поверхности. По мере увеличения количества вводимого металлического модификатора металл выходит за пределы каркаса, образуя крупные внекаркасные кластеры. Из-за этого часть металла «пропадает», т.к., находясь внутри кластера, металл не проявляет свойства кислотного центра. Можно сделать предположение, что металл в цеолите может находиться в 3-х основных состояниях [87]. Первое состояние – это изолированные ионы, которые находятся в тетраэдрических позициях

внутри каркаса цеолита. Второе состояние - внерешеточные катионы или малоядерные комплексы внутри микропор цеолита. Третье состояние – это тонкодисперсная фаза оксида на поверхностных слоях цеолитов. В работе [88] показано, что после воздушной термообработки цеолитных катализаторов, модифицированных наноразмерными порошками металлов, они переходят в различные оксидные формы на поверхности цеолита.

В работе [89] было показано, что эффективными модифицирующими агентами для увеличения выхода аренов в продуктах реакции превращения углеводородов являются Pt, Ga и Zn. В данной работе были исследованы каталитические свойства ВКЦ типа морденит и пентасил, модифицированных Pt, Zn и Ga. Синтезированные металлсодержащие системы на основе пентасилов проявили универсальные каталитические свойства: варьируя состав и условия проведения превращения н-гексана, можно получать либо высокооктановое моторное топливо, либо концентрат ароматических углеводородов с преобладанием фракции БТК (бензол, толуол, ксилолы). В то время как Pt-содержащие цеолиты обоих типов проявляют высокую активность в образовании метилпентанов и диметилбутанов из н-гексана – до 71% при селективности образования продуктов изомеризации > 90%. Показано, что введение платины приводит к снижению кислотности носителя и формированию активных центров, которые представляют собой окисленные частицы платины, стабилизированные на бренстедовских и льюисовских кислотных центрах [90 – 92]. Авторы работ [56, 57, 93] с помощью квантово-механических расчетов также показали, что введение частицы платины в натриевую и водородную формы ВКЦ приводит к формированию центров различной природы, формирование активного центра в последнем случае включает взаимодействие частицы платины с кислотным центром и подавлением кислотности носителя.

Авторами работы [58] исследована каталитическая активность металлсодержащих цеолитов типа ZSM-5, модифицированных наноразмерными порошками платины, никеля, железа и цинка в количестве 1,5 мас. %, в процессе облагораживания ПБФ фракции нефти. Установлено, что введение наночастиц металлов в цеолит повышает активность катализаторов, введение железа повышает активность катализатора в реакциях ароматизации. Так, при начальной температуре процесса 300 ºС получается бензин с ОЧ более 90 пунктов и содержанием аренов 47 мас. % и выходом катализата 82 %. На цеолите, модифицированном Pt, Ni или Zn, при 300 ºС образуется на 10 % больше катализата, содержание ароматических углеводородов уменьшается по сравнению с бензином, полученным на Fe/ВКЦ. Так же авторами показано, что после прокаливания на воздухе Ni, Fe, Zn- содержащие ВКЦ обладают большей ароматизирующей активностью при переработке прямогонного бензина, чем свежеприготовленные. Прокаливание исходного ВКЦ и Pt/ВКЦ приводит лишь к небольшому увеличению выхода жидких продуктов реакции и углеводородов изостроения (около 2 %), что объясняется сохранением структуры цеолита и высокой устойчивости платины к окислению.

Представляет интерес использование катализаторов с комбинированной микро-мезопористой структурой, которые сочетают преимущества цеолитных материалов (высокая кислотность, устойчивость к термопаровой обработке) и мезопористых молекулярных сит, имеющих крупные поры, наличие которых открывает путь к превращению крупных органических молекул и облегчает транспорт исходных реагентов и продуктов реакции. В работе [59] была изучена реакция гидроизомеризации н-октана на платиносодержащих микро-мезопористых катализаторах. Оптимальные каталитические свойства проявил катализатор, полученный рекристаллизацией цеолита BEA с Si/Al=25-31, с

содержанием микропор 35%, Pt 0,5-0,7 мас. %, обеспечивающий выход изо-C_8 25-34%, с селективностью 58-67 % при конверсии 38-59 %.

Модифицирование цеолитов катионами поливалентных металлов приводит к повышению гидрокрекирующей активности получаемого катализатора. Таким образом на основе модифицированных пентасилов возможно создание бифункциональных катализаторов, которые будут эффективны для проведения в одну стадию как гидродепарафинизацию так и гидроочистку ПБФ. На основе цеолита ЦВК в H-Mg-форме создан катализатор изомеризации н-парафинов состава C_5 – C_6, который предназначен для повышения октанового числа ПБФ и продуктов риформинга [60]. Каталитические исследования на цеолитах, модифицированных Mg и Fe, показали, что на данных катализаторах повышается глубина конверсии н-алканов и циклоалканов (в частности, н-гексана, н-октана и метилциклогексана). Важно, что природа вводимого катиона металла практически не влияла на активность и селективность полученного катализатора [61]. Бифункциональные катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5, содержащие металл, характеризуются высокой степенью селективности для производства бензиновых продуктов.

В работах [62 – 65] было показано, что цеолиты типа MFI, модифицированные Ga, обладают очень большой ароматизирующей активностью в конверсии углеводородов состава C_3 – C_7. В работе [62] рассматривалась модельная реакция конверсии н-гексана. Было установлено, что добавка оксида галлия Ga_2O_3 к цеолиту типа MFI в количестве 3,1 % приводит к увеличению выхода аренов с 39,2 мас. % до 47,1 мас. %. При этом увеличивался выход метана в газовой фазе с 0,6 мас. % для H/ZSM-5 до 3,5 мас. % для модифицированного Ga_2O_3 образца. Также значительно уменьшался выход пропана с 31,9 мас. % до 18,4 мас. %, соответственно. Авторы работы [62] отметили одну важную особенность в распределении аренов в получаемых продуктах реакции.

Т.к. исходным сырьем служил н-гексан, то было бы логично ожидать наибольшого выхода бензола по сравнению с выходом других продуктов реакции. Однако, несмотря на это, во всех исследованиях в конечных продуктах в основном содержался толуол.

В работах [66, 67] были исследованы каталитические свойства цеолитов типа MFI, модифицированных In. Данные катализаторы обладают ароматизирующей активностью аналогичной для галлимодифицированных цеолитов.

Использование в качестве модификаторов редкоземельных металлов также приводит к увеличению глубины превращения н-алканов в изо-алканы и арены. В работе [68] модифицирование катализатора ЦВК-ТМ-1327 (SiO_2/Al_2O_3=54) 0,2 % La приводит как к увеличению выхода катализата с 64,4 до 70,2 %, так и октанового числа с 40 до 50 пунктов в процессе конверсии н-гептана. Добавление 0,2 % La, Ce, Sm или Nd к цеолиту H/ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=35) увеличивает октановое число получаемого бензина с 69 до 80-82 пунктов по моторному методу [69]. Также важно отметить, что добавление редкоземельных металлов приводит к снижению коксообразования.

В работах [62,94] показано, что добавление Fe и Cr оказывает негативное влияние на выход аренов в продуктах реакции. На катализаторах Fe_2O_3/ZSM-5 и Cr_2O_3/ZSM-5 выход аренов в продуктах превращения н-гексана уменьшается с 39,2 мас. % до 21,0 мас. % и 20,3 мас. % соответственно. При этом возрастает выход легких алканов в газообразных продуктах реакции. Содержание пропана увеличивается с 31,9 мас. % до 37,0 мас. % и 36,0 мас. %, соответственно [62]. Скорее всего это обусловлено значительной гидрирующей активностью данных металлов, которые в ходе реакции находятся в низших степенях окисления. В работе [95] тоже отмечается снижение активности цеолитов, модифицированных Fe, по сравнению с H/ZSM-5 в процессе превращения

ПБФ в ВОК моторных топлив. В то время как, авторы работы [68] указывают на увеличение активности в реакции ароматизации н-гептана катализатора Fe-ЦВК и увеличение протекания реакций алкилирования с образованием изоалканов на Mn-ВКЦ по сравнению с исходным Н-ЦВК.

Для снижения стоимости катализаторов на основе пентасила предложено использовать композитный катализатор, включающий в свой состав кроме синтетического также доступный природный цеолит, предварительно обработанный [96]. В работе показана высокая активность катализаторов, приготовленных на основе предварительно обработанной и модифицированной шунгитовой породы, в реакции изомеризации н-гексана и узких углеводородных фракций.

Таким образом, из приведенных литературных данных видно, что к проблеме производства ценных органических продуктов с использованием каталитических систем на основе цеолитов [97-102] проявляется большой интерес, следовательно эта тема является актуальной. В зависимости от типа вводимого модификатора возможно смещение направления процесса в сторону получения аренов, изо-парафинов, нафтенов или олефинов. Однако ряд данных о влиянии модифицирующих добавок различных элементов носит противоречивый характер, что также определяет актуальность данной темы исследования.

1.6. Активации катализатора методом УФ-облучения

В работе [103] обсуждаются нетрадиционные методы увеличения каталитической активности нанесенных оксидных систем, основанные на селективном восстановлении ионов переходных металлов при низких температурах под действием УФ-света, γ-лучей и механохимической обработки в восстановительной атмосфере. Учитывая, что низкотемпературное восстановление проходит весьма селективно с образованием низкокоординированных поверхностных ионов, можно

ожидать появления интересных каталитических свойств в таких системах. Кроме того, высокая степень однородности восстановленных катионов делает эти системы особенно привлекательными для выяснения тонких деталей механизма каталитических реакций, протекание которых возможно и на термически восстановленных системах. Весьма важным является вопрос о перспективе практического использования облученных систем, которые широко применяются в обычном «термическом» катализе.

Свойства активных центров катализаторов в значительной степени зависят как от способа введения модифицирующей добавки в цеолит (ионный обмен, пропитка, механохимическое смешение и т.д.), так и от метода предварительной обработки катализатора (термическая активация, γ-облучение, УФ-облучение и т.д.).

Метод активации катализаторов с помощью УФ-излучения является довольно простым, поскольку не требует сложного оборудования и специальных условий для проведения, таких как повышенные температуры или организации защиты от жесткого ионизирующего излучения.

В последние годы стали появляться некогерентные узкополосные источники спонтанного УФ-излучения (эксилампы) [94]. Эксилампы являются сравнительно новым подклассом газоразрядных источников некогерентного спонтанного излучения ультрафиолетовой или вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Данные эксилампы излучают за счет распада эксимерных или эксиплексных молекул. Главная особенность этих молекул заключается в том, что они устойчивы в электронновозбужденном состоянии, тогда как в основном состоянии прочная связь отсутствует. В Институте сильноточной электроники СО РАН были разработаны KrCl-, XeBr- и XeCl-коаксиальные эксилампы барьерного разряда. Главное отличие данных эксиламп от люминесцентных и тепловых источников спонтанного излучения УФ диапазона заключается в том, что более 80 %

общей мощности излучения лампы может быть сосредоточено в узкой полосе излучения соответствующей молекулы (рисунок 1.15).

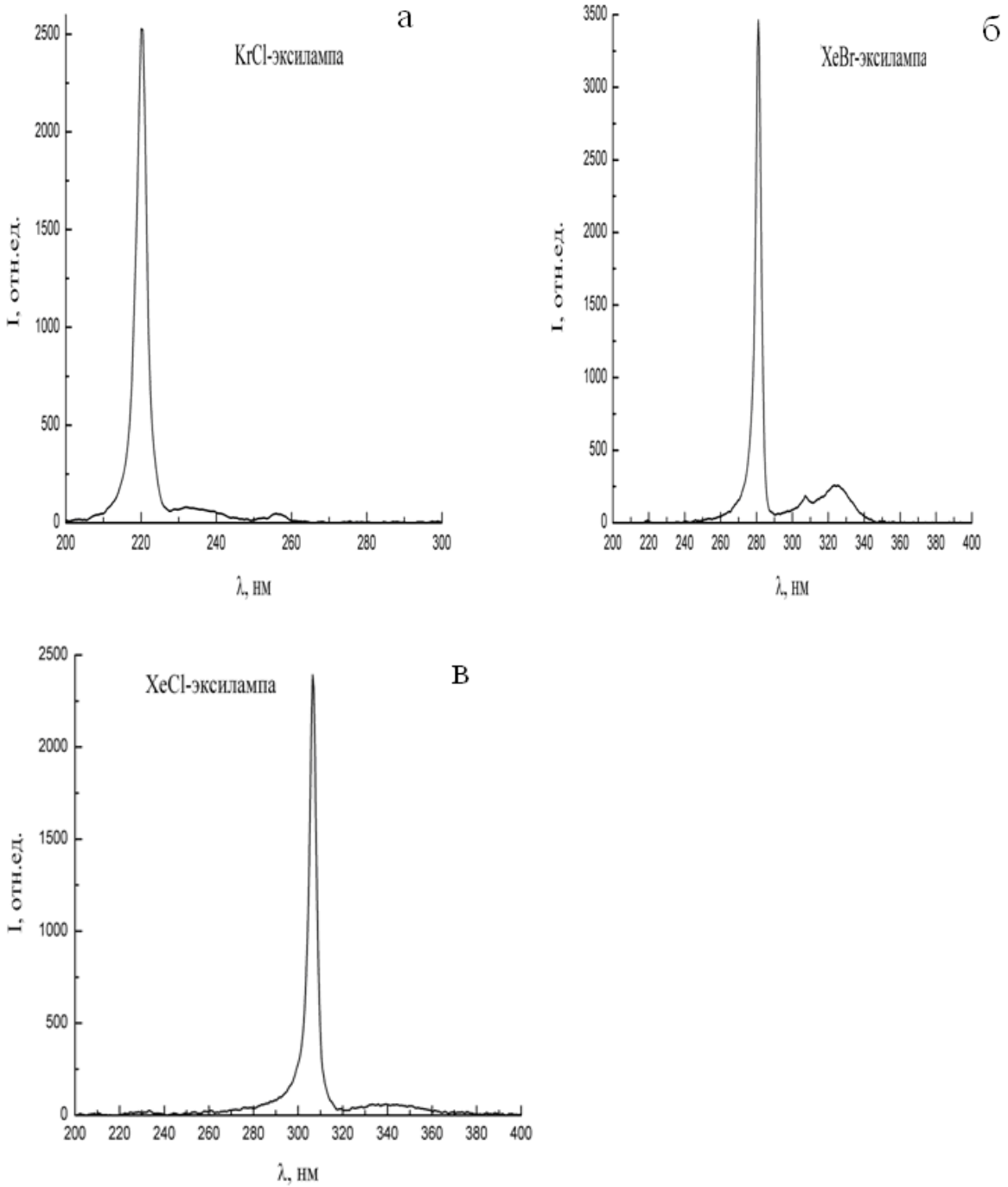


Рисунок 1.15 – Спектры излучения эксиламп барьерного разряда: а) KrCl, б) XeBr, в) XeCl

Эксилампы имеют много достоинств для их применения в качестве источников УФ-излучения:

- большое значение энергии фотона (3,5 – 10 эВ),

- относительно неширокая полоса излучения, соответствующая полосе излучения молекулы, используемой в эксилампе;

- высокая удельная мощность;

- возможность изменения геометрии излучающей поверхности;

- отсутствие ртути в эксилампах.

Рабочей средой в эксилампах являются инертные газы или смесь инертных газов с галогенами. В данных средах, образуемых в процессе возбуждения, наблюдается особенный характер релаксации энергии по электронным состояниям эксимерных или эксиплексных молекул.

Принцип работы эксиламп барьерного разряда состоит в возбуждении рабочей среды, которая находится в кварцевой колбе лампы, при прохождении электрического тока. Далее в разрядной лампе образуются эксимерные и эксиплексные молекулы [105-107].

Эксимерные и эксиплексные молекулы образуются в рабочей среде по разным каналам. Первый тип молекул образуется в результате реакций ассоциации:

$R^* + R + R \rightarrow R_2^* + R$,

где R*, R – атомы инертного газа в возбужденном и основном состоянии соответственно.

Второй тип молекул образуется за счет «гарпунных реакций» с участием галогенсодержащей молекулы и возбужденного атома инертного газа:

$R^* + TY(Y_2) \rightarrow RY^* + T(Y)$,

Также эксиплексные молекулы могут образовываться и в результате процесса ион-ионной рекомбинации, который протекает между положительным атомарным или молекулярным ионами инертного газа с отрицательными ионома галогенов

$R^+(R_2^+) + Y^- + M \rightarrow RY^* + M + (R)$,

где (R^+, R_2^+) – атомарный или молекулярный ион инертного газа, TY, Y_2 – галогенсодержащие молекулы, Y – атом галогена, Y^- - отрицательный ион галогена, M – сторонняя третья частица, которая должна уносить избыток образовавшейся энергии. В роли такой частицы могут выступать атомы рабочего или «буферного» инертных газов.

В настоящее время имеются работы об увеличении каталитической активности оксидных катализаторов под действием УФ-излучения за счет низкотемпературного селективного восстановления ионов переходных металлов с образованием низкокоординированных поверхностных ионов [103]. Однако данные о влиянии длин волн УФ-излучения и экспозиционных доз на увеличение каталитической активности катализаторов либо не полны, либо отсутствуют. Поэтому исследования о влиянии длины УФ-излучения на каталитические свойства ЦСК имеют очень важное значение. В связи с появлением в последние годы некогерентных узкополосных источников спонтанного УФ-излучения (эксиламп) [104] проведение таких исследований стало возможным.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение высококремнеземного цеолита

2.1.1. Методика синтеза

Синтез ВКЦ осуществляли гидротермальным способом [108]. В качестве исходных компонентов брали раствор соли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ марки ч.д.а., жидкое стекло Na_2SiO_3 (29 % SiO_2; 9 % Na_2O; 62 % H_2O). В качестве темплата брался гексаметилендиамин (ГМДА). Реакционную смесь готовили при интенсивном смешении водных растворов компонентов, при pH ≅ 10,8 и при добавлении раствора HNO_3 (0,1 н.). В реакционную смесь в качестве затравки вводился ВКЦ в количестве 1-1.5 % от массы используемого для синтеза оксида кремния.

Кристаллизация осуществлялась при фиксированной температуре 175 ^oC в автоклавах из нержавеющей стали в течение 6 суток. После кристаллизации твердая фаза отделялась от маточного раствора при помощи фильтрования. Промывка проводилась дистиллированной водой до pH ≤ 9. Затем образец высушивали при температуре 110 ^oC, и затем прокаливали для удаления ГМДА при 550 ^oC в течение 6 ч. По данной методике синтезировали цеолит Н-ЦКЕ-Г с SiO_2/Al_2O_3 = 50. Синтез, а также дальнейшее модифицирование и активация УФ-облучением полученного цеолита проводились в Международном научно-образовательном центре «Переработка углеводородного сырья с применением нанотехнологий» кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов ТПУ.

2.1.2. Декатионирование цеолита

Декатионирование цеолита Na/ЦКЕ-Г проводилось 2-х кратной обработкой 25 %-ным раствором NH_4Cl: на 10 г цеолита брали 100 г раствора. Раствор при постоянном перемешивании в течении 2 часов

находился на водяной бане при температуре 90 ^{o}C часов. Затем осадок (NH_4/ВКЦ) отфильтровывался, промывался дистиллированной водой, сушился. Затем проводилось прокаливание в течение 8 часов при температуре 550 ^{0}C. Далее полученный декатионированный цеолит прессовался, а затем гранулировался.

2.1.3. Модифицирование цеолита методом пропитки

На основании литературных данных видно, что применение ГПС вольфрамового и молибденового рядов представляет собой большой практический интерес. Использование их в качестве модификаторов позволяет увеличить активность и селективность каталитических систем, их удельную поверхность. Также ГПС могут сами участвовать в процессах переноса водорода, что может оказать положительное влияния на каталитическую активность образцов. Введение больших количеств ГПС может привести к уменьшению активности катализаторов, т.к. из-за наличия большой удельной поверхности, ГПС при модифицировании могут экранировать кислотные центры цеолитов.

Цеолитная матрица в Н-форме пропитывалась раствором соответствующего ГПС в соляной 0,1 М кислоте. Пропитка раствором ГПС проводилась в течение 2 часов при комнатной температуре. Затем цеолит в течение 2 ч нагревался в сушильном шкафу при 110 ºС. Затем цеолит прокаливали 4 часа в муфельной печи при температуре 400 ºС. Данным методом пропитки приготовлены образцы Н-ЦКЕ-Г с содержанием ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта в количестве 1 и 3 %.

2.1.4. Модифицирование цеолита механохимической активацией

Модифицирование катализаторов с помощью механохимической активации позволяет увеличить селективность цеолитов в образовании аренов из ПБФ. Использование больших количеств модификаторов в виде

нанопорошков также может иметь негативное влияние на каталитические свойства в результате эффекта экранирования центров цеолита, а также в результате возможного образования внекаркасных кластеров металла, что будет нивелировать кислотные свойства модификатора. К тому введение больших количеств нанопорошков приводит к увеличению стоимости катализатора. В качестве модификаторов были выбраны вольфрам и молибден в виде нанопорошков, с целью изучения влияния на каталитическую активность одинаковых металлов в чистом виде и в виде ГПС при различном способе введения модификаторов в цеолит.

К исходному цеолиту Н-ЦКЕ-Г добавляли определенное количество нанопорошка металла. Механохимическая активация проводилась в шаровой вибромельнице КМ-1 при температуре 20 – 25 ^{o}C в течение 12 часов. Наноразмерные частицы различных металлов получали газофазным методом CVD (chemical vapour deposition). Данным способом были получены нанопорошки вольфрама и молибдена. По данным электронной микроскопии размер частиц составил 30-40 нм. Удельная поверхность нанопорошков – 1-4 м^2/г.

По данной методике были получены образцы Н-ЦКЕ-Г, модифицированные нанопорошками W и Mo в количестве 1 и 3 %.

2.1.5. Активация катализатора УФ-облучением

Активации катализатора путем УФ – облучения проводилась при помощи KrCl-, XeBr- и XeCl-коаксиальных эксиламп барьерного разряда, Длины волн излучения KrCl-, XeBr- и XeCl- эксиламп составляют соответственно 222, 286, 308 нм. Мощности ламп в том же порядке 20, 25, 30 мВт/см^2.

Непосредственно облучение цеолитных катализаторов проводили в чашке Петри при атмосферном давлении и температуре 293 К. Время облучения различными лампами выбиралось таким образом, чтобы доза

облучения была одинаковой и равнялась 24 Дж/см^2. Доза облучения рассчитывалась по формуле:

$$E = Pt, \text{ где}$$

P – мощность лампы в Вт/см^2, t – время облучения в с.

Облучение цеолитов, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено висмутата кобальта, проводилось при помощи XeCl-эксилампы с длиной волны излучения 308 нм в течение 25 мин.

2.1.6. Характеристики промышленных катализаторов

Катализатор КН-30. Структурный тип: цеолит типа ZSM-5, массовая доля цеолита не менее 80 %, массовые доли в порошке цеолита: оксид кремния 90,0 – 97,6 %; оксид алюминия 1,4 – 2,7 %; оксид натрия – не более 0,1 %; оксид железа 0,35 – 1,25 %). Диаметр гранул 3,0 – 4,3 мм. Удельная поверхность 300 м^2. Изготовлен в Новосибирске в Институте катализа СО РАН.

Катализатор Sud-Cemie, марка Т-455. Структурный тип: цеолит типа ZSM-5. Диаметр гранул 1,6 – 2,0 мм. Производитель Германия.

2.2. Исследование цеолитов физико-химическими методами

Принадлежность синтезированных образцов к классу цеолитов типа ZSM определяли с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектр снимали на приборе ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 в области 450-2000 см$^{-1}$. 1 – 2 мг образца и 400 мг KBr смешивали и прессовали на пресс-форме в специальное кольцо. Затем полученное кольцо с исследуемым образцом вставляли в держатель и помещали в ИК-спектрофотометр.

Рентгенофазовый анализ снимали на установке Дрон-3 (в качестве анода использовался Mo, в качестве фильтра – Ni). Расшифровку

дифрактограммы исследуемого образца осуществляли путем определения межплоскостных расстояний и интенсивностей его линий. Далее производилось сравнение полученных результатов с результатами, полученными на эталонном образце.

Термогравиметрическое исследование зауглероженных ЦСК, отработавших в течение 20 ч, проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch sta 449c в режиме ДСК-ТГ в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 ^{o}C / мин. Исследуемый образец растирали в агатовой ступке, после чего помещали в тигель из Al_2O_3.

Определения величины удельной поверхности, порометрического объема и распределения пор катализаторов по диаметрам проводили методом термодесорбции азота на установке «ASAP 2020» фирмы «Micromeritics», США. Для анализа отбирали навеску катализатора 0,20 - 0,25 г, которую помещали в ампулу анализатора. Предварительная дегазация образцов осуществлялась при T = 528 K до остаточного давления 30 мТорр в течении 4 часов. Измерения изотермы адсорбции азота проводили при 77 K. Расчет удельной поверхности образцов проводили по методу БЭТ (Брунауэра –Эммета – Теллера) и БДХ (Баррета – Джойнера – Халенда), погрешность измерения ± 10 % отн. Расчет объема и распределения пор по размерам проведен по десорбционной ветви изотермы адсорбции по методу БДХ (Баррета – Джойнера – Халенда), точность измерения ± 13 % отн. В качестве сравнения распределение пор по размерам рассчитывалось по методу DFT (теория функционала плотности).

2.3. Исследование кислотности ЦСК методом ТПД аммиака

Эксперимент проводится следующим образом. Навеску исследуемого образца массой 0,3 г помещали в кварцевый реактор. Сначала в реактор с исследуемым образцом подавали гелий марки А

(содержание He 99,995 об. %), который использовался в качестве газа-носителя, и прокаливали реактор 1,5 часа при 650 ^{o}C. Прокаливание проводилось для удаления с поверхности образца адсорбированных паров воды и других примесей. Далее проводился холостой опыт. Он заключался в линейном нагревании образца без адсорбированного на нем вещества-зонда со скоростью нагрева 15 ^{o}C /мин. Отсутствие пиков при проведении холостого опыта позволяет сделать вывод, что исследуемая система готова для проведения эксперимента.

Для исключения диффузионных осложнений и физической формы адсорбции аммиака на образцах, его адсорбцию проводили при скорости подачи газа-носителя 100 см^3/мин и температуре 100 ºС в течение 1 ч до полного насыщения поверхности катализатора. Затем реактор охлаждали до 25 ºС, после чего непосредственно проводилась ТПД аммиака в токе гелия (газ-носитель) при линейном нагреве от 25 до 650 ºС со скоростью нагрева 15 ^{o}C/мин. В качестве детектора использовался катарометр. Для проведения ТПД аммиака использовался газообразный аммиак марки «ч». Концентрация кислотных центров исследуемого образца определялась по количеству десорбированного аммиака и выражалась в мкмоль/г катализатора. Погрешность определения метода ТПД аммиака составляла ± 2,5 % отн.

2.4. Превращение ПБФ газового конденсата на ЦСК в ВОК моторных топлив

В качестве сырья для процесса использовалась прямогонная бензиновая фракция (ПБФ) 70 – 170 ^{o}C газового конденсата Мыльджинского месторождения Томской области. Состав фракции представлен в таблице 2.1 Исследования проводились на установке проточного типа (рисунок 2.2)

Таблица 2.1 – Состав исходной ПБФ газового конденсата

Наименование	Мас. %
Арены, в т.ч.:	4,2
Бензол	0,1
Изопарафины	33,2
Нафтены	39,9
Парафины	22,7
Октановое число (ИМ), пункты	65

Реактор изготовлен из нержавеющей стали. Объем реактора 10 $см^3$. Все опыты проводились при объемной скорости 2 $ч^{-1}$ (6 $см^3$ катализатора, 12 $см^3$/ч сырья) при температуре испарителя 250 ^{0}С и температуре реактора 350 – 425 ^{0}С.

Исходное сырье из бюретки (1) подается в испаритель (3) при помощи электромеханического насоса НЭМ-02 (2) (скорость 0,2 $см^3$/мин). Из испарителя сырье в газовой фазе попадает в реактор (4). После реакции продукты поступают в водяной холодильник (5), где они конденсируются и затем попадают в сепаратор-сборник (6). Температуры испарителя и реактора задаются при помощи высокоточных регуляторов температуры РПН – 4. Для измерения температуры в слое катализатора использовалась хромель-копелевая термопара. Измерение объема образовавшихся газов осуществляли с помощью газового счетчика (8) ГСБ – 400.

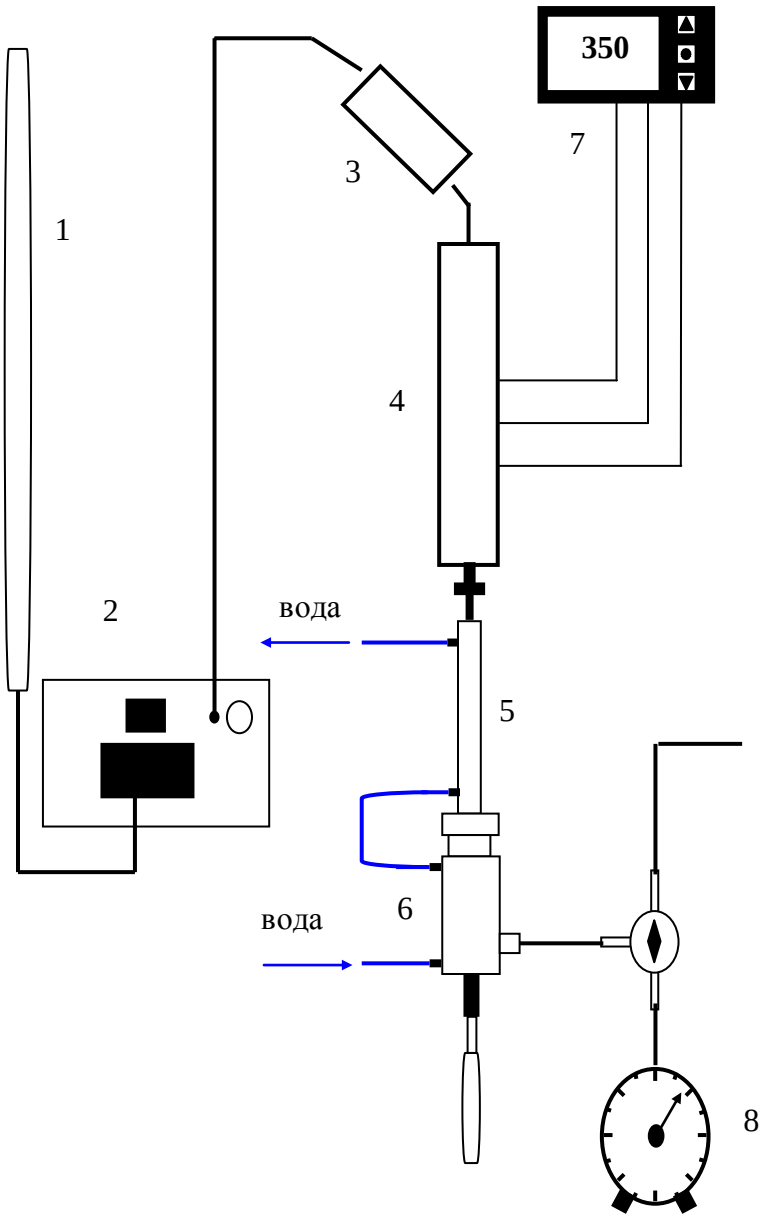


Рисунок 2.2 – Схема каталитической установки:

1 – бюретка, 2 – электромеханический насос НЭМ-02, 3 – испаритель, 4 – реактор, 5 – водяной холодильник, 6 – сепаратор-сборник, 7 – регулятор РПН – 4, 8 – газосчетчик ГСБ – 400

Анализ исходного прямогонного бензина, а также продуктов превращения проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк – Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности на базе вычислительной программы «Хроматэк Gasoline». Анализ газообразных углеводородов

проводили на набивной колонке из нержавеющей стали (длина 3м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной 5 % NaOH на Al_2O_3 (фракция 0,25-0,50 мм); жидких углеводородов - на каппилярной колонке DB-1 из кварцевого стекла (100 м х 0,25 мм х 0,25 мкм) с нанесенной неподвижной жидкой фазой (силиконовое масло SE-30). Количественный анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом на аппаратно программном комплексе с помощью программы «Хроматэк-Аналитик» и «Хроматэк-Газолин». Точность определения продуктов реакции и исходного сырья газохроматографическим методом составляла ± 2,5 % отн.

2.4.1. Методика обработки экспериментальных данных

Количественный анализ жидких и газообразных продуктов конверсии углеводорода рассчитывали методом внутренней нормализации [109]. Для этого необходимо полуширину пика умножить на его высоту, а затем полученные значения для всех пиков хроматограммы приводятся к 100% .

$$C_i' = \frac{k_i h_i l_i}{\sum_i k_i h_i l_i} \cdot 100\%, \qquad C_j' = \frac{k_j h_j l_j}{\sum_j k_j h_j l_j} \cdot 100\%,$$

где C_i' - массовая доля компонента в газообразных продуктах,

$l_{i,j}$ - полуширина пика,

$h_{i,j}$ - высота пика,

$k_{i,j}$ - поправочный коэффициент чувствительности детектора к компоненту.

Поправочные коэффициенты для углеводородов даны в [110].

Метод внутренней нормализации имеет преимущество, которое заключается в том, что искажения, имеющиеся у всех пиков в равной степени, в итоге не оказывают влияния на точность результатов.

Экспериментальные данные обсчитывали по формулам:

1) Масса газообразных продуктов реакции $m_г$:

$$m_г = \frac{V_г}{\sum_i \frac{C_i'}{M_i \cdot 100} \cdot 22.4},$$

где $V_г$ - объем образовавшегося газа, л.;

C_i' - массовая доля компонента в газовой фазе, масс.%;

M_i - молекулярная масса компонента, г.

2) Масса жидких продуктов реакции $m_ж$:

$$m_ж = \bar{\rho} \cdot V_ж,$$

где $V_ж$ - объем образовавшихся жидких продуктов, см^3;

$\bar{\rho}$ - усредненная плотность смеси, г/см^3:

$$\bar{\rho} = \sum_{j=1 \div 33} d_j \cdot \rho_j,$$

где d_j - массовая доля компонента;

ρ_j - плотность компонента, г/см^3.

3) Массовая доля газовой фазы реакции $d_г$

$$d_г = \frac{m_г}{m_г + m_ж}.$$

4) Массовая доля жидкой фазы $d_ж$:

$$d_ж = 1 - d_г.$$

5) Концентрация i-го компонента в сумме продуктов реакции:

$$C_i = d_г \cdot C_i'.$$

6) Концентрация j-го компонента в сумме продуктов реакции:

$$C_j = d_ж \cdot C'_j.$$

7) Степень превращения вещества X:

$$X = \frac{M - m_{прод}}{m_{исх}} \cdot 100\%,$$

где M – массовая доля образовавшихся продуктов реакции;

$m_{прод}$ – массовая доля алканов C_3-C_4 в продуктах реакции;

$m_{исх}$ – массовая доля алканов C_2-C_4 исходного сырья.

8) Селективность компонента $S_{i,j}$:

$$S_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{M_{превр}},$$

где $m_{i,j}$ – массовая доля компонента в продуктах реакции,

$M_{прев}$ – массовая доля прореагировавшего сырья .

9) Выход компонента A:

$A = S_i \cdot X$.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование полученного цеолита методом ИК – спектроскопии и рентгенофазового анализа

ИК-спектр синтезированного цеолита представлен на рисунке 3.1. Основная область полос поглощения (п.п.) цеолитов – 450-2000 $см^{-1}$, т.к. основные п.п. колебаний тетраэдров каркаса AlO_4, SiO_4 располагаются именно в этом интервале.

По результатам сравнения литературных данных о наличии п.п. в цеолитах с данными, полученными нами, можно сделать выводы, что:

- приготовленный образец принадлежит к цеолитам. Об этом говорит наличие интенсивных п.п. в спектре в области 1300-900, 800, 400-600 $см^{-1}$;

- исследуемый цеолит относится к структурному типу цеолитов ZSM. Об этом говорит наличие п.п. в области 540 $см^{-1}$.

Для синтезированного цеолита ZSM-5 с мольным соотношением 50 (SiO_2/Al_2O_3) степень кристалличности была рассчитана по соотношению интенсивностей п.п. при 541 и 451 $см^{-1}$ (I_{560}/I_{460}) и составила 91,5 %.

На рисунке 3.2 показана штрих-рентгенограмма синтезированного образца. На основании литературных данных можно сделать вывод, что по положению и относительной интенсивности линии рентгенограммы идентичны линиям рентгенограммы эталонного цеолита ZSM-5 [55].

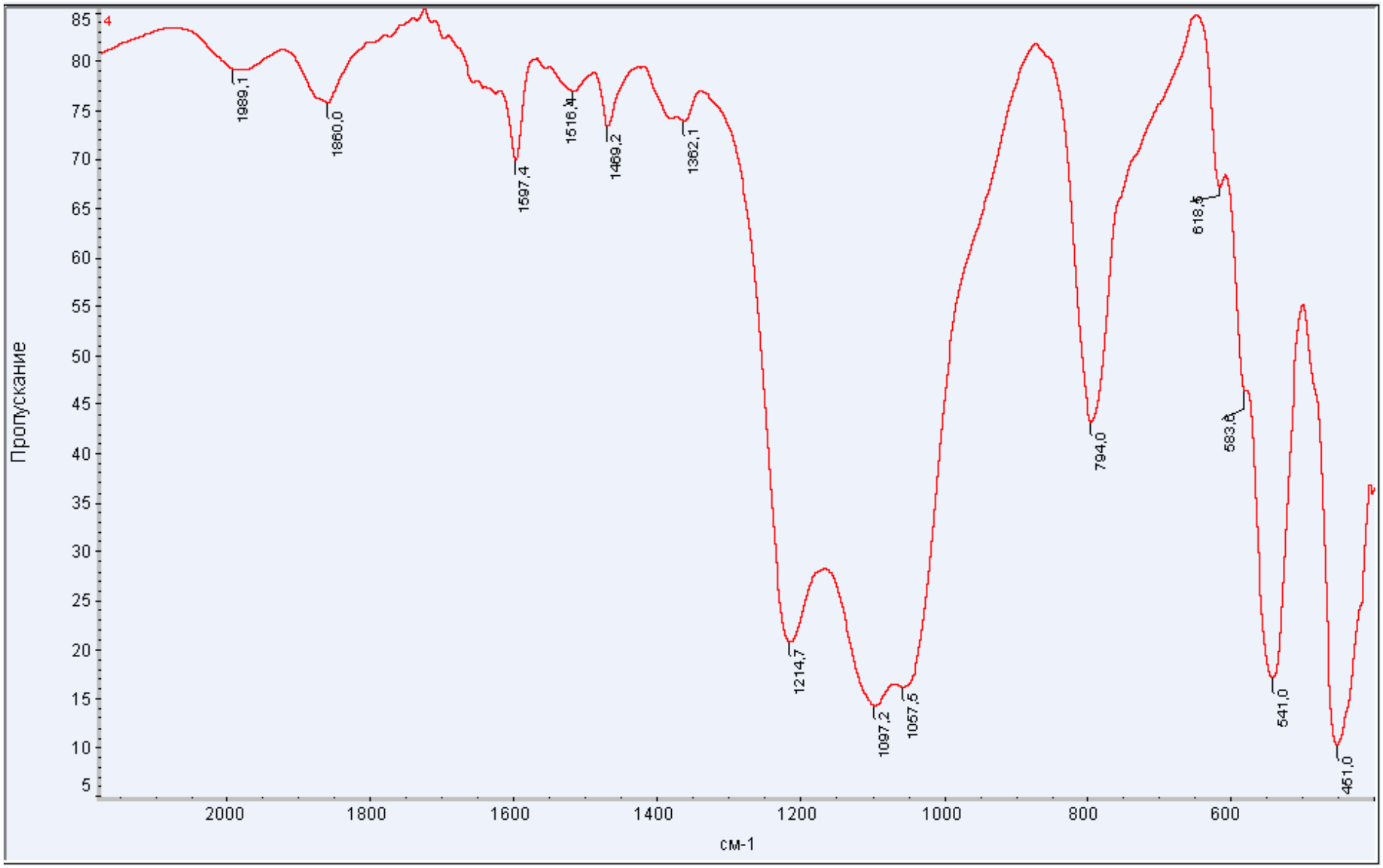


Рисунок 3.1 – ИК-спектр синтезированного ZSM-5

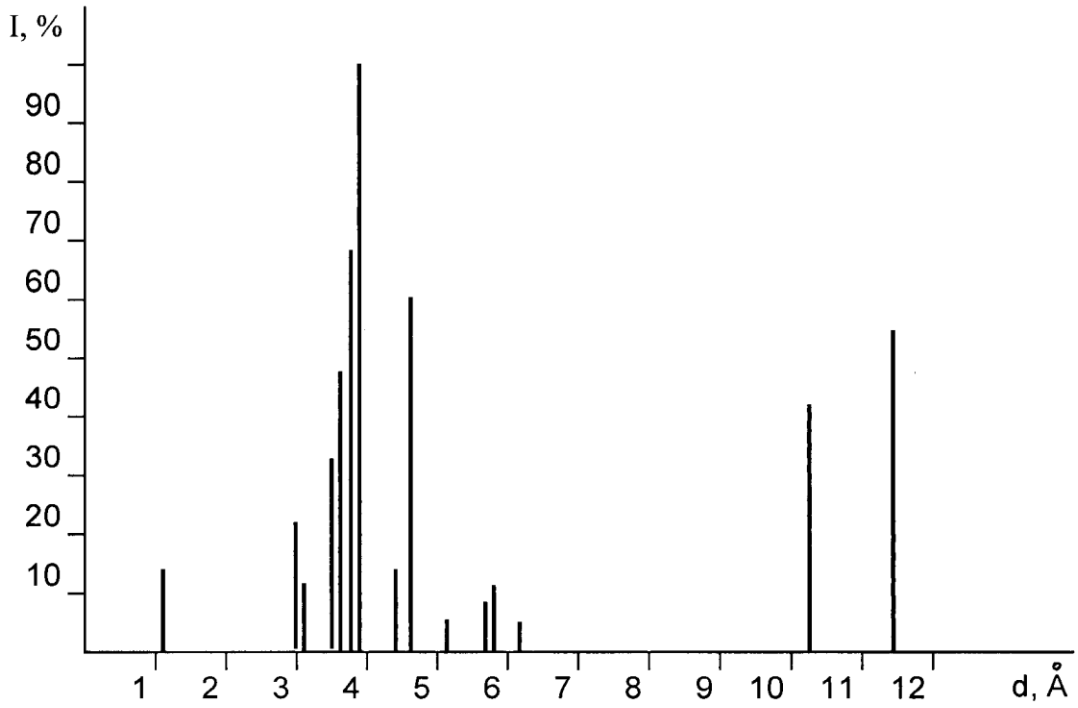


Рисунок 3.2 – Штрих – рентгенограмма синтезированного ZSM-5

3.2. Исследование процесса превращения ПБФ в ВОК моторных топлив на промышленных ЦСК

Исследована каталитическая активность промышленных цеолитсодержащих катализаторов. Результаты исследований представлены в таблице 3.1. За меру каталитической активности катализатора берется количество образующихся аренов. Из анализа экспериментальных данных видно, что с ростом температуры процесса с 350 до 425 °С и объемной скорости подачи ПБФ 2 $ч^{-1}$ на катализаторах наблюдается уменьшение выхода жидких продуктов, в то же время возрастает содержание аренов, и соответственно повышается октановое число катализата. На катализаторе Sud-Chemie выход жидкого катализата падает с 90,5 % при 350 °С до 60,6 % при 425 °С, содержание аренов увеличивается с 10,9 % при 350 °С до 28,9 % при 425 °С. Выход газообразных продуктов с ростом температуры процесса превращения ПБФ возрастает для обоих

катализаторов. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБФ в ВОК преобладают, в основном, пропан (более 50 %) и бутаны (более 35 %).

Таблица 3.1 – Конверсия ПБФ газового конденсата на промышленных цеолитных катализаторах

образец	Тр, °С	Выход продуктов, мас. %								ОЧ (ИМ), пункты
		г.ф.	ж.ф	Жидкая фаза (ж.ф.)						
				Ар	Б	И-п	Н	П	О	
КН – 30	350	34,9	65,1	8,9	0,4	42,7	23,3	23,4	1,7	87,3
	375	36,8	63,2	12,2	0,6	42,5	21,9	21,4	1,9	89,7
	400	42,9	57,1	14,9	0,9	42,3	20,7	19,8	2,2	91,6
	425	45,1	54,8	19,4	1,3	41,3	17,5	18,2	3,5	90,5
Sud – Chemie AG	350	22,2	77,7	10,9	0,4	43,2	27,5	20,4	2,2	86,9
	375	30,4	69,6	16,4	0,7	43,4	23,4	18,6	2,2	89,4
	400	37,3	62,7	22,8	1,3	43,0	21,4	14,9	2,2	90,2
	425	41,8	58,2	28,9	2,1	42,7	17,8	13,5	2,5	91,8

Примечание: г.ф. – газовая фаза, Ар – арены, Б – бензол (входит в состав аренов), И-п – изо-парафины, Н – нафтены, П – парафины, О – олефины.

На рисунке 3.3 представлена зависимость количества образующихся аренов в получаемом катализате на исследуемых промышленных ЦСК от температуры процесса превращения. Из рисунка 3.3 видно, что большей каталитической активностью обладает катализатор Sud-Chemie.

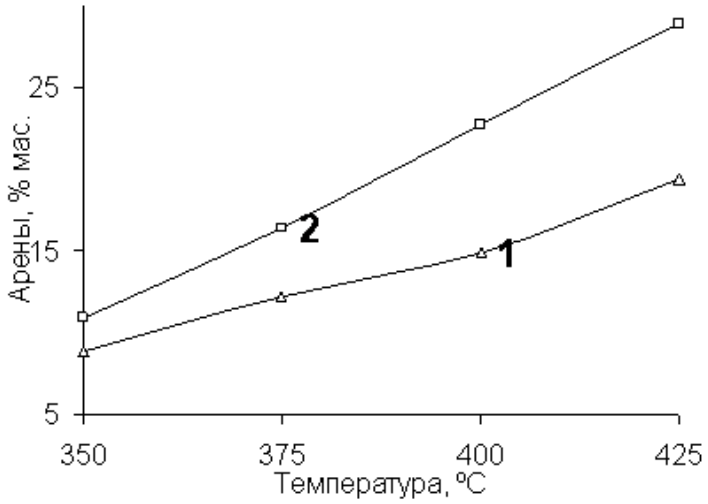


Рисунок 3.3 – Влияние температуры процесса на выход аренов на промышленных катализаторах: 1- КН-30, 2- Sud-Chemie

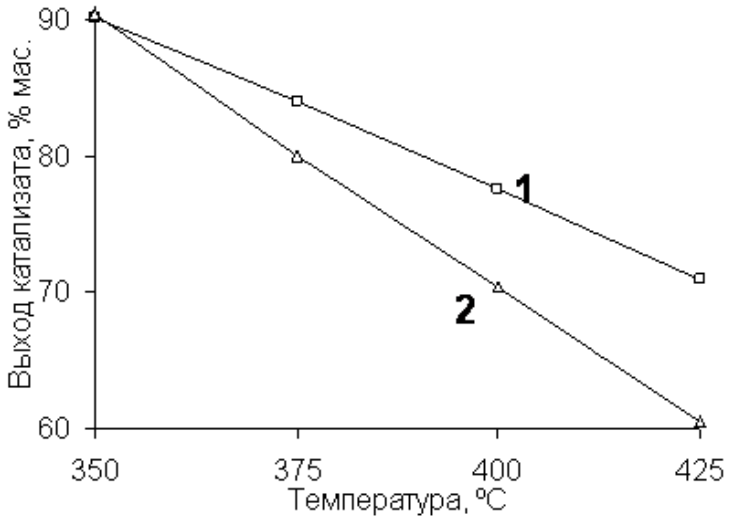


Рисунок 3.4 – Влияние температуры процесса на выход жидкого катализата на промышленных катализаторах: 1- КН-30, 2- Sud-Chemie

На рисунке 3.4 показана зависимость выхода жидкого катализата от температуры процесса. Больший выход жидких продуктов из ПБФ наблюдается на катализаторе КН-30 и составляет 90,6 % при 350 °С и 70,9 % при 425°С, что также подтверждает меньшую каталитическую активность образца (таблица 3.1, рисунок 3.4).

На основании результатов исследования каталитической активности промышленных ЦСК можно сделать вывод, что более активным по образованию аренов в жидких продуктах процесса превращения ПБФ в ВОК моторных топлив оказался катализатор Sud-Chemie. В связи с этим, дальнейшее сравнение каталитических свойств синтезированных нами цеолитсодержащих катализаторов будет проводиться с промышленным катализатором Sud-Chemie.

3.3. Исследование процесса превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на ЦСК, модифицированных нанопорошками W и Mo

3.3.1. Исследование каталитических свойства ЦСК

Результаты каталитических исследований представлены в таблицах 3.2 – 3.6. Исследования влияния температуры показали, что с ростом темпе-ратуры процесса с 350 до 425 ºС и объемной скорости подачи ПБФ 2 $ч^{-1}$ сохраняется тенденция уменьшения выхода катализата из ПБФ на всех катализаторах за счет повышения глубины превращения углеводородов исходного сырья.

На исходном цеолите Н-ЦКЕ-Г выход жидкого катализата падает с 65,1 при 350 до 54,9 % при 425 ºС (таблица 3.2). В первую очередь, повышается выход газообразных продуктов с 34,9 % при 350 ºС до 45,1 % при 425 ºС, в основном, алканов C_3-C_4. Выход аренов C_6-C_9 в жидких продуктах реакции превращения ПБФ в интервале температур 350-425 ºС увеличивается с 21,7 % до 26,7 %. Среди аренов преобладают толуол и ксилолы, выход бензола и олефинов C_{5+} с ростом температуры процесса повышаются с 1,2 % и 0,98 % при 350 ºС до 2 и 1,3 % при 425 ºС, соответственно. Выход нафтеновых, н- и изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается.

Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны, суммарный выход которых достигает 90-95 %. С ростом температуры процесса с 350 до 425 ºС выход пропана среди газообразных продуктов увеличивается с 56,9 до 59,3 %. Полученный газообразный продукт может быть использован для получения товарной сжиженной пропан-бутановой фракции для топливных целей или в качестве исходного углеводородного сырья для процессов нефте- и газохимии.

Таблица 3.2 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе НЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	34,9	36,8	42,9	45,1
Жидкая фаза, мас. %	65,1	63,2	57,1	54,9
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,5	0,9	1,6
Этан	0,9	1,5	2,4	3,5
Этен	0,3	0,6	0,9	1,3
Пропан	56,9	57,6	58,5	59,3
Пропен	0,8	1,5	2,0	2,7
И-бутан	21,9	19,6	18,2	16,0
Н-бутан	18,7	17,2	15,2	13,3
Бутены	0,9	1,3	1,6	1,8
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	21,8	23,4	26,7	26,7
бензол	1,2	1,5	2,0	2,0
Изопарафины	42,8	41,8	40,7	40,6
Нафтены	18,8	19,1	18,0	18,0
Парафины	15,6	14,5	13,3	13,4
Олефины	1,0	1,2	1,3	1,3
Октановое число (ИМ), пункты	87,3	89,7	91,6	90,5

Таблица 3.3 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 1 % нано Mo / 99 % НЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	22,2	30,4	37,3	41,8
Жидкая фаза, мас. %	77,7	69,6	62,7	58,2
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,4	0,7	1,4
Этан	1,0	1,5	2,2	3,7
Этен	0,6	0,9	1,1	1,7
Пропан	56,4	56,4	56,9	56,9
Пропен	1,4	1,9	2,3	3,3
И-бутан	20,8	20,0	18,9	16,7
Н-бутан	18,3	17,3	16,1	14,1
Бутены	1,2	1,6	1,7	2,7
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	17,6	23,1	27,7	31,4
бензол	0,8	1,4	2,0	2,6
Изопарафины	39,2	40,2	39,2	36,9
Нафтены	22,9	20,4	18,7	18,0
Парафины	18,8	15,0	12,9	12,1
Олефины	1,5	1,3	1,5	1,6
Октановое число (ИМ), пункты	86,9	89,4	90,2	91,8

Таблица 3.4 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 3 % нано Mo / 97 % НЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	20,4	26,4	30,9	34,0
Жидкая фаза, мас. %	79,6	73,6	69,1	66,0
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,4	0,6	1,0	1,6
Этан	1,5	2,5	3,6	5,5
Этен	0,8	1,1	1,6	2,3
Пропан	56,1	55,4	54,7	52,7
Пропен	1,8	2,4	3,4	4,7
И-бутан	20,3	19,2	17,8	16,0
Н-бутан	17,6	16,7	15,4	13,9
Бутены	1,6	2,0	2,6	3,2
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч:	16,0	18,7	21,7	23,5
бензол	0,8	1,1	1,5	1,9
Изопарафины	41,7	41,8	40,4	39,8
Нафтены	22,3	20,2	20,0	19,4
Парафины	18,8	17,7	16,0	15,2
Олефины	1,3	1,6	1,8	2,2
Октановое число (ИМ), пункты	86,0	87,9	87,1	89,6

Таблица 3.5 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 1 % нано W / 99 % НЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	32,5	41,2	46,6	49,5
Жидкая фаза, мас. %	67,5	58,8	53,4	50,5
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,5	1,0	1,6
Этан	1,1	1,6	2,4	3,5
Этен	0,4	0,6	0,8	1,1
Пропан	57,8	58,4	60,0	60,4
Пропен	0,8	1,3	1,7	2,2
И-бутан	21,0	20,0	18,2	16,6
Н-бутан	17,8	16,5	14,4	13,0
Бутены	0,9	1,2	1,5	1,7
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	21,6	27,6	31,9	33,8
бензол	1,3	2,0	2,8	3,3
Изопарафины	41,5	39,5	37,2	35,8
Нафтены	19,8	19,0	18,6	18,3
Парафины	16,1	12,6	11,0	10,6
Олефины	1,0	1,3	1,4	1,6
Октановое число (ИМ), пункты	89,2	89,3	91,0	92,2

Таблица 3.6 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 3 % нано W / 97 % НЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	35,0	40,3	41,1	49,9
Жидкая фаза, мас. %	65,0	59,7	58,9	50,1
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,5	1,0	1,6
Этан	1,0	1,5	2,4	3,6
Этен	0,4	0,5	0,7	1,1
Пропан	56,0	58,0	60,5	61,4
Пропен	1,0	1,2	1,5	2,0
И-бутан	21,8	20,3	18,2	16,3
Н-бутан	18,6	16,8	14,4	12,56
Бутены	1,0	1,2	1,3	1,5
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	22,5	26,5	31,2	33,3
бензол	1,3	1,9	2,8	3,4
Изопарафины	41,6	39,8	36,6	35,1
Нафтены	19,5	19,4	18,8	18,9
Парафины	15,2	13,1	10,7	10,3
Олефины	1,3	1,3	1,3	1,3
Октановое число (ИМ), пункты	89,5	88,7	91,2	91,8

Введение в чистый цеолит 1 % нанопорошка молибдена приводит к значительному увеличению содержания аренов и бензола в жидком продукте с 17,6 и 0,8 % при 350 ºС до 31,4 и 2,6 % при 425 ºС соответственно (таблица 3.3). Количество изопарафиновых углеводородов падает с 39,2 % при 350 ºС до 36,9 % при 425 ºС. Содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов в том же интервале температур снижается с 22,9 и 18,7 % до 17,9 и 12,1 % соответственно.

Однако введение в чистый цеолит Н-ЦКЕ-Г 3 % нанопорошка молибдена приводит к снижению каталитической активности по сравнению с чистым цеолитом. Содержание аренов в получаемом катализате составляет 16 % и 23,5 % при температурах 350 ºС и 425 ºС, соответственно, против 21,7 % и 26,7 % в том же интервале температур для образца Н-ЦКЕ-Г (таблицы 3.2, 3.4).

Выход нафтеновых, н- и изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается. Выход жидкого катализата падает с 79,6 % при 350 ºС до 66 % при 425 ºС (таблица 3.4). Выход газообразных продуктов изменяется с 20,4 % при 350 ºС до 34 % при 425 ºС. В основном газообразные продукты содержат алканы C_3-C_4. Введение в цеолит 1 и 3 % нанопорошка вольфрама приводит к значительному увеличению каталитической активности по сравнению с исходным цеолитом. Например, введение в чистый цеолит 3% нанопорошка вольфрама приводит к значительному увеличению содержания аренов и бензола в жидком продукте с 22,5 и 1,3 % при 350 ºС до 33,2 и 3,4 % при 425 ºС соответственно. Количество изопарафиновых углеводородов снижается с 41,5 % при 350 ºС до 35,7 % при 425 ºС. Содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов в том же интервале температур уменьшается с 19,8 % и 16,1 % до 18,3 % и 10,5 % соответственно.

Для всех модифицированных катализаторов наблюдается тенденция к росту содержания аренов в получаемом катализате при повышении

температуры. Выход нафтеновых и н-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается.

Таким образом, все модифицированные катализаторы, кроме образца 3 % Mo/ 97 % НЦКЕ-Г, показывают более высокую каталитическую активность по сравнению с исходным цеолитом НЦКЕ-Г. Влияние температуры процесса на выход аренов в жидком катализате показано на рисунке 3.5, из которого видно, что наиболее активными являются катализаторы 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 **%** W / 97 % НЦКЕ-Г.

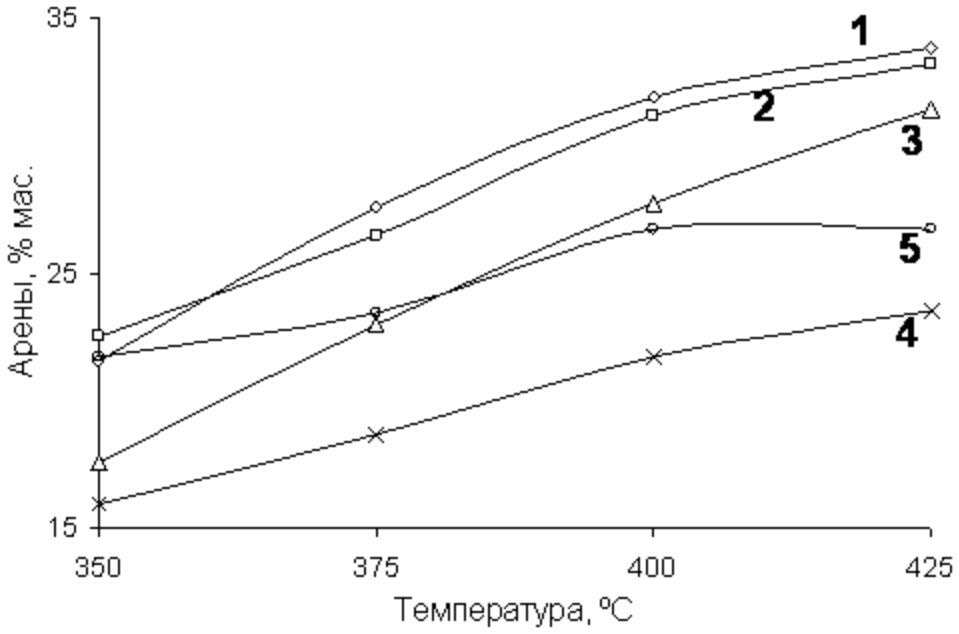


Рисунок 3.5 – Влияние температуры процесса на выход аренов на катализаторах: 1- 1 % W / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 2- 3 % W / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 3- 1 % Mo / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 4- 3 % Mo / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 5- Н-ЦКЕ-Г

На катализаторе, модифицированном 1 % наноразмерного порошка W содержание аренов в продуктах реакции максимально и составляет 21,6 % при 350 °С и 33,8 % при 425 °С. Содержание бензола в том же интервале температур изменяется от 1,3 % до 3,3 %. Содержание изопарафинов и парафинов падает с 41,5 % и 16,1 % до 35,7 % и 10,6 % в интервале температур 350 – 425 °С, соответственно. Таким образом, на

данном катализаторе при 350 °С получается жидкий катализат с выходом 67,5 % и с октановым числом 89,2 пункта по исследовательскому методу.

Основными реакциями превращения углеводородов ПБФ являются реакции дегидрирования, изомеризации и дегидроциклизации с образованием изопарафиновых и ароматических углеводородов.

3.3.2. Исследование зауглероженных модифицированных ЦСК термогравиметрическим методом

После измерения каталитической активности образцов в процессе превращения ПБФ было проведено термогравиметрическое исследование зауглероженных катализаторов. На кривой ДСК образца Н-ЦКЕ-Г наблюдается три пика (рисунок 3.6).

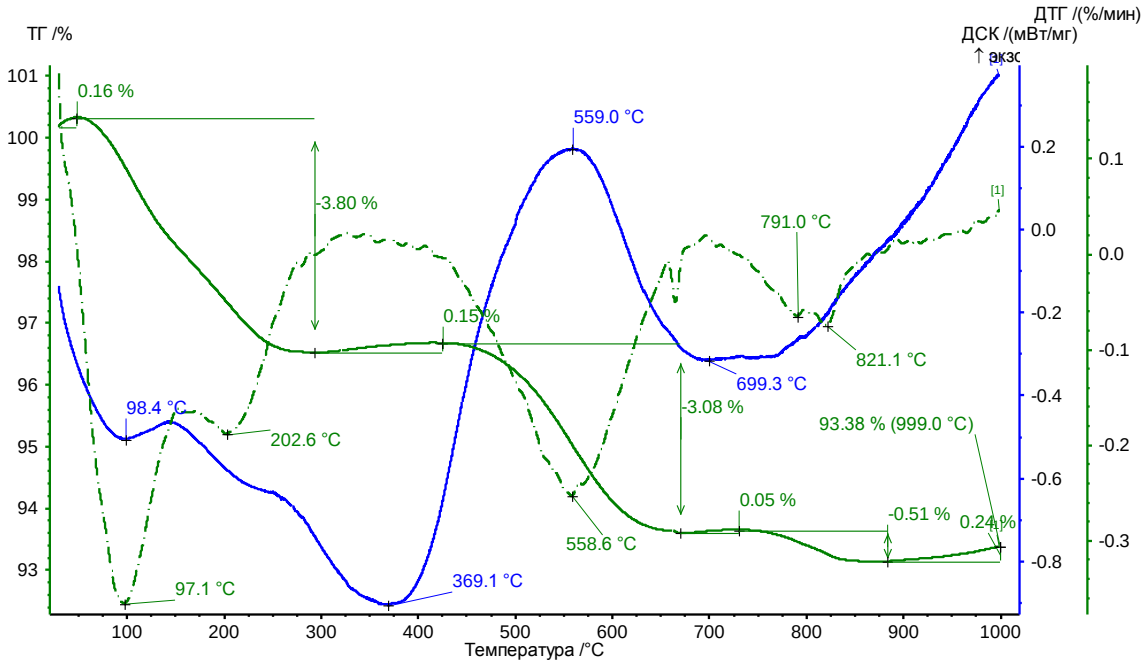


Рисунок 3.6 – Термограмма зауглероженного цеолита Н-ЦКЕ-Г

Первый пик при температуре 98°С относится к эндоэффекту и сопровождается уменьшением массы образца на 3,8 %. По-видимому, при данной температуре с поверхности зауглероженного катализатора удаляются пары адсорбированной воды и другие возможные примеси. Второй эндоэффект при 369°С сопровождается увеличением массы

образца на 0,2 %, что, по-видимому, связано с неполным окислением продуктов катализа. Третий экзоэффект при 599°С и обусловлен окислением коксовых отложений до образования газообразных продуктов, в результате чего наблюдается уменьшение массы на 3,1 %. Термограммы закоксованных катализаторов, модифицированных нанопорошками вольфрама и молибдена представлены на рисунках 3.7 – 3.10.

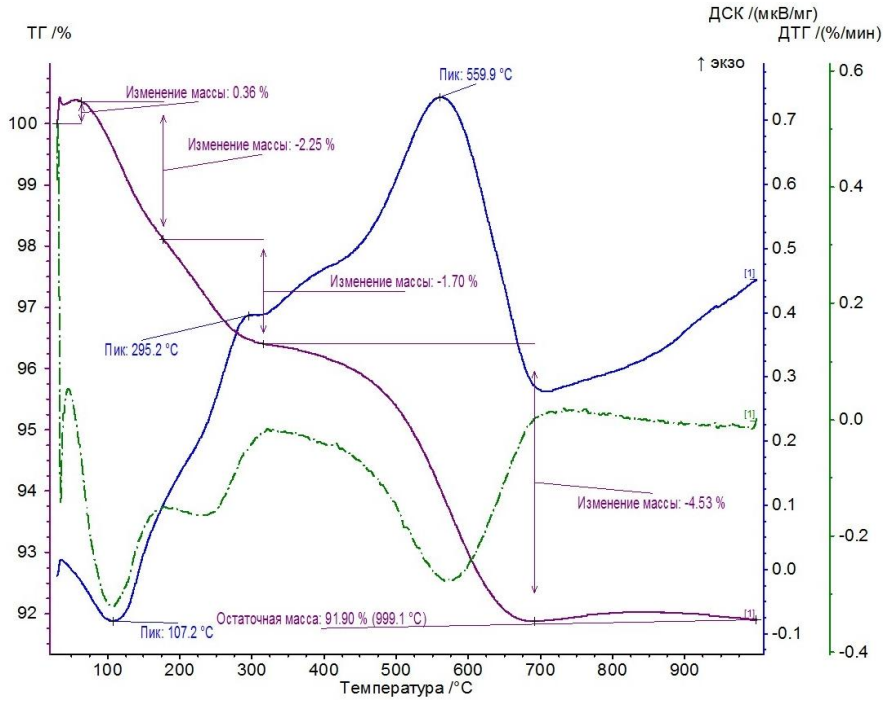


Рисунок 3.7 – Термограмма зауглероженного цеолита 1 % W/ 99 % Н-ЦКЕ-Г

На рисунке 3.7 представлена термограмма зауглероженного катализатора 1% W/ 99 %Н-ЦКЕ-Г. На кривой ДСК данного образца наблюдаются 3 пика. Первый эндоэффект при 107 °С сопровождается уменьшением массы образца на 2,3 %. По-видимому, при данной температуре с поверхности зауглероженного катализатора удаляются адсорбированные пары воды и газообразные примеси. Второй экзоэффект при 292 °С сопровождается уменьшением массы образца на 1,7 %. Это изменение массы связано с процессом удаления слабо-конденсированных ароматических продуктов и частично кокса. Третий экзоэффект при 560 °С

обусловлен окислением коксовых отложений до образования газообразных продуктов, в результате чего наблюдается уменьшение массы на 4,5 %.

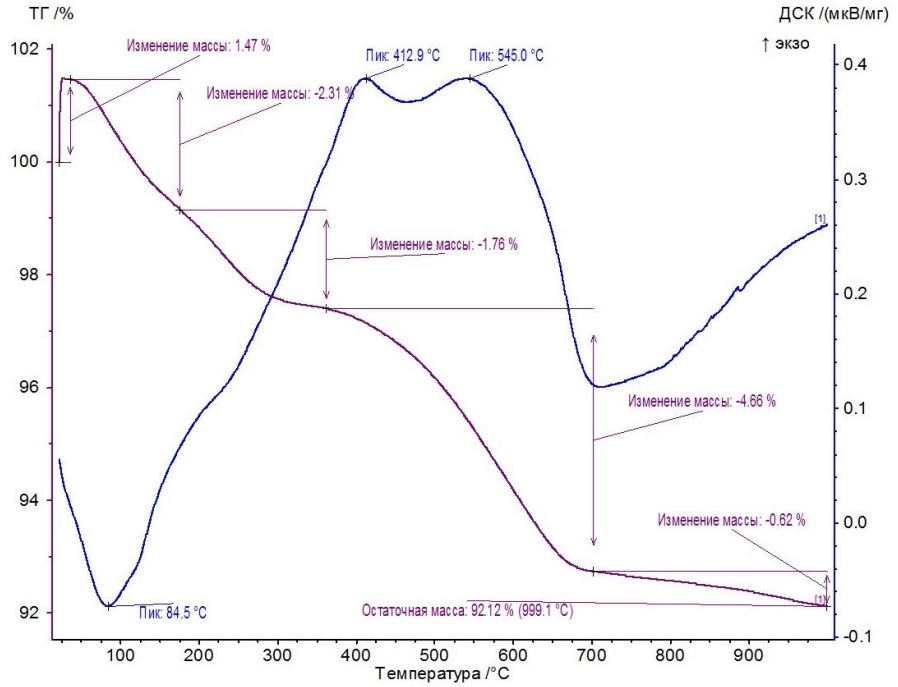


Рисунок 3.8 – Термограмма зауглероженного цеолита 3 % W/ 97 % Н-ЦКЕ-Г

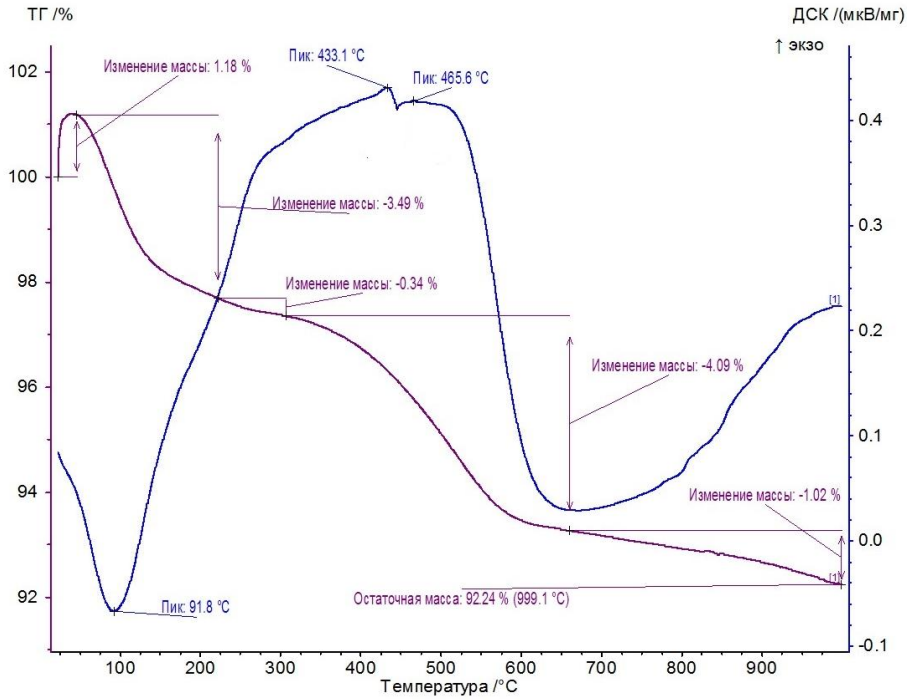


Рисунок 3.9 – Термограмма зауглероженного цеолита 1 % Mo/ 99 % Н-ЦКЕ-Г

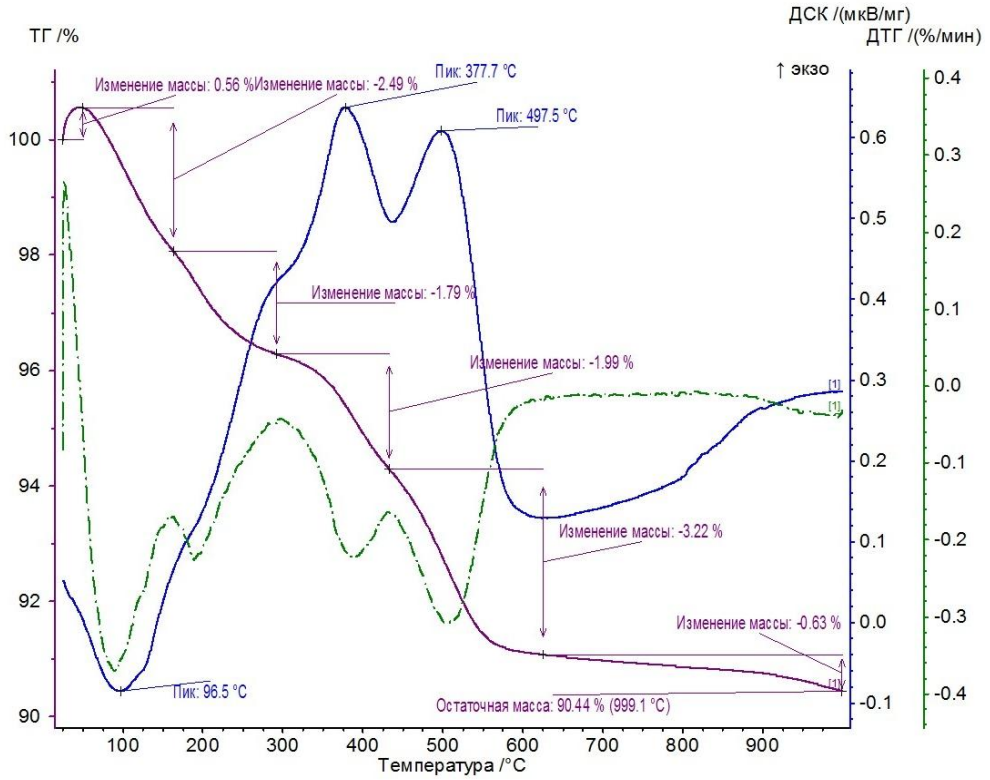


Рисунок 3.10 – Термограмма зауглероженного цеолита 3 % Mo/ 97 % Н-ЦКЕ-Г

При модифицировании цеолита 3 % нанопорошка вольфрама на термограмме наблюдается также три пика, соответствующих тем же тепловым эффектам (рисунок 3.8). Однако, стоит отметить, что температура первого эндоэффекта снижается до 84,5 °С и происходит потеря массы образца на 2,3 %. Максимум второго экзоэффекта смещается в более высокотемпературную область (413 °С) и сопровождается потерей массы на 1,75 %. Третий экзоэффект практически не изменяется (545°С, потеря массы на 4,5 %).

На рисунке 3.9 представлена термограмма зауглероженного цеолита 1 % Mo/ 99 % Н-ЦКЕ-Г. Первый эндоэффект при 92 °С сопровождается, по-видимому, удалением адсорбированных паров воды и газообразных примесей, что приводит к уменьшению массы образца на 3,5 %. Второй экзоэффект при 432 °С сопровождается уменьшением массы образца на 0,3 %. Это изменение массы связано с процессом удаления слабо-

конденсированных ароматических продуктов и частично коксовых отложений. Третий экзоэффект при 465 °С обусловлен окислением коксовых отложений до образования газообразных продуктов и сопровождается уменьшением массы образца на 4,1 %. Термограмма зауглероженного цеолита 3 % Mo/ 97 % Н-ЦКЕ-Г представлена на рисунке 3.10, из которого видно, что на термограмме имеется 3 ярко выраженных пика. Температуры 2 и 3 пиков смещаются в более низкотемпературную область. Первый эндоэффект – 90 °С, потеря массы 2,5 %; второй экзоэффект имеет нечеткое «плечо» в области 300 °С и пик при 378 °С, что сопровождается общей потерей массы образца на 3,8 %; третий экзоэффект – 497 °С, потеря массы 3,2 %.

Таким образом, у образцов ЦСК, модифицированных молибденом, коксовые отложения выгорают при более низких температурах, чем у ЦСК, модифицированных вольфрамом, что хорошо согласуется и с меньшей каталитической активностью данных образцов.

3.3.3. Исследование кислотных свойств ЦСК при помощи метода ТПД аммиака

Результаты ТПД аммиака исследуемых цеолитсодержащих катализаторов представлены в таблице 3.7.

По данным термодесорбции аммиака исходный цеолитный катализатор Н-ЦКЕ-Г имеет две формы десорбции аммиака: низкотемпературный пик в области 120-250 ºС с температурой максимума пика ($T_{макс}$) 198 ºС относится преимущественно к десорбции аммиака со слабых кислотных центров (форма I), которыми в Н-ЦКЕ-Г могут являются координационно-ненасыщенные ионы алюминия, и высокотемпературный пик в области 300-550 ºС с $T_{макс}$ 400 ºС, относящийся к десорбции аммиака с сильных кислотных центров (форма

II), которыми могут выступать ионы водорода мостиковых гидроксильных групп. Концентрация слабых кислотных центров для чистого Н-ЦКЕ-Г составляет 394 мкмоль/г, а для сильнокислотных центров – 197 мкмоль/г, энергии активации десорбции аммиака для форм I и II равны 60 и 88 кДж/моль соответственно (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Кислотные свойства ЦСК, модифицированных нанопорошками вольфрама и молибдена

Катализатор	$T_{макс,}$ ^0C		$E_{дес,}$ кДж/моль		К.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	I	II	общее
Н-ЦКЕ-Г	198	400	60	88	394	197	591
1 % Mo/ 99 % Н-ЦКЕ-Г	205	402	62	90	380	152	532
3 % Mo/ 97 % Н-ЦКЕ-Г	232	398	68	94	263	101	364
1 % W/ 99 % Н-ЦКЕ-Г	201	424	64	98	509	145	654
3 % W/ 97 % Н-ЦКЕ-Г	200	422	64	98	512	105	617

Модифицирование исходного цеолита 1 % наноразмерного порошка молибдена приводит к снижению концентрации кислотных центров, причем снижается и концентрация слабых кислотных центров, и концентрация сильных кислотных центров и составляет 380 и 152 мкмоль/г соответственно. Модифицирование 1 % нанопорошка молибдена практически не изменяет силу кислотных центров цеолита. При введении в цеолит 3 % нанопорошка молибдена снижение концентрации кислотных центров становится еще более существенным и составляет 263 мкмоль/г для формы I и 101 мкмоль/г для формы II. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что металл, распределяясь по поверхности катализатора, экранирует его кислотные центры. Температура максимума пика слабых

кислотных центров смещается в более высокотемпературную область (232 °С), температура максимума пика сильных кислотных центров меняется несущественно. Энергия десорбции обоих форм пиков возрастает и составляет 68 кДж/моль для формы I и 94 кДж/моль для формы II.

Однако введение в чистый цеолит 1 % нанопорошка вольфрама приводит к значительному увеличению общей концентрации кислотных центров (654мкмоль/г): причем концентрация слабых кислотных центров возрастает и составляет 509 мкмоль/г, а концентрация сильных кислотных центров уменьшается и составляет 145 мкмоль/г. При модифицировании чистого цеолита 3 % нанопорошка вольфрама также наблюдается увеличение общей концентрации кислотных центров до 617 мкмоль/г. И в первом и во втором случае наблюдается увеличение концентрации слабых кислотных центров и снижении концентрации сильных кислотных центров: 509 и 145, и 512 и 105 мкмоль/г для образцов 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 % W / 97 % НЦКЕ-Г. При модифицировании нанопорошком вольфрама наблюдается смещение температуры максимума для пика формы II до 424 и 422 °С для 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 % W / 97 % НЦКЕ-Г соответственно. Энергия десорбции центров возрастает одинаково для обоих катализаторов и составляет 64 кДж/моль для формы I и 98 кДж/моль для формы II.

Такой характер изменения кислотных свойств цеолитных катализаторов, модифицированных вольфрамом и молибденом можно, по-видимому, объяснить на основании электронного строения этих элементов [111]. Рассмотрим внешний электронный уровень Mo $4d^5 5s^1$. Таким образом, у Mo на внешнем электронном уровне на каждой орбитали имеется по одному электрону. Но у W $5d^4 4f^{14} 6s^2$,в отличие от Mo, есть полностью заполненный $4f^{14}$ подуровень, который энергетически располагается между подуровнями $6s^2$ и $5d^4$, что в свою очередь мешает переходу одного электрона с $6s^2$ подуровня на $5d^4$ подуровень.

Следовательно, у атома вольфрама имеется одна вакантная орбиталь на 5d подуровне, в результате чего атомы вольфрама могут выступать в качестве слабых кислотных центров. Поэтому при модифицировании цеолитного катализатора нанопорошком вольфрама концентрация слабых кислотных центрова возрастает, а сильных – уменьшается за счет экранирования.

Таким образом, катализаторы 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 % W / 97 % НЦКЕ-Г, показавшие наибольшую каталитическую активность, также обладают наибольшей концентрацией кислотных центров.

Наличие большего количества слабых кислотных центров в цеолитных катализаторах, модифицированных 1 и 3 % нанопорошка вольфрама, объясняет их более высокую каталитическую активность по сравнению с чистым цеолитом и катализаторами, модифицированными 1 и 3 % молибдена, так как основной вклад в каталитическую активность модифицированных цеолитов типа MFI в ароматизации низших алканов вносят именно слабые кислотные центры, формирующиеся в результате промотирования цеолитов различными металлами.Эти центры способны активировать молекулы низших алканов и алкенов, ускоряя процесс их дегидрирования благодаря электроноакцепторным свойствам апротонного центра.

3.4. Исследование процесса превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта

3.4.1. Исследование каталитических свойства ЦСК

Данные каталитических исследований представлены в таблицах 3.8 – 3.11. Введение 1 % ГПС молибдено-висмутата кобальта в чистый цеолит приводит к увеличению количества аренов, образующихся в получаемом жидком катализате, на 4-6 % по сравнению с катализатом, получаемом на чистом НЦКЕ-Г.

Таблица 3.8 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 1 % ГПС Mo / 99 % Н-ЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	31,3	32,9	35,0	37,0
Жидкая фаза, мас. %	68,7	67,1	65,0	63,0
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,3	0,6	0,9
Этан	1,3	1,4	2,3	3,2
Этен	0,2	0,5	0,7	1,5
Пропан	59,8	59,2	60,4	59,0
Пропен	0,5	1,1	1,5	3,1
И-бутан	21,3	20,1	18,6	17,1
Н-бутан	16,3	16,6	14,7	13,4
Бутены	0,3	0,8	1,0	1,9
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	25,2	28,9	31,5	32,2
бензол	1,2	1,7	2,1	2,4
Изопарафины	34,8	33,8	33,1	31,8
Нафтены	27,4	25,2	23,4	23,4
Парафины	11,3	10,6	10,4	10,1
Олефины	1,2	1,5	1,6	2,5
Октановое число (ИМ), пункты	89,5	91,4	93,2	93,1

Таблица 3.9 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 3 % ГПС Mo / 97 % Н-ЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	19,0	23,2	27,5	29,4
Жидкая фаза, мас. %	81,0	76,8	72,5	70,6
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,2	0,3	0,5	0,7
Этан	1,0	1,5	2,2	2,8
Этен	0,6	1,3	1,5	3,1
Пропан	56,5	56,2	56,2	53,0
Пропен	1,4	2,88	3,4	6,6
И-бутан	21,9	19,6	18,8	16,2
Н-бутан	18,0	16,4	15,3	13,9
Бутены	1,0	1,9	2.2	3,9
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	20,4	23,2	25,1	25,5
бензол	0,8	1,1	1,4	1,5
Изопарафины	35,4	34,7	34,3	33,9
Нафтены	29,1	28,1	26,8	26,9
Парафины	13,5	12,0	11,3	10,8
Олефины	1,6	2,1	2,5	3,0
Октановое число (ИМ), пункты	86,9	87,9	88,8	88,6

Таблица 3.10 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 1 % ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	28,0	34,1	39,3	45,6
Жидкая фаза, мас. %	72,0	65,9	60,7	54,4
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,4	0,6	1,0
Этан	1,2	1,5	2,3	3,4
Этен	0,4	0,6	0,7	1,0
Пропан	57,3	59,1	60,9	62,4
Пропен	0,8	1,5	1,6	2,1
И-бутан	22,6	20,1	18,6	16,5
Н-бутан	16,8	15,8	14,2	12,3
Бутены	0,6	1,0	1,1	1,2
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	25,4	30,6	34,1	36,6
бензол	1,2	1,9	2,6	3,5
Изопарафины	34,7	33,2	31,7	30,0
Нафтены	26,0	24,4	23,6	23,7
Парафины	12,6	10,4	9,1	8,1
Олефины	1,3	1,3	1,6	1,6
Октановое число (ИМ), пункты	90,5	92,5	94,1	92,0

Таблица 3.11 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 3 % ГПС W / 97 % Н-ЦКЕ-Г

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	26,7	33,4	36,9	38,8
Жидкая фаза, мас. %	73,3	66,6	63,1	61,2
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,2	0,3	0,6	0,9
Этан	1,3	1,4	2,2	3,3
Этен	0,7	0,5	1,0	1,5
Пропан	56,4	58,7	59,5	60,7
Пропен	0,9	1,2	2,2	3,0
И-бутан	21,8	20,6	18,9	16,5
Н-бутан	18,0	16,3	14,3	12,4
Бутены	0,7	0,9	1,4	1,8
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	25,0	30,8	32,4	35,2
бензол	1,2	1,9	2,4	2,90
Изопарафины	35,3	33,6	32,0	30,2
Нафтены	25,9	24,8	24,1	23,3
Парафины	12,4	10,0	9,9	9,2
Олефины	1,4	1,5	1,7	2,3
Октановое число (ИМ), пункты	89,8	92,5	93,3	93,8

Содержание аренов возрастает с 25,2 % при 350 °С до 32,2 % при 425 °С (таблица 3.8). Содержание изо-парафиновых и нафтеновых углеводородов в том же интервале температур снижается с 34,8 и 27,4 % до 31,8 и 23,4 %, соответственно.

Однако введение в чистый цеолит ГПС молибдено-висмутата кобальта в количестве 3 % уже приводит к некоторому снижению выхода аренов по сравнению с чистым НЦКЕ-Г и увеличению выхода получаемого жидкого продукта на 13-16 %. Выход жидких продуктов в интервале температур 350 - 425 °С падает с 81 до 70,6 % (таблица 3.9) по сравнению с выходом жидких продуктов на чистом НЦКЕ-Г, изменяющегося в том же интервале температур с 65,1 до 54,8 %. Содержание аренов в получаемом катализате составляет 20,4 % и 25,5 % при температурах 350 и 425 ºС, соответственно, против 21,7 % и 26,7 % в том же интервале температур для образца Н-ЦКЕ-Г (таблицы 3.2, 3.9). Особо отметим, что содержание бензола на данном катализаторе даже при температуре 425 °С составляет всего 1,5 %.

Выход н- и изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с также снижается, а выход нафтеновых углеводородов увеличивается на 9-11 % по сравнению с чистым Н-ЦКЕ-Г и составляет 29,1 % и 26,9 % при 350 °С и 425 °С соответственно. Количество образующихся олефинов увеличивается в том же интервале температур от 1,6 % до 2,7 % (таблица 3.9).

При введении в цеолит 1 и 3 % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта наблюдается существенное увеличение каталитической активности по сравнению с исходным цеолитом. Например, введение в чистый цеолит 3% ГПС вольфрамо-висмутата кобальта приводит к значительному увеличению содержания аренов и бензола в катализате с 25,0 и 1,15 % при 350 ºС до 35,2 % и 2,9 % при 425 ºС соответственно (таблица 3.10). Количество изопарафиновых углеводородов снижается с 35,3 % при 350 ºС до 30,7 % при 425 ºС. Содержание нафтеновых и парафиновых

углеводородов в том же интервале температур уменьшается с 25,9 и 12,4 % до 23,3 и 9,2 % соответственно.

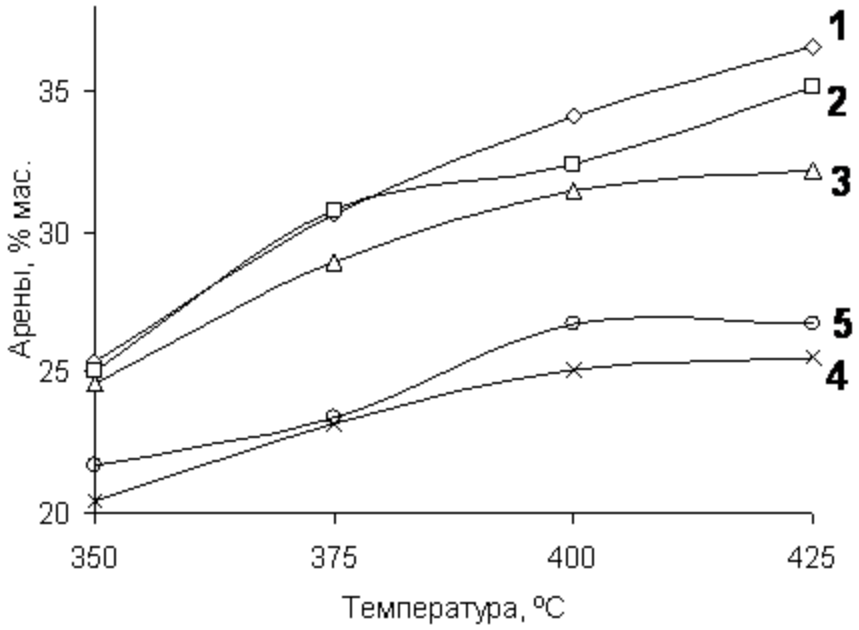


Рисунок 3.11 – Влияние температуры процесса на выход аренов на катализаторах: 1- 1 % ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 2- 3 % ГПС W / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 3- 1 % ГПС Mo / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 4- 3 % ГПС Mo / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 5- Н-ЦКЕ-Г

Таким образом, все модифицированные катализаторы, кроме образца 3 % ГПС Mo/ 97 % НЦКЕ-Г, показывают более высокую каталитическую активность по сравнению с исходным цеолитом НЦКЕ-Г. Влияние температуры процесса на выход аренов в жидком катализате показано на рисунке 3.11, из которого видно, что наиболее активными являются катализаторы 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 **%** ГПС W / 97 % НЦКЕ-Г. На катализаторе, модифицированном 1 % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта содержание аренов в продуктах реакции максимально и составляет 25,4 % при 350 °С и 36,6 % при 425 °С. Содержание бензола в том же интервале температур изменяется от 1,2 % до 3,5 %. Содержание изопарафинов и парафинов падает с 34,7 % и 12,6 % до 30,0 % и 8,1 % в интервале температур 350 – 425 °С, соответственно. Таким образом, на

данном катализаторе при 350 °С с выходом 72 % образуется жидкий катализат с октановым числом по исследовательскому методу 90,5 пункта.

Наименьшую активность по выходу аренов показывает катализатор 3 % ГПС Mo / 97 % НЦКЕ-Г. При всех температурах на данном катализаторе аренов образуется меньше, чем на исходном цеолитном катализаторе.

Таким образом, и в случае модифицирования нанопорошками металлов, и в случае модифицирования гетерополисоединениями более активными являются цеолитные катализаторы, модифицированные соединениями, содержащими вольфрам.

3.4.2. Исследование зауглероженных модифицированных ЦСК термогравиметрическим методом

После измерения каталитической активности образцов было проведено термогравиметрическое исследование зауглероженных катализаторов. Полученные термограммы представлены на рисунках 3.12 – 3.15.

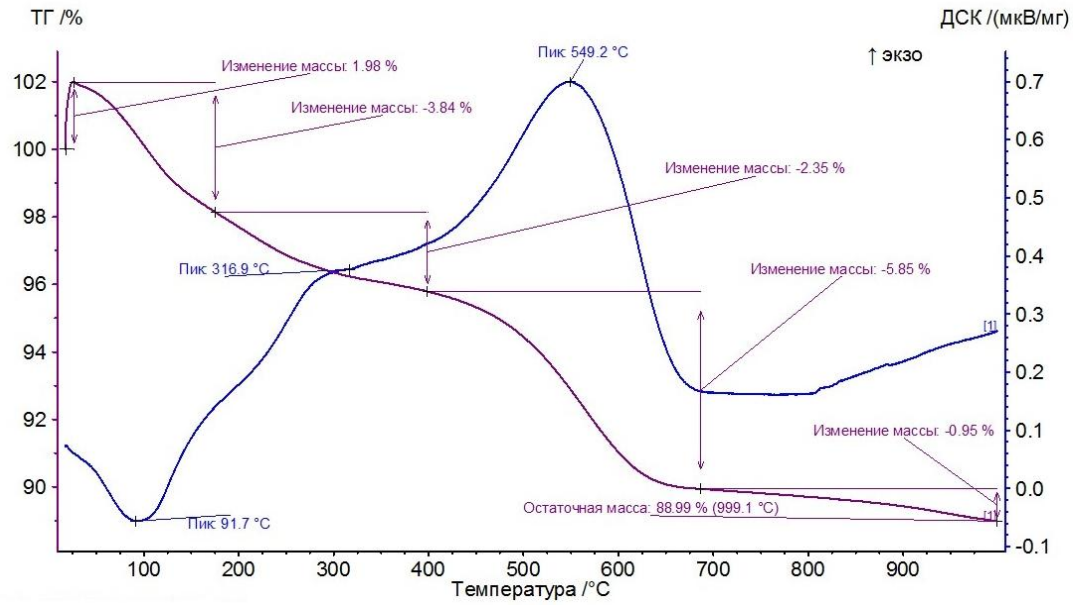


Рисунок 3.12– Термограмма зауглероженного цеолита 1 % ГПС W/ 99 % Н-ЦКЕ-Г

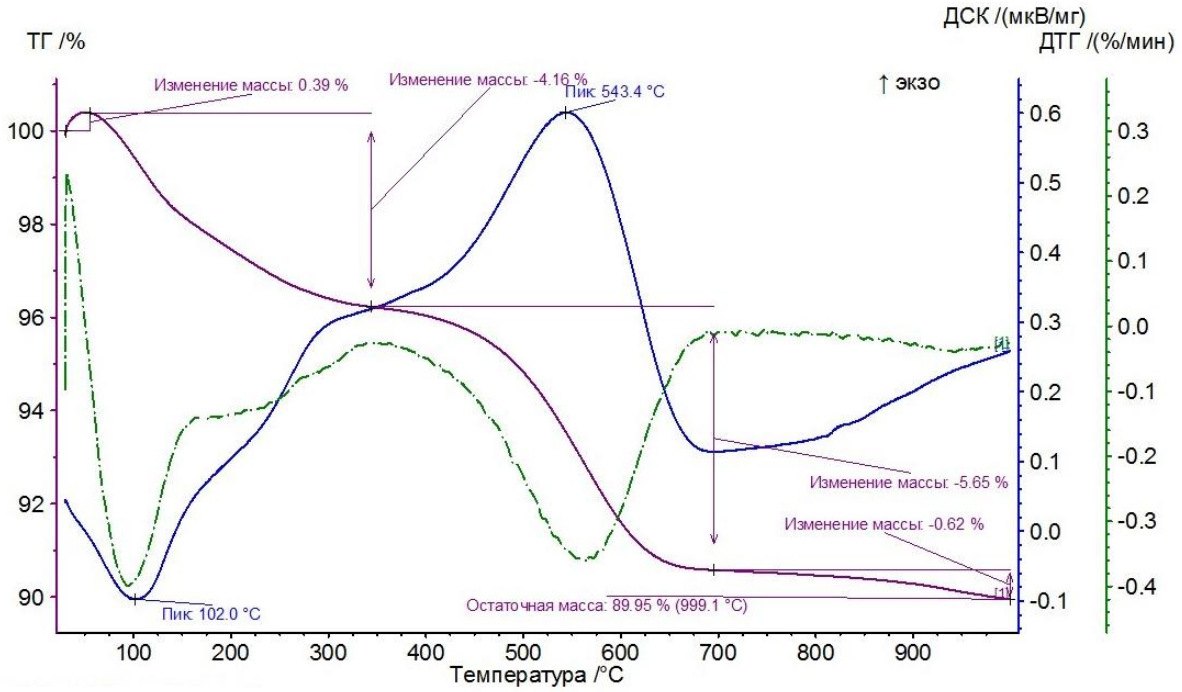


Рисунок 3.13 – Термограмма зауглероженного цеолита 3 % ГПС W/ 97 % Н-ЦКЕ-Г

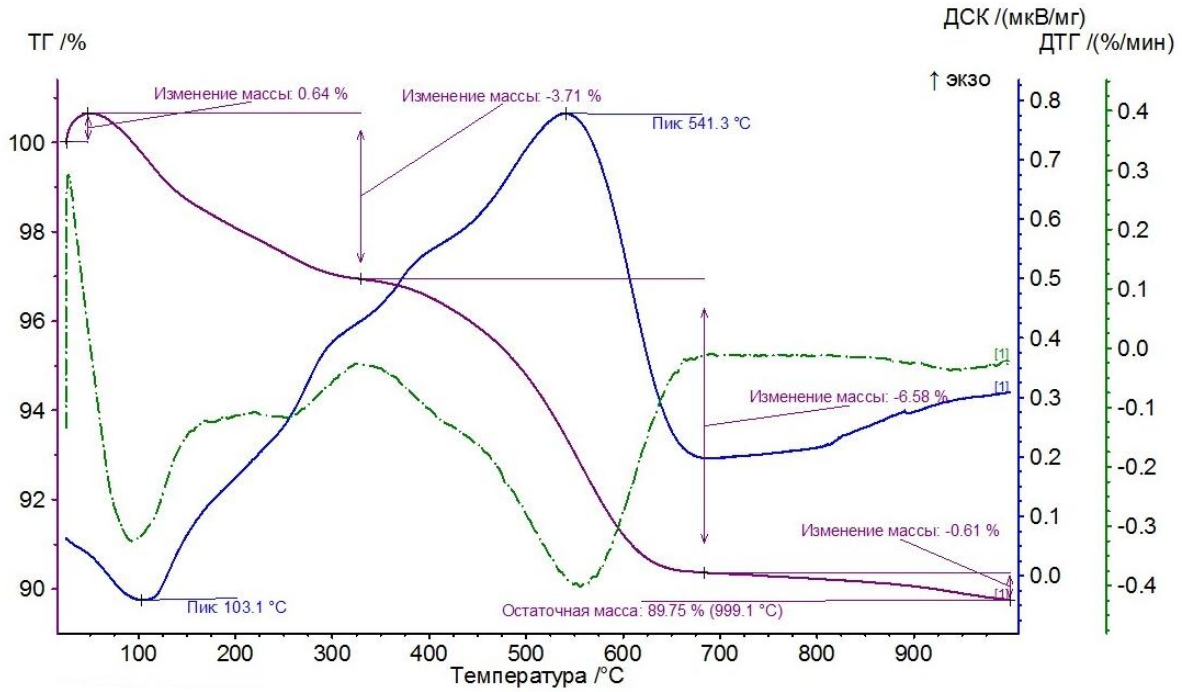


Рисунок 3.14 – Термограмма зауглероженного цеолита 1% ГПС Mo/ 99 % Н-ЦКЕ-Г

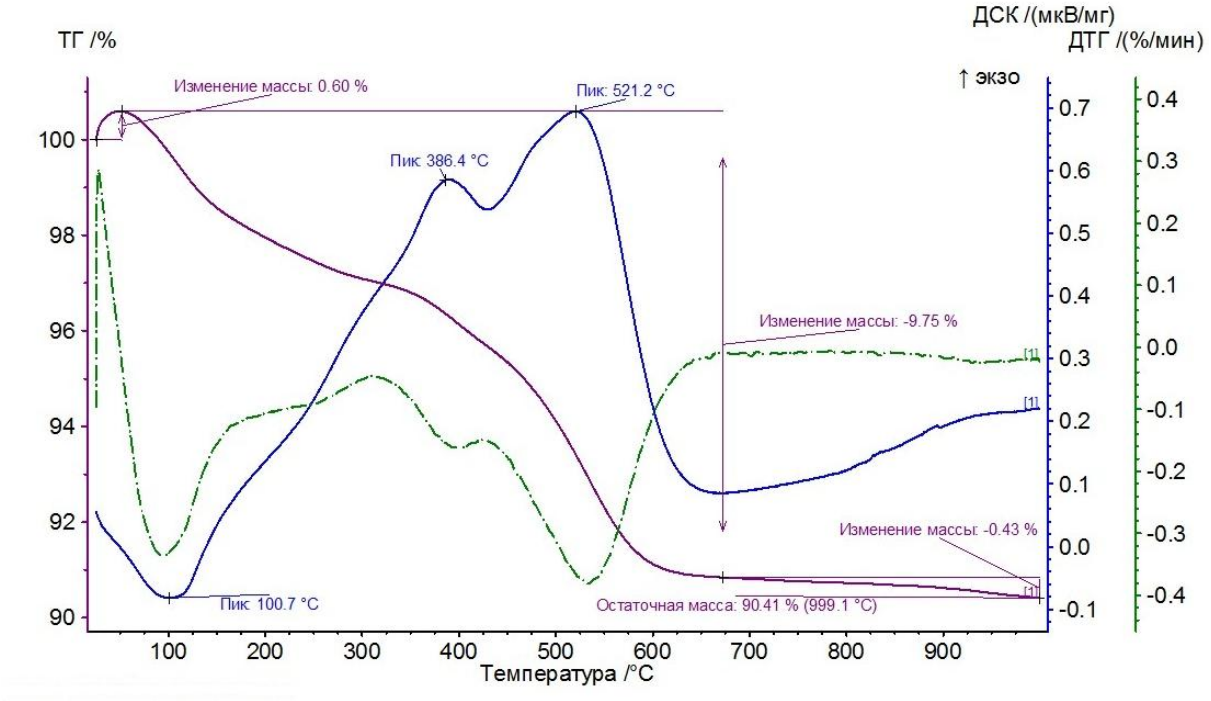


Рисунок 3.15 – Термограмма зауглероженного цеолита 3 % ГПС Mo/ 97 % Н-ЦКЕ-Г

На термограмме образца 1 % ГПС (W, Co, Bi) / 99 % Н-ЦКЕ-Г наблюдается наличие трех пиков (рисунок 3.12). Первый эндоэффект с температурой максимума 92 °C и потерей массы на 3,8 % обусловлен удалением паров воды с поверхности катализатора. Второй экзоэффект при 317 °C с потерей массы 2,4 % обусловлен, по-видимому, удалением примесей с поверхности катализатора, а также частичного окисления кокса. Третий экзоэффект при 549 °C сопровождается потерей массы образца на 5,8 % и обусловлен окислением коксовых отложений до образования газообразных продуктов.

При модифицировании цеолита 3 % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта на термограмме имеются два пика (рисунок 3.13). Первый эндоэффект при 102 °C обусловлен удалением паров воды с поверхности катализатора. В области температур 210 °C и 290 °C имеются два нечетких «плеча», которые, по-видимому, соответствуют удалению с поверхности катализатора различных газообразных примесей. На данном этапе потеря

массы образца составляет 4,2 %. Второй экзоэффект при 543 °С сопровождается потерей массы на 5,6 %. и обусловлен, по-видимому, окислением коксовых отложений до образования газообразных продуктов.

На рисунке 3.14 представлена термограмма зауглероженного цеолита 1 % ГПС Mo/ 99 % Н-ЦКЕ-Г. Данная кривая ДСК имеет очень близкий вид к кривой ДСК предыдущего описанного образца 3 % ГПС W/ 97 % Н-ЦКЕ-Г с такими же тепловыми эффектами и практическими одинаковыми температурами максимумов пиков: 103 °С и 543 °С для первого и второго пиков. Потери массы на двух данных этапах составили 3,7 % и 6,6 % соответственно. Термограмма зауглероженного цеолита 3 % ГПС Mo/ 97 % Н-ЦКЕ-Г представлена на рисунке 3.15, из которого видно, что на термограмме имеется 3 ярко выраженных пика. Первый эндоэффект при 101 °С сопровождается, по-видимому, удалением адсорбированных паров воды и газообразных примесей. Второй экзоэффект при 386 °С соответствует процессу удаления слабоконденсированных ароматических продуктов и частично коксовых отложений. Третий экзоэффект при 521 °С обусловлен, по-видимому, окислением коксовых отложений до образования газообразных продуктов. В общей сложности на всех трех этапах происходит потеря массы образца на 9,8 %. Особо отметим, что температура третьего пика по сравнению с остальными катализаторами смещается в более низкотемпературную область. Таким образом, у данного катализатора коксовые отложения выгорают при более низкой температуре, чем у остальных ЦСК, модифицированных ГПС, что соответствует и меньшей каталитической активности данного образца.

3.4.3. Исследование кислотных свойств ЦСК при помощи метода ТПД аммиака

Результаты ТПД аммиака исследуемых ЦСК представлены в таблице 3.12, из которой видно, что у катализатора 1 % ГПС Mo / 99 % НЦКЕ-Г

происходит увеличение общей концентрации кислотных центров по сравнению с чистым НЦКЕ-Г с 587 мкмоль/г до 622 мкмоль/г за счет увеличения концентрации слабых кислотных центров, при этом концентрация сильных кислотных центров снижается.

Таблица 3.12 – Кислотные свойства цеолитных катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта

Катализатор	$T_{макс,}$ ^{0}C		$E_{дес,}$ кДж/моль		К.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	I	II	общее
Н-ЦКЕ-Г	198	400	60	88	394	197	591
1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г	196	428	62	94	459	163	622
3 % ГПС Mo/ 97% НЦКЕ-Г	200	405	64	92	416	131	547
1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г	207	430	64	94	545	172	717
3 % ГПС W/ 97% НЦКЕ-Г	200	405	60	92	531	143	674

Температура максимума пика формы I практически не изменяется, а для формы II $T_{мак}$ смещается в более высокотемпературную область и составляет 428 °С. Энергии десорбции пиков форм I и II также возрастают до 62 и 94 кДж/моль. Введение 3 % того же ГПС приводит к снижению общей концентрации кислотных центров за счет значительного снижения концентрации бренстедовских кислотных центров со 197 до 131 мкмоль/г (таблица 3.12).

Введение в чистый цеолит гетерополисоединения вольфрамо-висмутата кобальта в количестве 1 и 3 % приводит к значительному увеличению концентрации слабых кислотных центров до 545 и 531 мкмоль/г, соответственно. Для катализатора 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г

$T_{макс}$ пика формы I увеличивается с 200 °С до 207 °С, а формы II – с 405 °С до 430 °С. Энергия десорбции пиков форм I и II увеличиваются до 64 и 94 кДж/моль, соответственно (табл. 3.12)

Таким образом, катализаторы 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 % ГПС W / 97 % НЦКЕ-Г, показавшие наибольшую каталитическую активность, обладают наибольшей концентрацией кислотных центров. Максимальная общая концентрация и концентрация слабых кислотных центров наблюдается у образца 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и составляет 717 и 545 мкмоль/г, т.е. введение модифицирующей добавки гетерополисоединения вольфрамо-висмутата кобальта в количестве 1 % увеличивает концентрацию кислотных центров цеолита на 22 %.

ГПС обладают упорядоченной структурой, несколько напоминающей структуру цеолитов. В результате чего при модифицировании катализатора они могут не просто распределяться по поверхности цеолита, но и частично проникать внутрь цеолитной матрицы, поэтому их влияние на цеолитные катализаторы сложное, и точного представления, о том в каком виде находится ГПС после модифицирования цеолита, нет. Однако, исходя из данных, что ГПС состава $[Co[H_3BiM_{12}O_{40}]\cdot 13H_2O]12H_2O$, где М – Mo и W, устойчивы до температуры 550 ^{0}С, и в процессе модифицирования цеолита ГПС температура не превышала 400 ^{0}С, можно сделать вывод, что скорее всего при модифицировании цеолита не происходит распад ГПС.

На рисунке 3.16 представлен сравнительный график содержания аренов в жидком продукте в зависимости от температуры процесса для промышленного катализатора Sud-Chemie и двух наиболее активных катализаторов 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г, синтезированных нами.

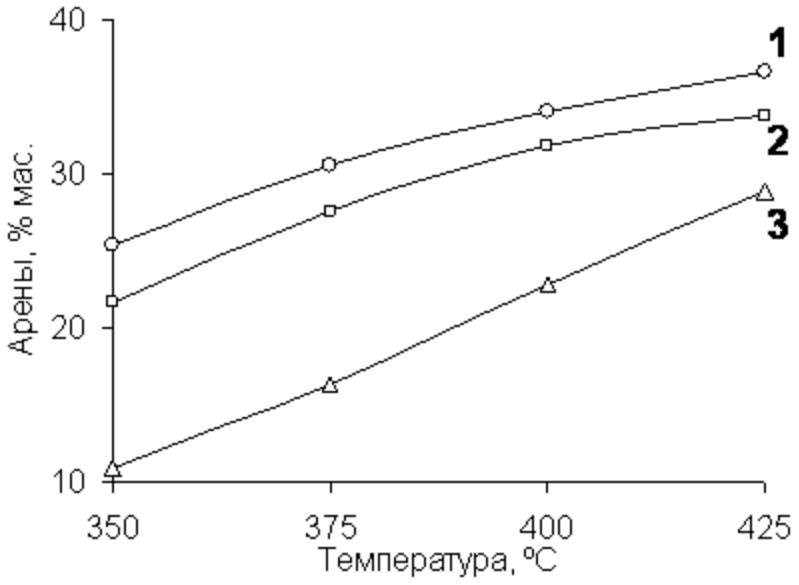


Рисунок 3.16 – Влияние температуры процесса на выход аренов на катализаторах: 1- 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г, 2- 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г, 3- Sud-Chemie

Из рисунка 3.16 видно, что при всех исследуемых температурах процесса катализаторы 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г проявляют гораздо большую каталитическую активность по сравнению с промышленным катализатором. Например, на катализаторе 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г при температуре 350 °С с выходом 72 % получается жидкий катализат с ОЧ по ИМ 90,5 пункта. Тогда как, на промышленном катализаторе Sud-Chemie при температуре 425 °С с выходом 60,6 % образуется жидкий продукт с ОЧ по ИМ 87 пунктов.

Таким образом, использование цеолитного катализатора, модифицированного ГПС вольфрамо-висмутата кобальта в количестве 1 %, позволяет получать более высокооктановый катализат при температуре на 75 °С ниже и с выходом целевого жидкого продукта на 11 % больше, чем на промышленном катализаторе Sud-Chemie.

3.5. Исследование влияния УФ-облучения на процесс превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на Н-ЦКЕ-Г.

3.5.1. Влияние длины волны УФ-облучения на каталитические свойства цеолитного катализатора НЦКЕ-Г

Результаты каталитических исследований представлены в таблицах 3.13 – 3.15.

На чистом Н-ЦКЕ-Г после УФ-облучения длиной волны 222 нм выход жидкого катализата падает с 73,8 при 350 ºС до 44 % при 425 ºС (таблица 3.13, рисунок 3.19). В первую очередь, повышается выход газообразных продуктов с 26,2 % при 350 ºС до 56 % при 425 ºС, в основном, алканов C_3-C_4. Выход аренов C_6-C_9 в жидких продуктах реакции превращения ПБФ с ростом температуры с 350 ºС до 425 ºС увеличивается с 18,8 % до 29,3 % (таблица 3.13, рисунок 3.20). Среди аренов преобладают толуол и ксилолы. Выход бензола и олефинов C_{5+} с ростом температуры процесса повышаются с 1,0 % и 0,9 % при 350 ºС до 3,5 и 1,1 % при 425 ºС, соответственно. Выход нафтеновых, н-, изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается.

Облучение чистого цеолита ЦКЕ-Г длиной волной 286 нм приводит к значительному увеличению содержания аренов и бензола в жидком продукте по сравнению с процессом без УФ-обработки катализатора. Так, содержание аренов и бензола возрастает с 20,2 и 0,9 % при 350 ºС до 32,6 % и 3,7 % при 425 ºС, соответственно (таблица 3.14), против 21,7 % и 1,2 % и 26,7 % и 2,0 % в том же интервале температур для образца Н-ЦКЕ-Г без облучения.

Таблица 3.13 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе Н-ЦКЕ-Г (УФ-облучение λ=222 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	26,2	39,3	48,3	55,9
Жидкая фаза, мас. %	73,8	60,7	51,7	44,1
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,5	1,1	2,4
Этан	1,0	1,6	2,7	4,7
Этен	0,4	0,4	0,5	0,6
Пропан	58,6	62,5	66,2	70,0
Пропен	1,0	0,9	1,1	1,1
И-бутан	20,5	18,3	15,5	11,4
Н-бутан	17,3	14,8	12,0	9,0
Бутены	0,9	0,8	0,8	0,7
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	18,8	24,0	25,5	29,3
бензол	1,0	2,1	2,9	3,5
Изопарафины	41,2	40,1	38,5	36,3
Нафтены	22,6	20,7	20,14	19,3
Парафины	16,6	14,0	13,1	11,6
Олефины	0,9	1,3	1,25	1,1
Октановое число (ИМ), пункты	87,3	90,9	94,0	94,3

Таблица 3.14 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе Н-ЦКЕ-Г (УФ-облучение λ=286 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	31,4	40,2	48,7	51,2
Жидкая фаза, мас. %	68,6	59,8	51,3	48,8
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,6	1,1	2,2
Этан	1,0	1,6	2,7	4,5
Этен	0,4	0,5	0,5	0,8
Пропан	57,9	61,1	65,8	67,5
Пропен	0,8	0,9	1,0	1,4
И-бутан	21,1	19,1	15,5	12,5
Н-бутан	17,6	15,4	12,2	10,0
Бутены	0,8	0,8	0,9	1,0
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	20,3	26,5	30,1	32,7
бензол	1,1	2,2	2,9	3,7
Изопарафины	41,7	38,6	37,2	35,3
Нафтены	20,6	19,8	18,8	19,1
Парафины	16,5	13,9	11,9	11,0
Олефины	1,0	1,2	1,6	1,4
Октановое число (ИМ), пункты	87,5	91,4	94,0	94,9

Таблица 3.15 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе Н-ЦКЕ-Г (УФ-облучение λ=308 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	29,4	42,9	48,5	59,6
Жидкая фаза, мас. %	70,6	57,1	51,5	40,4
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,6	1,0	1,1
Этан	1,0	1,6	2,7	2,6
Этен	0,4	0,4	0,6	0,6
Пропан	57,5	61,6	64,2	64,2
Пропен	0,9	0,9	1,2	1,2
И-бутан	21,2	18,8	16,2	16,2
Н-бутан	17,9	15,4	13,1	13,1
Бутены	0,8	0,9	1,0	1,0
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	18,8	26,4	32,6	39,0
бензол	1,0	2,1	3,5	5,2
Изопарафины	42,0	40,2	36,6	34,1
Нафтены	20,8	18,6	18,2	15,6
Парафины	17,4	13,3	11,4	10,0
Олефины	1,0	1,5	1,2	1,3
Октановое число (ИМ), пункты	88,1	92,1	94,2	97,8

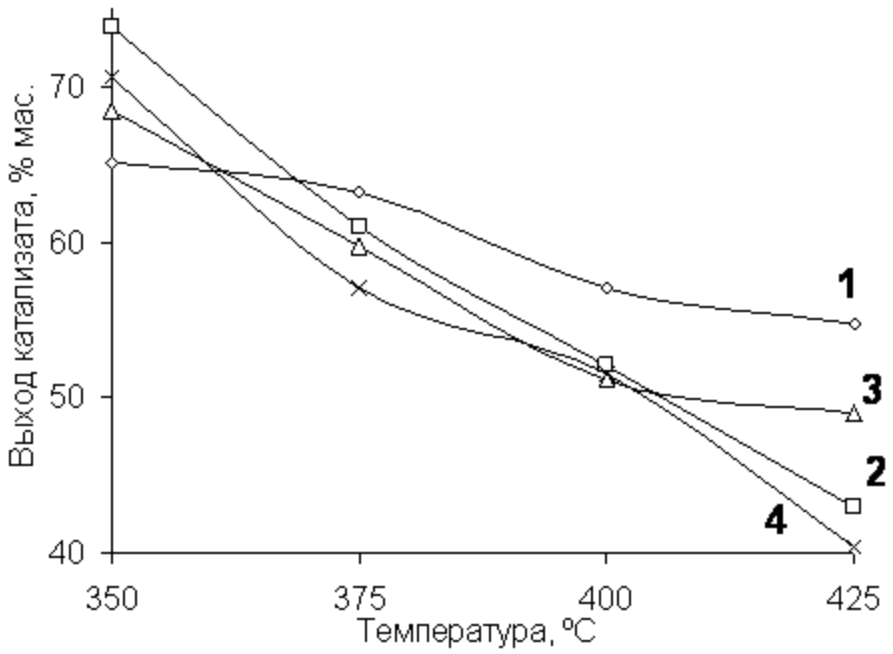


Рисунок 3.19 – Зависимость выхода жидкого катализата от температуры на катализаторах: 1- Н-ЦКЕ-Г, 2- Н-ЦКЕ-Г (УФ 222 нм), 3- Н-ЦКЕ-Г (УФ 286 нм), 4- Н-ЦКЕ-Г (УФ 308 нм)

Количество изопарафиновых углеводородов на облученном катализаторе падает с 41,7 % при 350 ºС до 35,26 % при 425 ºС. Содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов в том же интервале температур снижается с 20,6 и 16,5 % до 19,1 и 10,9 % соответственно.

На рисунке 3.20 представлен график зависимости выхода аренов в получаемом катализате от длины волны УФ-облучения, из которого видно, что наибольшей каталитической активностью обладает катализатор, подвергнутый УФ-облучения эксилампой с длиной волны 308 нм. На данном катализаторе содержание аренов в жидких продуктах реакции максимально и составляет 18,8 % при 350 °С и 39 % при 425 °С. Содержание бензола в том же интервале температур изменяется от 1,0 % до 5,2 %. Содержание изопарафинов и парафинов падает с 42,0 % и 17,4 % до 34,3 % и 10,0 % в интервале температур 350 – 425 °С, соответственно. Таким образом, на данном катализаторе при 350 °С с выходом 70,6 %

образуется жидкий катализат с октановым числом по исследовательскому методу 88,1 пункта.

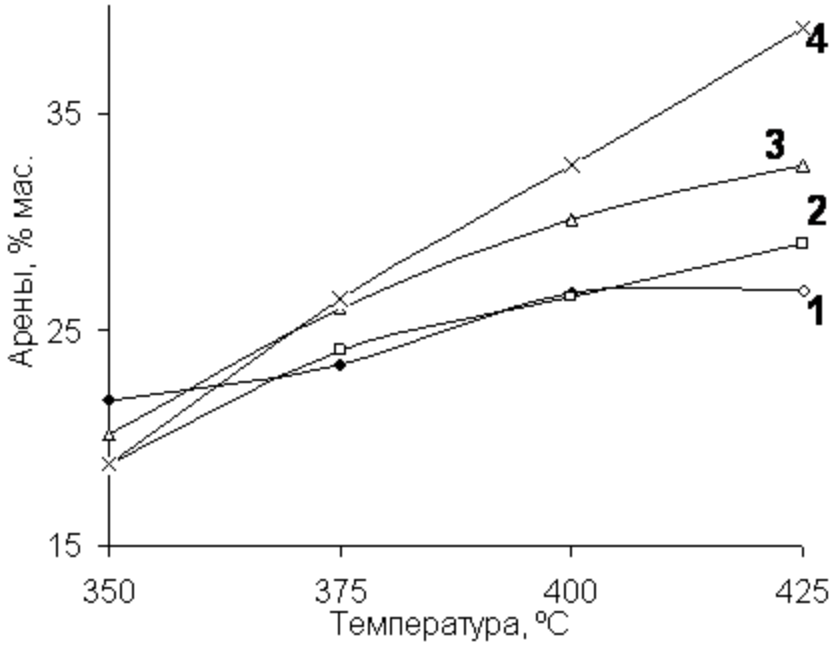


Рисунок 3.20 – Зависимость выхода аренов от температуры на катализаторах: 1- Н-ЦКЕ-Г, 2- Н-ЦКЕ-Г УФ 222 нм, 3- Н-ЦКЕ-Г УФ 286 нм, 4- Н-ЦКЕ-Г УФ 308 нм

Под действием активации УФ-излучением цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-Г, по сравнению с процессом превращения прямогонных бензинов на катализаторе без предварительной УФ-обработки, выход жидкого продукта снижается на 4-18 %, а содержание аренов увеличивается на 10-12 % (рисунки 3.19, 3.20). Во всем интервале температур наибольшей каталитической активностью обладает катализатор, облученный эксилампой с длиной волны 308 нм.

Таким образом, облучение катализатора НЦКЕ-Г XeCl-эксилампой с длиной волны 308 нм повышает выход и селективность образования высокооктановых компонентов моторных топлив из ПБФ газового конденсата на 10-12 %. Это позволяет получить ВОК моторных топлив при температурах процесса на 30–40 ºС ниже по сравнению с процессом превращения ПБФ газового конденсата на неактивированном УФ-

излучением катализаторе. Для объяснения влияния УФ-облучения на каталитические свойства катализаторов были изучены их кислотные свойства.

3.5.2. Влияние длины волны УФ-облучения на кислотные свойства цеолитного катализатора НЦКЕ-Г

Кислотные свойства чистого цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-Г исследованы с помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака. Результаты представлены в таблице (таблице 3.16), из которой видно, что предварительное УФ-облучение катализатора Н-ЦКЕ-Г одинаковой экспозиционной дозой равной 24 Дж/см^2 эксилампами, излучающих на разных длинах волн (222 нм, 286 нм и 308 нм), оказывает различное влияние на силу и концентрацию его кислотных центров.

Таблица 3.16 – Влияние длины волны УФ-облучения на кислотные свойства катализатора.

Катализатор	$T_{макс,}$ ^oC		$E_{дес,}$ кДж/моль		К.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	I	II	общее
Н-ЦКЕ-Г	198	400	60	88	394	197	591
Н-ЦКЕ-Г УФ 222 нм	210	425	64	96	398	195	593
Н-ЦКЕ-Г УФ 286 нм	210	425	64	96	399	225	624
Н-ЦКЕ-Г УФ 308 нм	210	431	64	98	503	219	722

Так, например, УФ-облучение длинами волн 222 нм и 286 нм с дозой равной 24 Дж/см^2, приводит к смещению обоих десорбционных пиков аммиака в более высокотемпературную часть термодесорбционного

спектра с 198 до 210 ºС для формы I и с 400 до 425 ºС – для формы II, а энергии активации десорбции аммиака для обеих форм увеличиваются с 60 до 64 и с 88 до 96 кДж/моль, соответственно (таблица 3.16). При этом суммарная концентрация кислотных центров увеличивается.

Облучение цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-Г той же дозой с помощью XeCl-эксилампы, излучающей на длине волны 308 нм, приводит к большему повышению силы и концентрации кислотных центров катализатора. В этом случае, температуры максимумов пиков формы II десорбции аммиака смещаются в более высокотемпературную область с 400 до 431 ºС, а энергия активации десорбции увеличивается с 88 до 98 кДж/моль. Кроме того, сильно увеличиваются концентрации кислотных центров, особенно, низкотемпературной формы I – с 394 до 503 мкмоль/г и высокотемпературной формы II десорбции аммиака со 197 до 219 мкмоль/г (таблица 3.13). Влияние длины волны излучения 308 нм на температуру максимума пика и энергию активации кислотных центров формы I аналогично влиянию излучения с длинами волн 222 нм и 283 нм.

Описанный характер изменения кислотных свойств цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-Г можно объяснить следующим образом: в катализаторе наряду с активными центрами существуют неактивные или малоактивные центры. Катализаторы селективно поглощают УФ-излучение. В зависимости от длины волны излучения концентрация слабых кислотных центров меняется. Если спектр поглощения УФ-излучения наиболее близок к спектру излучения эксилампы, то увеличение концентрации активированных центров будет максимальным (что в условиях нашего эксперимента составляло 1,3 раза). Кроме того, происходит увеличение их энергии активации (таблица 3.13). Также, возможно, что сильные кислотные центры, обусловленные кислотными ОН-группами и образующиеся преимущественно при декатионировании, находятся в различном энергетическом состоянии.

В цеолитах имеется несколько типов гидроксильных групп, образующих центры формы II различной силы. Под действием УФ-излучения происходит дополнительная активация сильных кислотных центров, находящихся в более низких энергетических состояниях, и их переход в более высокоэнергетические возбужденные состояния. Энергии активации десорбции аммиака для формы II под действием УФ-излучения возрастают с 88 до 96-98 кДж/моль. В дальнейшем, под действием более длительного воздействия УФ-излучения в кристаллической решетке цеолита, также как и под действием высокой температуры происходит разрушение некоторых силанольных связей и гидроксильных групп менее стабильных сильных кислотных центров с образованием различных более стабильных слабых кислотных центров [112].

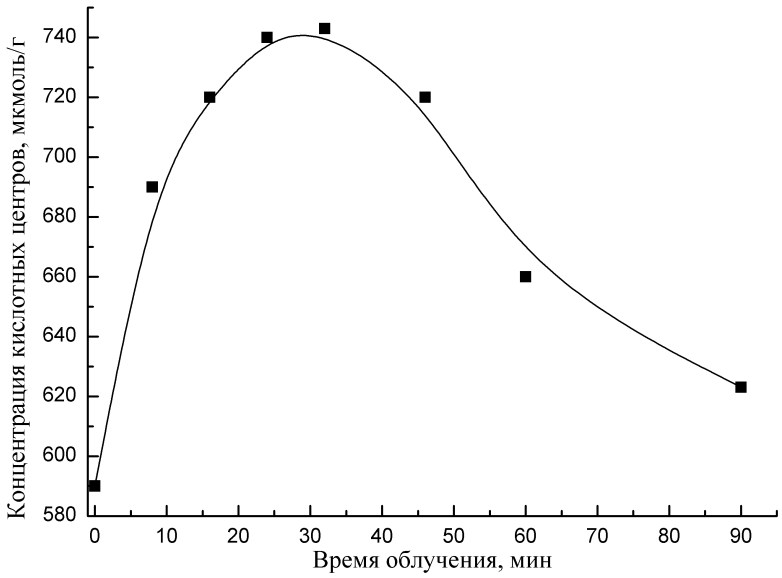
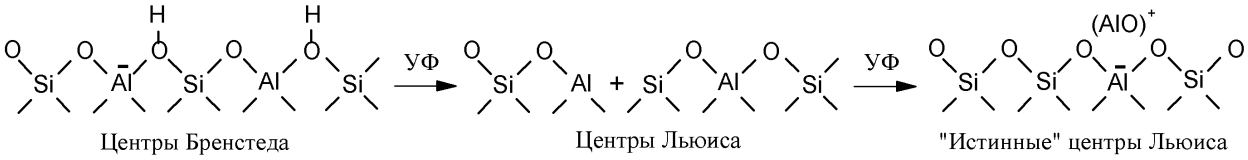


Рисунок 3.21 – Зависимость общей концентрации количества кислотных центров в катализаторе Н-ЦКЕ-Г от времени облучения УФ-излучением с длиной волны λ=308 нм.

На рисунке 3.21 показана зависимость общей концентрации кислотных центров от времени облучения катализатора излучением XeCl-эксилампы, излучающей на длине волны 308 нм. Из рисунка 3.21 следует, что оптимальное время облучения составляет 25-35 минут, после чего

общая концентрация кислотных центров начинает уменьшаться. Вероятно, что в Н-форме ЦКЕ-Г слабые кислотные центры представляют собой координационно-ненасыщенные атомы алюминия, образованные по схеме:



Кроме того, на поверхностных слоях цеолитов после процесса кристаллизации остается часть недокристаллизованных фрагментов из слоистых полисиликатов, которые в дальнейшем под действием ионного обмена, температурной и термопаровой обработки, а также механохимической активации перестраиваются в трехмерные кристаллические цеолитные структуры, что и приводит к увеличению степени кристалличности и образованию дополнительных кислотных центров.

Это также подтверждается данными ЭПР-спектроскопии, где было показано, что под действием УФ-излучения XeCl-эксилампы в Н-ЦКЕ-Г существенно увеличивается концентрация неспаренных электронов с $0{,}16 \cdot 10^{21}$ до $2{,}17 \cdot 10^{21}$ спин/см^3.

Длина волны УФ-излучения оказывает большое воздействие на силу и концентрацию кислотных центров, и как следствие на каталитические свойства цеолитных катализаторов.

Таким образом, исследование влияния длины волны излучения эксиламп на кислотность и каталитические свойства облучаемого катализатора Н-ЦКЕ-Г показало, что максимальное усиление кислотности и увеличение концентрации кислотных центров обоих типов, особенно, слабокислотных, происходит при перекрытии УФ-спектров поглощения катализатора со спектром УФ-излучения эксиламп. Это приводит к повышению глубины превращения углеводородов прямогонной бензиновой фракции в арены в жидкой фазе и парафинов C_3-C_4 в газовой

фазе продуктов реакции. Наиболее эффективной и оптимальной длиной волны излучения для активации цеолита Н-ЦКЕ-Г, применяемого в процессе получения высокооктановых бензинов из ПБФ газового конденсата, является 308 нм.

Под действием УФ-излучения в цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-Г значительно увеличивается концентрация слабых кислотных центров и происходит их переход в более высокие энергетические состояния, что и приводит к повышению глубины превращения исходных углеводородов ПБФ газового конденсата, к повышению выхода аренов в жидких продуктах реакции и к повышению выхода газообразных углеводородов C_1-C_4, преимущественно пропана и бутанов.

Максимальный эффект достигается при использовании XeCl-эксилампы с длиной волны излучения 308 нм: концентрация слабых кислотных центров увеличивается в 1,3 раза, что повышает выход и селективность образования аренов на 10-12 %.

3.6. Исследование влияния УФ-облучения на процесс превращения ПБФ газового конденсата в ВОК на ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта

3.6.1. Каталитические свойства облученных ЦСК

Данные каталитических исследований представлены в таблицах. 3.17 – 3.20. На образце 1 % ГПС Mo / 99 % Н-ЦКЕ-Г УФ выход жидкого катализата падает с 72,9 при 350 до 49,3 % при 425 ºС (таблица 3.17). Выход аренов C_6-C_9 в жидких продуктах реакции превращения ПБФ с ростом температуры с 350 до 425 ºС увеличивается с 25,4 % до 45,3 %.

Таблица 3.17 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 1 % ГПС Mo / 99 % Н-ЦКЕ-Г. УФ-облучения (XeCl, L=308 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	27,1	37,7	44,4	50,7
Жидкая фаза, мас. %	72,9	62,3	55,6	49,3
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,1	0,3	0,5	1,0
Этан	0,7	1,2	1,9	3,2
Этен	0,5	0,5	0,7	0,9
Пропан	50,0	53,7	57	60,7
Пропен	1,2	1,2	1,2	1,5
И-бутан	24,5	23,4	21,7	18,4
Н-бутан	21,5	18,7	15,9	13,1
Бутены	1,5	1,0	1,2	1,3
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	25,4	31,4	38,7	45,3
бензол	1,0	1,7	2,8	4,0
Изопарафины	36,8	35,1	32,5	28,3
Нафтены	23,5	21,2	19,1	18,5
Парафины	13,0	10,8	8,2	6,7
Олефины	1,3	1,5	1,5	1,2
Октановое число (ИМ), пункты	89,2	92,4	92,9	95,4

Таблица 3.18 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 3 % ГПС Mo / 97 % Н-ЦКЕ-Г. УФ-облучение (XeCl, L=308 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	25,1	33,8	42,5	46,8
Жидкая фаза, мас. %	74,9	66,2	57,5	53,2
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,1	0,2	0,4	0,8
Этан	0,7	1,1	1,8	2,9
Этен	0,5	0,6	0,8	1,1
Пропан	50,4	52,3	54,9	57,1
Пропен	1,1	1,0	1,5	1,9
И-бутан	24,6	24,0	22,2	19,8
Н-бутан	21,3	19,5	17,1	14,9
Бутены	1,3	1,3	1,5	1,6
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	20,4	27,6	35,1	40,1
бензол	0,8	1,4	2,4	3,1
Изопарафины	38,0	36,7	34,3	31,8
Нафтены	25,7	22,6	19,9	18,7
Парафины	14,4	11,6	9,4	8,1
Олефины	1,5	1,5	1,3	1,3
Октановое число (ИМ), пункты	86,4	90,8	91,5	92,9

Таблица 3.19 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 1 % ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г. УФ-облучение (XeCl, L=308 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	30,0	38,3	45,3	51,6
Жидкая фаза, мас. %	70,0	61,7	54,7	48,4
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,1	0,3	0,5	1,0
Этан	0,8	1,3	2,0	3,4
Этен	0,4	0,4	0,7	0,8
Пропан	51,3	55,5	58,5	62,9
Пропен	0,7	0,7	1,1	1,4
И-бутан	25,0	23,7	21,0	17,5
Н-бутан	20,7	17,9	15,0	12,2
Бутены	1,0	0,2	1,1	0,8
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	25,0	32,9	39,9	46,1
бензол	1,0	2,0	3,1	4,2
Изопарафины	37,4	35,0	31,7	27,8
Нафтены	23,3	21,8	19,5	19,5
Парафины	12,9	9,1	7,6	5,5
Олефины	1,4	1,2	1,3	1,1
Октановое число (ИМ), пункты	89,4	92,9	93,3	95,3

Таблица 3.20 – Состав продуктов переработки ПБФ на катализаторе 3 % ГПС W / 97 % Н-ЦКЕ-Г. УФ-облучение (XeCl, L=308 нм)

Температура, ºС	350	375	400	425
Газовая фаза, мас. %	26,4	36,87	44,1	51,1
Жидкая фаза, мас. %	73,6	63,13	55,9	48,9
Состав газовой фазы, мас. %				
Метан	0,3	0,3	0,5	0,9
Этан	1,2	1,2	2,0	3,2
Этен	0,5	0,5	0,7	1,0
Пропан	54,7	54,7	58,2	61,0
Пропен	0,8	0,8	1,2	1,6
И-бутан	23,7	23,7	21,2	18,3
Н-бутан	18,3	18,3	15,2	12,7
Бутены	0,6	0,6	1,1	1,3
Состав жидкой фазы, мас. %				
Арены, в т.ч.:	22,7	38,0	39,3	43,9
бензол	0,9	3,0	2,9	3,9
Изопарафины	37,8	32,1	32,1	28,6
Нафтены	24,9	19,7	20,0	18,8
Парафины	13,2	9,1	7,6	7,2
Олефины	1,5	1,1	1,1	1,5
Октановое число (ИМ), пункты	87,5	93,0	92,6	95,0

Особо отметим, что выход аренов в интервале температур 375-425 ºС увеличивается от 2 до 12 %, соответственно, по сравнению с процессом на том же катализаторе без УФ-обработки. Среди аренов преобладают толуол и ксилолы. Выход бензола с ростом температуры процесса повышается с 1 % при 350 ºС до 4 % при 425 ºС, соответственно. Выход нафтеновых, н-, изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается.

Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны, суммарный выход которых достигает 90-95 %. С ростом температуры процесса с 350 до 425 ºС выход пропана среди газообразных продуктов увеличивается с 50 % до 60,7 %. (таблица 3.17).

Результаты каталитических исследований для образца 3 % ГПС Mo / 97 % Н-ЦКЕ-Г УФ представлены в таблице 3.18, из которой видно, что данный катализатор проявляет меньшую каталитическую активность по сравнению с облученным цеолитом, модифицированным 1 % ГПС молибдено-висмутата кобальта. Такая же зависимость наблюдается и для необлученных образцов, модифицированных 1 % и 3 % ГПС молибдено-висмутата кобальта. Однако образец 3 % ГПС Mo / 97 % Н-ЦКЕ-Г проявлял меньшую каталитическую активность по сравнению с чистым Н-ЦКЕ-Г, но после облучения данный катализатор показывает большую каталитическую активность, чем облученный чистый Н-ЦКЕ-Г. Это может свидельствовать о том, что УФ-облучение оказывает влияние не только на цеолитную матрицу, но и на ГПС, нанесенное на цеолит. Содержание аренов в получаемом катализате составляет 20,4 % и 40,1 % при температурах 350 ºС и 425 ºС, соответственно. Содержание изопарафиновых и нафтеновых углеводородов в том же интервале температур снижается от 25,7 % и 38 % до 18,7 % и 31,7 %, соответственно. Количество образовавшихся парафинов составляет 14,4 %

для 350 ºС и 8,1 % для 425 ºС. На образце 3 % ГПС W / 97 % Н-ЦКЕ-Г УФ содержание аренов возрастает с 22,7 % при 350 ºС до 43,9 % при 425 ºС (таблица 3.20). Выход нафтеновых, н- и изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается так же как и для всех остальных катализаторов.

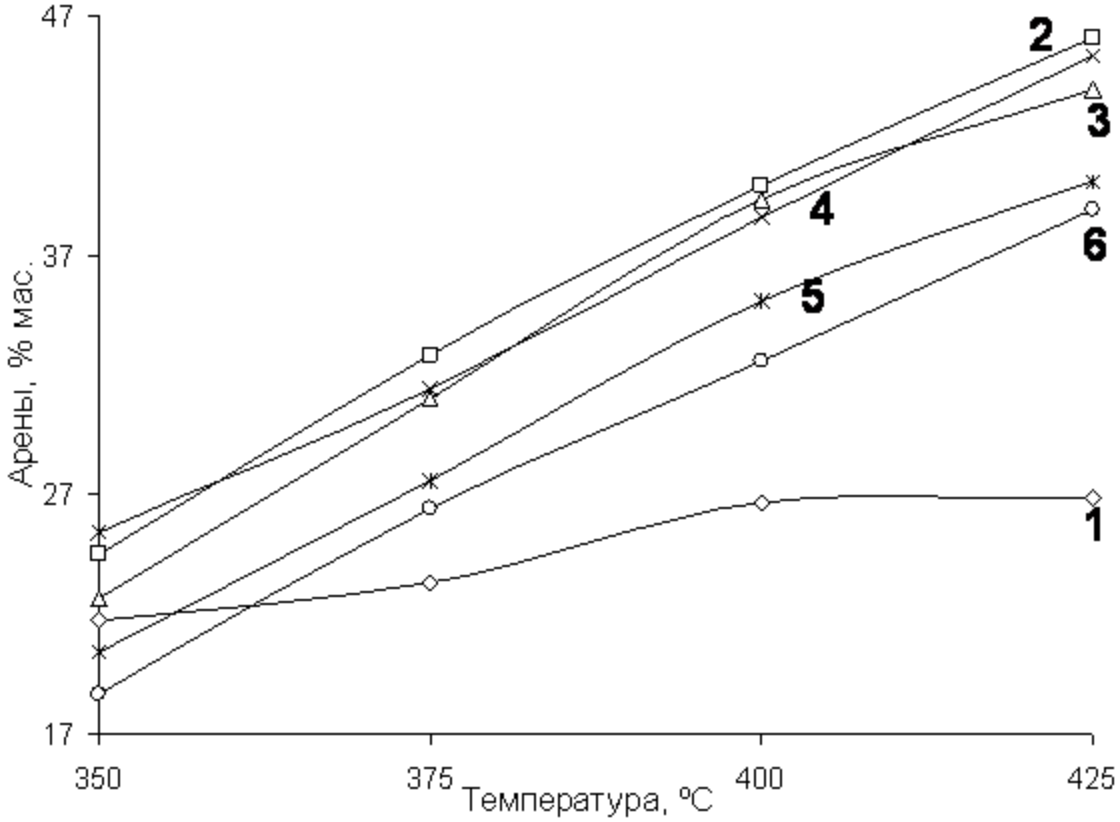


Рисунок 3.22 – Зависимость выхода аренов от температуры на катализаторах: 1- Н-ЦКЕ-Г, 2- 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г (УФ), 3- 3 % ГПС W / 97 % НЦКЕ-Г (УФ), 4- 1 % ГПС Mo / 99 % НЦКЕ-Г (УФ), 5- 3 % ГПС Mo / 97 % НЦКЕ-Г (УФ), 6- НЦКЕ-Г (УФ)

На рисунке 3.22 представлена графическая зависимость выхода аренов в жидком катализате от температуры процесса на облученных цеолитных катализаторах. Из рисунка 3.22 видно, что среди всех модифицированных облученных катализаторов наименьшую каталитическую активность проявляет катализатор Н-ЦКЕ-Г УФ, а наибольшую – катализатор 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г УФ. Выход аренов в

жидком продукте на облученном катализаторе, модифицированным 1 % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта, максимальный и составляет 24,9 % и 46,1 % при температурах 350 ºС и 425 ºС, соответственно (табл. 3.19). Содержание нафтенов с ростом температуры снижается с 23,3 % до 19,5 % при температурах 350 ºС и 425 ºС, соответственно. Содержание изопарафиновых и парфиновых углеводородов так же снижается и составляет 37,5 % и 12,9 % при 350 ºС и 27,8 % 5,53 %, соответственно.

На катализаторе 1 % ГПС W / 99% НЦКЕ-Г УФ при температуре 375 ºС с выходом 62 % образуется жидкий катализат с октановым числом по исследовательскому методу 92,9 пункта. Особо стоит отметить, что в процессе с УФ-облучением катализаторов по сравнению с процессом без предварительной УФ-обработки катализаторов наблюдается более низкий выход олефинов. Их содержание при всех температурах процесса не превышает 1,5 %.

Благодаря высокой каталитической активности катализаторов, облученных УФ, возможно снижение температуры процесса на 20-40 ºС по сравнению с процессом на необлученных катализаторах. Таким образом, применение УФ облучения с длиной волны излучения 308 нм позволяет проводить процесс превращения ПБФ газового конденсата в высокооктановые компоненты моторных топлив при более низких энергетических затратах. Снижение температуры процесса и выхода олефинов в продуктах реакции процесса на облученных катализаторах свидетельствует о меньшем образовании коксовых отложений в катализаторе и, как следствие, возможности более стабильной работы катализатора.

3.6.2 Исследование кислотных свойств ЦСК при помощи метода ТПД аммиака

Результаты ТПД аммиака исследуемых цеолитсодержащих катализаторов представлены в таблице 3.21., из которой видно, что после предварительной обработки катализаторов при помощи УФ-облучения общая концентрация кислотных центров значительно возрастает.

Таблица 3.21 – Кислотные свойства ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, предварительно облученных XeCl-эксилампой (λ=308 нм)

Катализатор	$T_{макс}$, С		$E_{дес}$, кДж/моль		К.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	I	II	общее
Н-ЦКЕ-Г	198	400	60	88	394	197	591
Н-ЦКЕ-Г УФ	210	431	64	98	503	219	722
1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г УФ	194	415	64	98	589	445	1034
3 % ГПС W/ 97% НЦКЕ-Г УФ	200	430	62	98	730	241	971
1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г УФ	192	425	62	92	734	278	1012
3 % ГПС Mo/ 97% НЦКЕ-Г УФ	198	430	62	94	606	229	834

Наиболее заметное увеличение общей концентрации кислотных центров наблюдается для образцов 1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г УФ и 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г УФ, оно составляет 1034 и 1012 мкмоль/г (табл.

3.21) по сравнению с общей концентрацией кислотных центров до УФ-облучения катализаторов 717 и 622 мкмоль/г, соответственно (табл. 3.12).

Для всех модифицированных ГПС катализаторов после УФ-облучения по сравнению с чистым цеолитом НЦКЕ-Г характерно смещение температуры максимума пика формы II в более высокотемпературную область, температура максимума пика формы I изменяется не существенно. Так же для всех исследуемых катализаторов после УФ-облучения характерно увеличение энергии десорбции аммиака обеих форм.

При облучении катализатора 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г XeCl-эксилампой (λ=308 нм) по сравнению с катализатором без УФ-обработки наблюдается увеличение концентрации слабых и сильных кислотных центров с 545 и 172 (табл. 3.12) до 589 и 445 мкмоль/г (табл. 3.21), соответственно. У всех остальных катализаторов в большей степени происходит увеличение концентрации слабых кислотных центров. Особо отметим, что кислотные свойства катализаторов хорошо согласуются с их каталитической активностью. Катализаторы 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г и 1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г, показавшие наибольшую каталитическую активность, так же обладают наибольшей общей концентрацией кислотных центров, а катализатор НЦКЕ-Г УФ, проявивший наименьшую каталитическую активность, обладает наименьшей общей концентрацией кислотных центров: 722 мкмоль/г.

Таким образом, применение УФ-облучения с длиной волны излучения 308 нм в течение 24 мин для предварительной активации цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, позволяет существенно увеличить концентрацию кислотных центров катализаторов, и следовательно повысить их каталитическую активность в процессе превращения ПБФ газового конденсата в высокооктановые компоненты моторных топлив.

Например, у катализатора 1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г после УФ-облучения XeCl-эксилампой (λ=308 нм) происходит увеличение общей концентрации кислотных центров на 63 %. А использование в качестве модификатора гетерополисоединения вольфрамо-висмутата кобальта и предварительная обработка УФ-облучением XeCl-эксилампой (λ=308 нм) в течение 24 мин позволяют увеличить общую концентрацию кислотных центров катализатора, по сравнению с чистым цеолитом НЦКЕ-Г, на 76 %.

Результаты исследования поверхности катализаторов показаны в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Структурные характеристики цеолитных катализаторов при T=293 К

Образец	$V_{общ}$, $см^3/г$	D, Å	$S_{уд}$, $м^2/г$
Н-ЦКЕ-Г	0,083	28,68	204
Н-ЦКЕ-Г, УФ	0,092	26,74	303
1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г	0,149	27,95	436
1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г УФ	0,067	23,838	308
1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г	0,167	26,59	463
1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г УФ	0,102	26,34	313

$V_{общ}$ – адсорбционная емкость, $см^3/г$; D, Å - средний диаметр пор; $S_{уд}$ – удельная поверхность, $м^2/г$.

Из таблицы 3.22 видно, что наибольшей адсорбционной емкостью обладает цеолит 1 % ГПС W/ 99 % НЦКЕ-Г ($V_{общ}$ = 0,167 $см^3/г$), также у

него более развитая поверхность, о чем свидетельствует значение удельной поверхности 463,1 $м^2/г$.

Наименьшая адсорбционная емкость и удельная поверхность у образца Н-ЦКЕ-Г, они составляют 0,083 $см^3/г$ и 204 $м^2/г$, соответственно. Заметим, что в результате облучения исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г XeCl-эксилампой, у катализатора происходит увеличение адсорбционной емкости и удельной поверхности до 0,092 $см^3/г$ и 303 $м^2/г$, соответственно (табл.3.22). Однако в результате облучения XeCl-эксилампой образцов 1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г и 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г происходит уменьшение значений удельной поверхности и адсорбционной емкости катализаторов. Учитывая, что ГПС обладают большой удельной поверхностью, можно сделать предположение, что в результате воздействия УФ-облучениея на модифицированные катализаторы происходит разрушение структуры ГПС и образование новых более активных кислотных центров, о чем свидетельствует резкое увеличение концентрации кислотных центров данных образцов (табл. 3.21). И как следствие, происходит увеличение каталитической активности цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС, в процессе превращения прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты моторных топлив.

Выводы

1. Изучены кислотные и каталитические свойства Н-ЦКЕ-Г, модифицированного нанопорошками W и Mo. Наибольшую активность в процессе превращения прямогонной бензивой фракции газового конденсата показывает катализатор 1 % W / 99 % Н-ЦКЕ-Г: при 425 ^{o}C на нем образуется катализат с ОЧ 92,2 пункта и содержанием аренов 33,8 % мас. Концентрация слабых кислотных центров этого катализатора увеличивается в 1,3 раза по сравнению с Н-ЦКЕ-Г.

2. Изучены кислотные и каталитические свойства Н-ЦКЕ-Г, модифицированного ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта. Наибольшую каталитическую активность в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции газового конденсата показывает катализатор 1 % ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г: при 400 ^{o}C на нем образуется катализат с ОЧ 94,1 пункта и содержанием аренов 34,1 % мас. Концентрация слабых кислотных центров этого катализатора увеличивается в 1,4 раза по сравнению с Н-ЦКЕ-Г.

3. Максимальный положительный эффект на кислотные и каталитические свойства цеолита Н-ЦКЕ-Г оказывает УФ-облучение XeCl-эксилампой с λ=308 нм; оптимальное время облучения составляет 25-35 мин. В результате облучения концентрация слабых кислотных центров этого катализатора увеличивается в 1,3 раза. При 425 ^{o}C на данном катализаторе образуется катализат с ОЧ 97,8 пункта и содержанием аренов 39 % мас.

4. Изучено влияние УФ-облучения XeCl-эксилампой с λ=308 нм на кислотные и каталитические свойства Н-ЦКЕ-Г, модифицированных ГПС. Наибольшую каталитическую активность в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции газового конденсата показывает катализатор 1 % ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г (УФ): при 425 ^{o}C на нем образуется катализат с ОЧ 95,3 пункта и содержанием аренов 46 % мас.

После облучения общая концентрация кислотных центров данного катализатора увеличивается в 1,4 раза.

Список используемой литературы

1. Миначев Х.М. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов / Х.М. Миначев, А.А. Дергачев // Известия АН СССР. Сер. химич. – 1993. – №6. – С. 1018-1028.
2. Itoh H. Role of acid property of various zeolites in the methanol conversion to hydrocarbons / H. Itoh, C.V. Hidalgo, T. Hattori, M. Niwa, Y.J. Murakami // Journal of catalysis. - 1984. - V.85. - №2. - P. 521-526.
3. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – М.:Мир. – 1980. – Т.2. – 442 с.
4. Коваль Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов / Л.М. Коваль, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков // Томск. – 2001. – 50 с.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига. – 2004. – 756 с.
6. Magdalena Lassinantti. Synthesis, characterization and properties of zeolite films and membranes // Micropores and Mesopores Materials. – 2001. – С. 25 – 63.
7. Величкина Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов / Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков, В.И. Радомская // Журнал физической химии. – 2007. – том 81. – №10. – С. 1814-1819.
8. Коробицына Л.Л. Синтез и свойства высокомодульных цеолитов / Л.Л. Коробицына, Л.Г. Колпокова, А.В. Восмериков, Л.М. Величкина, Н.В. Рябова // Химическая технология. – 2010. – том 11. – №1. – С. 15-20.

9. Colin S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / S. Colin, P. Cundy, A. Cox // Microporous and Mesoporous Materials. – V. 82. – 2005. – P. 1–78.
10. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир. – 1984. – 520 с.
11. Michael Stocker. Gas phase catalysis by zeolites // Microporous and Mesoporous Materials . – V. 82. - 2005. – P. 257–292.
12. Слинкин А.А. Текстура, электроноакцепторные, кислотно-основные и каталитические свойства модифицированных цеолитов типа ZSM – 5 / А.А. Слинкин, А.Л. Клячко и др. // Кинетика и катализ. – 1993. – Т. 34. - №2. С. 369 – 373.
13. Слинкин А.А. Роль структурных факторов и кислотности в превращениях алкилароматических углеводородов на высококремнеземных цеолитах / А.А. Слинкин, Х.М. Миначев, Д.А. Кондратьев и др. // Известия АН СССР. Сер. Химич. – 1984. - №2. – С. 266 – 274.
14. Коробицына Л.Л. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM в процессах получения углеводородов // Автореферат диссертации кандидата химических наук. – Томск. – 1998. – 24 с.
15. Лопаткин С.В. Влияние водорода на превращение смеси углеводородов C_6-C_8 в присутствии Fe-содержащего цеолита HZSM-5 / С.В. Лопаткин, В.Г. Степанов, К.Г. Ионе // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42. - № 3. - С. 222-227.
16. Топчиева К.В. Активность и физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. – М.: МГУ. – 1976. – 104 с.

17. Лимова Т.В. О некоторых физико-химических свойствах сверхвысококремнеземного цеолита / Т.В. Лимова, И.Е. Неймарк // Коллоидный журнал. – 1979. – Т.41. - №2. С. 354 – 357;
18. Герзелиев И.М. Новые пути получения изопарафинов – высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов / И.М. Герзелиев, М.В. Цодиков, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2009. – том 49. – № 1. – С. 3-8.
19. Левинбук М.И. Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и экономических особенностей нефтепереработки в России / М.И. Левинбук, А.А. Бородачев // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 37-43.
20. Левинбук М.И. Основные тенденции развития нефтегазового комплекса России и мира / М.И. Левинбук, Е.А. Козюков, О.Ф. Глаголева // М: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2006. – 38 с.
21. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М: ФИЗМАТЛИТ. – 2005. – 416 с.
22. Бухтияров В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинько // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – №2. – С. 147-159.
23. Jacoby M., Nanosized Catalysts // Chemical & Engineering News. – 2002. – 70. – № 37. – P. 30.
24. Chen J.H. Preparation of nano-gold in zeolites for CO oxidation: Effects of structures and number of ion exchange sites of zeolites / J.H. Chen, J.N. Lin, Y.M. Kang, W.Y. Yu, C.N. Kuo, B.Z. Wan // Applied Catalysis A: General. – 2005. – V. 291. – Iss. 1–2. – P. 162-169.
25. Стрижак П.Е.. Некоторые аспекты практического использования наноматериалов в катализе / П.Е. Стрижак, Г.Р. Космамбетова, О.З. Диденко // Катализ в промышленности. – 2005. – №5. – С.10-20.

26. Vosmerikov A.V. Acidic and Catalytic Properties of Mo-Containing Zeolite Catalysts for Non-Oxidative Methane Conversion / A.V. Vosmerikov, G.V. Echevsky, L.L. Korobitsyna // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2004. – V. 6. – № 3. – P. 201-206.
27. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / Екатеринбург: УрО РАН. – 1998. – 199 с.
28. http://www.bccresearch.com/report/NAN017E.html
29. Величкина Л.М. Экологические аспекты технического катализа в нефтехимии (обзор) / Л.М. Величкина, Л.П. Госсен // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 6. – С. 459-468.
30. Восмерикова Л.Н. Кислотные и каталитические свойства пентасила, содержащего наночастицы различных металлов / Л.Н. Восмерикова, Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков, Г.В. Иванов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 9. – С. 1477-1481.
31. vanBekkum H. Introduction to the Zeolite science and practice / H. vanBekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen // Elsevier. – 2001. – Vol. 137. – P. 747-819.
32. Dai L. Reforming of hexane with Pt/zeolite catalysts / L. Dai, Y. Hashimoto, H. Tominaga, T. Tatsumi // Catalysis Letters. – 1997. – Vol. 45. – P. 107-112.
33. Derouane E. Structural recognition and preorganization in Zeolite catalysts: Direct aromatization of n-hexane on Zeolite L-based catalysts / E. Derouane And D.J. Vanderveken // Applied Catalysis. – 1988. – Vol. 45. – P. 15.
34. Fukunaga T. The nature of the high sensitivity of Pt/KL catalysts to sulfur poisoning / T. Fukunaga And V. Ponec // Journal of Catalysis. – 1995. – 157. – P. 550-558.
35. Zheng J. The influence of Fe on the dispersion, electronic state, sulfur-resistance and catalysis of platinum supported on KL zeolite / J. Zheng, T.

Shemauke, E. Rodunder, J.L. Dong, Q.H. Xu // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 171. – P. 181-190.

36. Jongpatiwut S. Sulfur- and water-tolerance of Pt/KL aromatization catalysts promoted with Ce and Yb / S. Jongpatiwut, P. Sackamduang, T. Rirksomboon // Applied Catalysis A: General 2002. – Vol. 230. – P. 177-193.
37. Brueva T.R. Distribution of acid-site strengths in hydrogen zeolites and relationship between acidity and catalytic activity / T.R. Brueva, I.V. Mishin, G.I. Kapustin // Thermochimica Acta. – 2001. – 379. – P. 15-23.
38. Chatterjee A. Suitability of using MFI over other medium pore zeolites for n-hexane aromatization – a density functional study / A. Chatterjee, D. Bhattacharya, M. Chatterjee, T. Iwasaki // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – 32. – P. 189-198.
39. Meier W.M. Atlas of zeolite structure types / W.M. Meier, D.H. Olson, C.E. Bacrlocher // Elsevier. – 1996.
40. Marcello S. Rigutto Zeolites in hydrocarbon processing / S. Marcello Rigutto, Rob van Veen, H. Laurent // Studies in Surface Science and Catalysis. – V. 168. – 2007. – P. 855-913.
41. Maxwell I.E. Hydrocarbon processing with zeolites / I.E. Maxwell, W.H.J. Stork // Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevir. – V. 137. – 2001. – P. 747-819.
42. Степанов В.Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтелированных автомобильных бензинов / В.Г. Степанов, К.Г. Ионе // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 1. – С. 8-12.
43. Усачев В.В. Переработка газа и газового конденсата в химическую продукцию / В.В. Усачев, А.М. Цыбулевский, В.И. Мурин // 1992. – ВНИИЭгазпром.

44. Nagamori Y. Converting light hydrocarbons containing olefins to aromatics (Alfa Process) / Y. Nagamori, M. Kawase // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 21. – P. 439-445.
45. Боресков Г.К. каталитический способ получения моторных топлив / Г.К. Боресков, А.И. Гриценко, В.Г. Степанов, К.Г. Ионе // Газовая промышленность. – 1985. – № . – С. 43-50.
46. Снытникова Г.П. Каталитическая переработка бензиновых фракций газовых конденсатов / Г.П. Снытникова, В.Г. Степанов, С.В. Дударев // Синтез и исследование катализаторов. Новосибирск. – 1988. – С. 123-129.
47. Антонова Н.В. Каталитическое облагораживание бензиновых фракций нефти на цеолитсодержащем катализаторе / Н.В. Антонова, Л.М. Величкина, Э.Ф. Короткова // Теоретические и практические основы физ.- хим. регулирования. свойств нефтяных дисперсных систем. Институт химии нефти СО РАН. Томск. – 1997. – С. 98-103.
48. Пат. 2103322 Россия, МКИ С10g35/095, Способ получения бензиновых фракций и ароматических углеводородов // Г.В. Ечевский, В.Г. Степанов, К.Г. Ионе / Опубликовано 27.01.98. – Бюл. № 3.
49. Ечевский Г.В. Новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения высококачественных моторных топлив из средних дистиллятов и газовых конденсатов-БИМТ / Г.В Ечевский, О.В. Климов, О.В. Кихтянин // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 60-66.
50. Климов О.В. Разработка технологии БИМТ-АРКОН для комплексной переработки углеводородного сырья / О.В. Климов, Д.Г. Аксенов, Е.Г. Коденев // Катализ в промышленности. – 2005. – № 1. – С. 18-25.

51. Фалькевич Г.С. Новая технология переработки олефинсодержащих газов каталитического крекинга / Г.С. Фалькевич, М.В. Барильчук, Е.И. Тарабрина, А.М. Клычмурадов // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – 2 . – С. 9-10.
52. Фалькевич Г.С. Каталитическая переработка олефинсодержащих газов нефтепереработки и нефтехимии как важный фактор повышения эффективности производства моторных топлив и улучшения их экологических свойств / Г.С. Фалькевич, Н.Н. Ростанин, Б.К. Нефедов, Г.В. Иняева // Катализ в промышленности. – 2001. – № 2. – С. 36-44.
53. Leftin H.P. Carbonium-ions on the Surface of Acid Catalysists. In Carbonium-ions. Ed. By G. Olah and P.V.R.Schlyer. – 1972. – V. 1. – chapter 10.
54. Boronat M. Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite catalyzed reactions? / M. Boronat, A. Corma // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 336. – P. 2-10.
55. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.:Мир. – 1976. – с.781;
56. Mikhailov M.N. The state and reactivity of Pt_6 particles in ZSM-5 zeolite / M.N. Mikhailov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky // Catalysis Letters. – 2008. – V. 120. – № 1-2. – P. 8-13.
57. Borges P. Activity-acidity relationship for alkane cracking over zeolites: n-hexane cracking over HZSM-5 / Borges P., Ramos Pinto R., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Védrine J.C., Derouane E.G., Ramôa Ribeiro F. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 229. – № 1-2. – P.127-135.
58. Величкина Л.М. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (сообщение 2) / Л.М. Величкина, А.Н. Пестряков, А.В. Восмериков, И.В. Тузовская, Н.Е. Богданчикова, М. Авалос, М.

Фариас, Х. Тизнадо // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 4. – С. 353-357.

59. Конов С.В. Гидроизомеризация н-октана на платиносодержащих микро-мезопористых молекулярных ситах / С.В. Конов, Ю.В. Монахова, Е.Е. Князева, В.В. Ющенко, О.А. Пономарева, И.И. Иванова // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 83-89.
60. Радченко Е.Д. Разработка новых типов цеолитов и катализаторов на их основе для процессов нефтепереработки и нефтехимии / Е.Д. Радченко, Л.Д. Коновальчиков, Б.К. Нефедов, Г.Д. Чукин // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 3. – С. 326-338.
61. Angelescu E. Conversion of alkanes into gasoline of ZSM-5 zeolite catalysts // Revue Roumaine de chimie. – 1990. – V. 35. – № 2. – P. 229-237.
62. Bhattacharya D. Aromatization of n-hexane over H-MFI: Influence of promoters and added gases / D. Bhattacharya, S. Sivasanker // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 141. – P. 105-115.
63. Ishaq M. Transformation of n-butane over HMFI and other MFI type zeolites / M. Ishaq, M.A. Khan, T. Yashima // Fuel processing Technology. – 1998. – Vol. 56. – P. 169-181.
64. Chouldhary V.R. Influence of zeolitic factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-MFI / V.R. Chouldhary, K. Mantra, C. Sivadinarayana // Microporous and Mesoporous Materials. – 2000. – 37. – P. 1-8.
65. Choudhary V.R. Aromatization of propane and n-butane over H-galloaluminosilicate (MFI) Zeolite / V.R. Choudhary, D. Panjala, S. Banerjee // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 231. – P. 243-251.
66. Halasz J. Indium and gallium containing MFI zeolites: acidity and catalytic activity in propane transformation / J. Halasz, Z. Konya, A.

Fludala, A. Bcres , I. Kiricsi // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 31. – P. 293-304.

67. Erofeev V.I. Transformations of straight-run naphthas on indium-modified pentasils / V.I. Erofeev, L.V. Adyaeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – Vol. 76. – № 7. – P. 1083-1088.
68. Филоненко С.Ю. Каталитические превращения модельных углеводородов на цеолитах / С.Ю. Филоненко, И.С. Завалинская // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. – 2007. – № 5. – С. 3-5.
69. Ясьян П. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций на модифицированных цеолитах / П. Ясьян, А.Г. Колесников, И.С. Крахмалева, Т.Н. Боковикова, М.В. Двадиенко, П.Ф. Овчинников // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 37-39.
70. Поп М.С. Гетерополи- и изополикислоты. / Пер. с англ. под ред. Э.Н. Юрченко // Новосибирск: Наука. – 1990. – 232 С.
71. Кожевников И.В. Тонкий органический синтез с использованием гетерополисоединений // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – №5. – С. 510
72. Навалихина М.Д. Гидрирующая активность и адсорбционная способность нанесенных никелевых катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями / М.Д. Навалихина, О.В. Крылов // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – №2. – С. 294-305.
73. Навалихина М.Д. Гидрирование бензола и толуола на никелевых катализаторах, модифицированных гетерополивольфраматами / М.Д. Навалихина, И.П. Малкина, В.И. Гаранин // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – №1. – С. 26-29.
74. Jalowiecki-Duhamet L. Hydrogen Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs / L. Jalowiecki-

Duhamet, A. Monnier, Y. Barbaux // Journal of Catalysis. – 1998. – V. 176. – №2. – P. 285-290.

75. Delmon B. A new concept explaining catalytic synergy between two solid phases // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1980. – V. 13. – №3. – P. 203-208.
76. Розанов В.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе / В.В. Розанов, О.В. Крылов. // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №2. – С. 117-129.
77. Na K. Catalysis by Heteropoly Compaunds / K. Na, T. Okuhara, M. Misono // Journal of Catalysis. – 1997. – V. 170. – №1. – P. 96-107.
78. Argentiere P.C. Tungsten-Palladium selective hydrogenation catalysts / Argentiere P.C., Figoli N.S. // Catalysis Letters – 1998. – V. 53. – №3-4. – P. 149-153.
79. Okuhara T. Catalysis by porous heteropoly compaunds / T. Okuhara, T.Naka // Catalysis Survyes – Jn. 1998. – V. 2. – №1. – P. 31.
80. Liu Y**.** Isomerisations of n-pentane and n-hexane over cesium hydrogen Isomerizations of *n*-pentane and n-hexane over cesium hydrogen salt of 12-tungstophosphoric acid promoted by platinum / Y. Liu, C. Kiyano, K. Na, M. Misono // Applied Catalysis. – 1998. – V. 166. – №2. – P. 263-265.
81. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. – Новосибирск: Наука. – 1982. – 272 с.
82. Ходаков Г.С. Влияние тонкого измельчения на физико—химические свойства твердых тел // Успехи химии – 1963. – Т.32. – №.7. – С.860—880.
83. Jong S.J. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites / S.J. Jong, S. Cheng // Applied Catalysis A. General. – 1995. – V. 126. – №1. – P. 51-66

84. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.:Мир. – 1985. – 420 с.
85. Gun L. Zeolite (Na) modified by nano-Fe particles adsorbing phosphate in rainwater runoff / L. Gun, J. Zuo, B. Xie, P. Li, X. Huang // Journal of Environmental science. – V. 24. – Is. 11. – P. 1929-1933.
86. Князева Е.Е. Активные центры поверхности и каталитические свойства Fe-содержащих пентасилов / Е.Е. Князева, Г.М. Тельбиз, Н.Ф. Мегедь, Т.В. Лимонова // Химия и технология топлива и масел. – 1992. – № 3. – С.15-17
87. Пирютко Л.В. Влияние железа на каталитическую активность цеолитов в реакции окисления бензола в фенол / Л.В. Пирютко, А.С. Харитонов, В.И. Бухтияров, Г.И. Панов // Кинетика и катализ. – 1997. – Т. 38. – №1. – С. 102-104.
88. Величкина Л.М. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (сообщение 1) / Л.М. Величкина, А.Н. Пестряков, А.В. Восмериков, И.В. Тузовская, Н.Е. Бощданчикова, М. Авалос, М. Фариас, Х. Тизнадо // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 3. – С. 201-206.
89. Лапидус А.Л. Изомеризация и ароматизация н-гексана на высококремнеземных цолитах / А.Л. Лапидус, Д.А. Ментюков, А.А. Дергачев, И.В. Мишин, А.А. Силакова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 6. – С.42-43.
90. Лапидус А.Л. Состав каркаса и активность платинсодержащих высококремнеземных цеолитов в изомеризации н-гексана / А.Л. Лапидус, М.Н. Михайлов, И.В. Мишин // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 262-269
91. Лапидус А.Л. Роль внерешеточных наночастиц в изомеризации н-гексана на платинсодержащих высококремнеземных цеолитах / А.Л.

Лапидус, М.Н. Михайлов, А.А. Дергачев, И.В. Мишин // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 422. – № 3. – С. 343-346

92. Абрамова А.В. Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша // Технология нефти и газа. – 2010. – № 1. – С. 13-20.
93. Михайлов М.Н. Строение активных центров превращения алканов в катализаторах Pt/HZSM-5 и Pt/NaZSM-5 / М.Н. Михайлов, Л.М. Кустов, В.З. Мордкович, А.Ю. Стахеев // Известия Академии наук. – Серия химическая. – 2008. – № 6. – С. 1139-1144
94. Brabec L. Fe in MFI metallosilicates; characterization and catalytic activity / L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. Novakova // Applied Catalysis A: General. – 1998. – 170. – P. 105-116.
95. Величкина Л.М. Физико-химические и каталитические свойства железосодержащих цеолитов / Л.М. Величкина, Н.В. Антонова, А.В. Восмериков, В.И. Ерофеев // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 1. – С. 60-63.
96. Величкина Л.М. Каталитическое облагораживание низкооктановых бензинов в присутствии природного цеолита / Л.М Величкина, А.В. Восмериков, В.А. Игошин // Бурение и нефть. – 2006. – № 4. – С. 8-10.
97. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов // Новосибирск: Наука. – 1983. – С.260
98. Пат.4288645 США Process for the preparation of aromatic hydrocarbons and hydrogen from propane / Nigel W. // – Заявл. 28.02.80. – Опубл. 08.09.81.
99. Пат.4766265 США Catalyst for the conversion of ethane to liquid aromatic hydrocarbons / Demoud M.J., Henry J. // – Заявл. 08.06.87. – Опубл. 23.08.88.

100. Гуреев А.А. Производство высокооктановых бензинов / А.А. Гуреев, Ю.М. Жоров, Е.В. Смидович // М.: Химия. – 1981. – 224 с.
101. Маслянский Г.Н. Каталитический риформинг бензинов / Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро // Л.: Химия. – 1985. – 224 с.
102. Степанов В.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» / В.Г. Степанов, К.Г. Ионе // Химия в интересах устойчивого развития – 2005 - № 13 – с. 809-822.
103. Шелимов Б. Н. Нетрадиционные методы активации оксидных катализаторов с нанесенными ионами переходных металлов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – № 1. – С. 57-70
104. Ломаев М.И. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ – и ВУФ – излучения / М.И. Ломаев, В.С. Скакун, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц, М.В. Ерофеев // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 2. – С. 201–217.
105. Ломаев М.И. Эксилампы барьерного и емкостного разрядов и их применения (обзор) / Ломаев М.И., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В., Скакун В.С., Ерофеев М.В., Лисенко А.А. // Приборы и техника эксперимента. – 2006. – № 5. – С. 5–26.
106. Erofeev M.V. Study of a volume discharge in inert-gas halides without preionisation / M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Quantum Electronics. – Vol. 38. – Is. 4. – P 401-403. ARP 2008
107. Erofeev M.V. UV Excimer lamp irradiation of fibroblasts: The influence on antioxidant homeostasis / M.V. Erofeev, I.E. Kieft, E.A. Sosnin et al. // 4th International Symposium on Nonthermal Medical/Biological Treatments Using Electromagnetic Fields and Ionized Gases Location: Portland. – OR Date: MAY 2005. – IEEE Transactions on plasma science. – Vol. 34. – Is. 4. – P. 1359-1364. Part: 2. AUG 2006

108. А.с. 1527154. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5 // В.И. Ерофеев, Н.В. Антонова, Ю.В. Рябов, Л.Л. Коробицына – заявка № 4329130. – приоритет. – 17.11.87.; зарегистр.. – 8.08.89.

109. Барковский В.Ф., Физико-химические методы анализа / В.Ф. Барковский, С.М. Горелик, Т.Б. Городенцева // М.: Высшая школа. – 1972. – 327 с.

110. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. – М.: Наука. – 1973. – 256 с.

111. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия // М. Высшая школа. – 2004. – 526 с.

112. Ерофеев В.И. Влияние УФ-активации цеолитсодержащих катализаторов на селективность процесса превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины / В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, Л.М. Коваль, И.С. Хомяков // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1668-1674.