

На правах рукописи



Терентьев Александр Иванович

**СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ЭЛЕМЕНТОАЛЮМОСИЛИКАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ZSM-5 ДЛЯ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ
РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

1.4.12. Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Научные руководители: **Восмериков Александр Владимирович**,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Лавренов Александр Валентинович**, д-р хим. наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Центр новых химических технологий, директор

Назарова Галина Юрьевна, канд. техн. наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Инженерная школа природных ресурсов, Отделение химической инженерии, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, г. Уфа

Защита состоится 30 сентября 2022 г. в 15-00 ч на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук https://www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Терентьев/Диссертация_Терентьев_АИ.pdf

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В России ежегодно сжигается до 20 млрд. м³ попутного нефтяного газа (ПНГ), что наносит огромный ущерб экономике и природе. Рациональных способов его утилизации с получением практически важных продуктов пока не создано. Существующие способы утилизации не предполагают получение этих продуктов, а направлены, преимущественно, на производство тепловой и электрической энергии. Создание способов переработки низших алканов – компонентов ПНГ, с участием высококремнезёмных цеолитных катализаторов позволит дополнительно получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, ароматические углеводороды и другие ценные продукты. В ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ПАО «НЗХК») был освоен промышленный выпуск катализатор марки ИК-17М для процесса ароматизации пропан-бутановой фракции (ПБФ), однако его использование пока не получило широкого распространения. В России других катализаторов для этого процесса не производится.

Ужесточение требований к качеству бензинов привело к усложнению технологий их производства. В России разработаны промышленные технологии получения бензинов К5, например, «Изомалк-2», но катализатор и технология их производства чрезвычайно дороги, а исходное сырьё – пентан-гексановая фракция, крайне дефицитна из-за высокой востребованности другими процессами. Получение высококачественных топлив из светлых фракций углеводородного сырья на классических «пропиточных» катализаторах затруднено по различным причинам. Цеолитсодержащие катализаторы, хотя и лишены ряда недостатков «пропиточных» систем, но их высокая ароматизирующая активность при облагораживании прямогонных бензиновых фракций не позволяет получать бензины, отвечающие современным стандартам, кроме того, катализатор в ходе процесса быстро дезактивируется за счёт коксообразования. Для улучшения эксплуатационных характеристик цеолитные катализаторы модифицируют различными металлами, однако при этом целый ряд характерных недостатков сохраняется – приходится пропитывать носители повышенной концентрацией солей металлов, имеется предрасположенность к отравлению каталитическими ядами, ограничивающая ресурс их работы, в процессе эксплуатации снижается концентрация активных центров вследствие уноса промотирующих элементов с продуктами реакции и др.

Классические цеолитные системы содержат преимущественно брэнстедовские кислотные центры, связанные с Al, на которых протекают реакции крекинга n-алканов с последующей циклизацией образующихся алкенов в циклоалканы и их дегидрированием с образованием аренов. Для производства современных экологических моторных топлив протекание этих реакций не достаточно. Поэтому возникла необходимость разработать новый подход к конструированию катализаторов для формирования активных центров, с участием которых

протекали бы реакции гидрирования-дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации и изодепарафинизации, что существенно расширило бы возможности использования цеолит-содержащих систем в процессах нефтепереработки. Решить эти задачи можно путем использования цеолитов, модифицированных на стадии гидротермального синтеза изоморфным замещением решеточных элементов структуры на гетероэлементы.

Целью диссертационной работы является разработка способов синтеза элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 и создание промышленной технологии получения катализаторов с их использованием для производства ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов моторных топлив из углеводородного сырья и метанола.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать лабораторные способы синтеза элементоалюмосиликатов (ЭАС) цеолитной структуры типа ZSM-5 со встроенными в кристаллическую решётку цеолита различными гетероатомами в моно-, ди- и трехкомпонентном сочетании.

2. Исследовать свойства элементоалюмосиликатных катализаторов в процессах превращения газообразных углеводородных смесей и углеводородных фракций различного происхождения.

3. Подобрать оптимальные химические составы элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 и разработать промышленные способы получения катализаторов на их основе.

4. Исследовать каталитические свойства промышленных катализаторов, полученных на основе элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5, в процессах переработки углеводородного сырья различного происхождения и метанола в углеводороды бензинового интервала кипения.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

1. Разработаны новые способы синтеза цеолитов структурного типа ZSM-5 с моно-, ди- и трехкомпонентным сочетанием гетероатомов.

2. Подобраны оптимальные сочетания и соотношения вводимых гетероатомных элементов в новых каталитических системах.

3. Разработаны промышленные способы производства катализаторов на основе элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5.

4. Исследованы каталитические свойства новых типов катализаторов на основе элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 в процессах превращения различных углеводородных смесей и метанола.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

1. На основе проведенных в лаборатории экспериментальных синтезов многокомпонентных каталитических систем разработаны промышленные технологии получения новых типов катализаторов.

2. В ПАО «НЗХК» освоено промышленное производство новых марок катализаторов КН-4, КН-4И и КН-17, получаемых на основе элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5, готовых к промышленному использованию.

3. Проведены испытания промышленных катализаторов в процессах облагораживания и гидрооблагораживания прямогонных бензиновых и дизельных фракций в высокооктановые бензины, зимнее и арктическое дизельное топливо, а также в конверсии алифатических спиртов и пропан-бутановых фракций в концентрат ароматических углеводородов с выдачей рекомендаций по оптимальным технологическим условиям проведения этих каталитических процессов.

Положения, выносимые на защиту

– влияние химического состава элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 на их качественные и эксплуатационные характеристики;

– зависимость активности и стабильности элементоалюмосиликатных катализаторов в процессах превращения различных углеводородных смесей и метанола от сочетания и содержания гетероатомов в их структуре;

– особенности и основные технологические стадии промышленного производства катализаторов на основе элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5.

Достоверность сделанных в диссертации выводов и положений подтверждается использованием в работе комплекса современных физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, температурно-программированная десорбция аммиака и др.) на сертифицированном оборудовании. Результаты каталитических испытаний подтверждаются воспроизводимостью экспериментальных результатов в серии параллельных экспериментов.

Апробация работы. Основные результаты и положения работы докладывались на научных форумах и конференциях: I Российский нефтяной конгресс, г. Москва, 2011 г.; IV Сибирский форум недропользователей и предприятий ТЭК с международным участием «Нефть. Газ. Геология – 2011», «Минеральные ресурсы-2011», г. Томск, 2011 г.; IV Международный промышленно-экономический Форум «Стратегия объединения»: «Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов», г. Москва, 2011 г.; Третья нефтегазовая конференция «ЭКОБЕЗОПАСНОСТЬ-2012 г.» г. Москва, 2011 г.; VIII Международная конференция «Химия нефти и газа» г. Томск, 2012 г.; 17-ая Международная цео-

литная конференция, г. Москва, 2013 г.; Научно-технологический симпозиум, г. Пушкино, Санкт-Петербург, 2014.; Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2014», Уфа, 2014 г.; 7-ая Всероссийская цеолитная конференция, г. Звенигород, 2015 г.; VII Международная научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», г. Томск, 2016 г.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 16 печатных работах, включающих 5 журнальных статей, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, и материалы 14 сообщений на Всероссийских и Международных конференциях, в том числе 3 на электронном носителе. Получены 2 патента РФ.

Личный вклад автора заключался в формулировании цели и задач исследования, основных положений работы, в поиске и анализе литературных данных, в планировании проведения экспериментов, в синтезе цеолитов и приготовлении катализаторов на их основе, анализе и интерпретации результатов по определению их каталитических свойств, активном участии в разработке промышленной технологии получения новых катализаторов и внедрении в промышленное производство новых марок катализаторов серии КН, в написании и оформлении научных статей, в представлении результатов исследований на конференциях различного уровня.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из трех глав, заключения, списка используемых источников и приложений. Диссертация изложена на 179 страницах, содержит 61 таблицу и 29 рисунков, список используемой литературы составляет 150 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности работы, цели и задачи исследования, выносимые на защиту положения, научную новизну и практическую значимость результатов диссертационной работы.

В первой главе литературного обзора описаны различные вторичные процессы термокаталитической переработки нефтяных фракций и рассмотрены применяемые в них катализаторы, в том числе цеолиты, их тип и свойства. Особое внимание уделено цеолитам структурного типа ZSM-5, способам их синтеза и оптимизации параметров процесса и компонентного состава реакционных смесей, каталитическим процессам переработки углеводородного сырья с использованием высококремнеземных цеолитов.

Глава 2 диссертации включает в себя разработку лабораторных способов получения катализаторов на основе ЭАС и определение их каталитических свойств в процессах превращения различных углеводородов. ЭАС для процессов переработки светлых фракций неф-

ти синтезировались гидротермальным способом из реакционных смесей с вариацией концентраций вводимых в структуру цеолитов элементов – Nb, Zr, Co, Mo, в различных комбинациях, а ЭАС для процесса конверсии ПБФ – с вариациями силикатного модуля цеолита и концентраций Ce, Sn, Zn, Ti, Sc, Pb и Cu. Получение ЭАС со встроенными в цеолитную структуру гетероатомами в одно-, двух- и трехкомпонентном сочетании осуществлялось следующим образом: реакционные смеси, состоящие из водорастворимых соединений металлов, бутанола, NaOH, силикагеля или H_4SiO_4 и воды, загружались в автоклавы (без перемешивания) объёмом 80-96 мл и после герметизации нагревались в термошкафу. Синтезы проводились в течение 7-27 часов. После окончания, осадок Na-формы фильтровали, промывали, подвергали ионному обмену в течение 1-3 часов при 93-94 °С, пульпу нейтрализовали до $pH > 4$, промывали и сушили при 150 °С. Катализаторная масса, полученная смешением порошка цеолита, переосаждённого гидрооксида алюминия (ПГА) и HNO_3 , гранулировалась, гранулы сушились и прокаливались в муфельном шкафу. Для порошков цеолитов в Na- и H-форме и катализаторов на их основе определялись физико-химические характеристики: кристалличность и фазовый состав с использованием методов РФА и ИК-спектроскопии, площадь удельной поверхности (ПУП) методом низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ), элементный состав – содержание Al, Si и Na. ИК-спектры получали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области $2000-400\text{ см}^{-1}$, степень кристалличности определяли по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и 450 см^{-1} . РФА проводили на дифрактометре ДРОН-7 в области углов $2\theta = 20,0-27,0$ градусов. Результаты исследований по определению относительной кристалличности (далее ОК) элементоалюмосиликатов показали, что использование бутанола в качестве структурообразователя при синтезе цеолитов с добавкой Zr, Nb, Mo и Co позволяет стабилизировать процесс кристаллизации. Однако при синтезе ЭАС с другими гетероэлементами его использование не позволяет получать качественные образцы, поэтому в данных случаях необходимо применять другие типы темплатов, например, на основе аминов. Главной задачей на первом этапе работы являлось исследование каталитических свойств ЭАС различного состава, поэтому оптимизации условий их синтеза с целью повышения показателя ОК не уделялось особого внимания.

Исследования образцов, содержащих Nb, Zr, Mo и Co, показали, что они имеют относительную кристалличность по данным РФА более 90, площадь удельной поверхности – выше $290\text{ м}^2/\text{г}$, а концентрация Na_2O составляет менее 0,05 %, что свидетельствует об отсутствии посторонних кристаллических фаз (табл. 1)¹.

¹В таблицах 1 и 2 представлены характеристики образцов, которые показали наилучшие каталитические свойства в процессе испытаний.

Таблица 1 – Характеристики порошков ЭАС и катализаторов на их основе

Номер образца	5	7	9	15	18
Состав катализатора	0,5 % Nb ₂ O ₅ - 2,5 % ZrO ₂ - HZSM-5/ γ-Al ₂ O ₃	3,0 % ZrO ₂ - HZSM-5/ γ-Al ₂ O ₃	0,5 % ZrO ₂ - 2,5 % MoO ₃ - HZSM-5/ γ-Al ₂ O ₃	2,0 % CoO- 1,0 % Nb ₂ O ₅ - HZSM-5/ γ-Al ₂ O ₃	1,0 % CoO- 2,0 % Nb ₂ O ₅ - HZSM-5/ γ-Al ₂ O ₃
ОК (РФА/ИК), %	91/82	107/80	102/81	106/82	96/78
ПУП цеолита, м ² /г	226,9	209,5	245,7	222,3	260,0
ПУП катализатора, м ² /г	293,3	307,0	316,0	324,1	308,6
Содержание Na ₂ O в цеолите в Н-форме, %	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Исследования образцов, содержащих Ce, Sn, Zn, Ti, Sc, Pb и Cu, показали, что они характеризуются невысокой степенью кристалличности, т.е. использование бутанола в качестве структурообразователя в данном случае нецелесообразно (табл. 2)¹.

Таблица 2 – Степень кристалличности элементоалюмосиликатов

Номер образца	7/11	13/11	17/11	18/11	19/11
Состав ЭАС	2,0 % CeO ₂ - 1,0 % ZnO ₂ (M=80)	2,5 % SnO ₂ - 2,5 % ZnO (M=60)	1,5 % CeO ₂ - 2,5 % ZnO- 1,0 % SnO ₂ (M=60)	1,0 % CeO ₂ - 2,5 % ZnO- 1,5 % SnO ₂ (M=60)	2,0 % CeO ₂ - 0,5 % SnO ₂ - 2,5 % PbO ₂ (M=60)
ОК (РФА/ИК), %	69/62	47/70	46/70	50/71	60/76

Каталитические свойства ЭАС со встроенными в цеолитную структуру Co, Mo, Zr и Nb определяли в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции (35-180 °С) газового конденсата в установке проточного типа с использованием трубчатого реактора, в который помещали 5 см³ катализатора. Продукты реакции отбирали на анализ через 120 мин непрерывной работы катализатора на каждом режиме работы установки и анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматек-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м×0,25 мм×0,5 мм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м×0,32 мм) и набивную Garbosieve S-II (4 м×2 мм). Октановые числа (ОЧ) исходного сырья и получаемых катализаторов определяли расчетным способом на основе хроматографических данных.

Сравнительные данные по активности пяти наиболее перспективных образцов в процессе превращения прямогонного бензина (ПБ) показали, что состав катализаторов влияет на выход, состав и ОЧ получаемых бензинов (табл. 3). Октановые числа по исследовательскому методу (ОЧИМ) бензинов изменяются от 84 до 94 пунктов, выход бензина от 62,6 до 80,0 %, содержание аренов от 26,2 до 46,0 %, бензола – от 1,2 до 2,8 %.

Таблица 3 – Показатели процесса превращения ПБ газового конденсата на катализаторах при разной температуре ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

Показатели	ПБ	Номер образца														
		5			7			9			15			18		
Т, °С	–	330	360	390	330	360	390	330	360	390	330	360	390	330	360	390
ОЧИМ	64	86	89	92	84	87	89	87	90	94	85	87	90	84	85	87
Выход, мас. %	–	79,5	71,3	65,0	80,0	73,5	67,2	76,7	68,6	62,6	74,6	67,0	61,7	79,0	73,0	67,2
Арены, мас. %	9,9	27,6	36,6	39,5	26,2	30,8	35,0	29,7	40,3	46,0	29,6	35,3	39,4	30,0	35,3	38,1
Бензол, мас. %	1,0	1,4	1,9	2,3	1,3	1,4	1,9	1,5	1,8	2,8	1,5	1,7	2,3	1,2	1,5	1,9

При гидрооблагораживании ПБ 35-180 °С и 85-180 °С испытывались 5 наиболее активных образцов. Процесс проводился при 330, 360 и 390 °С, подачи сырья 2,0 ч⁻¹ и H₂ – 70, 100 и 140 ч⁻¹. Результаты исследования показали, что наименьшее количество бензола (1,03 %) образуется на образце 5 при 330 °С и расходе H₂ – 70 ч⁻¹. Бензин с наибольшим ОЧИМ = 94 получен на образцах 5 и 9 при 390 °С и расходе H₂ – 70 и 100 ч⁻¹, а наибольшее количество аренов – 46,9 %, образуется на образце 5 при 390 °С и расходе H₂ – 140 ч⁻¹, максимальный выход бензина – 80,0 %, достигается на образце 7 при 330 °С и расходе H₂ – 70 ч⁻¹.

Результаты испытаний катализаторов в процессе гидрооблагораживания ПБ (35-180 °С) газового конденсата показали, что подача водорода не позволяет получать бензины с содержанием бензола менее 1,0 %. Поэтому для снижения его содержания в исходном сырье и, как следствие, в конечном продукте была отобрана прямогонная бензиновая фракция 85-180 °С, содержащая 0,56 % бензола. При проведении процесса на образце 5 с подачей и без подачи водорода при 330 °С наблюдается образование катализата с содержанием бензола 1,04 и 0,86 %, соответственно, причём в присутствии водорода происходило образование несколько большего количества бензола. При гидропереработке прямогонной фракции 85-180 °С наблюдается снижение выхода бензина, происходящее в результате гидрирования низших алкенов и образования большего количества газообразных продуктов, а также происходит в меньшей степени образование продуктов уплотнения (кокса) из поликонденсированных ароматических соединений. В результате этого в бензине содержится несколько больше аренов, в том числе и бензола, по сравнению с катализатом, образующимся в ходе протекания процесса без дополнительной подачи водорода. На рисунке 1 представлены сравнительные данные проведения процессов облагораживания и гидрооблагораживания прямогонных бензиновых фракций 35-180 °С и 85-180 °С на образцах 5 и 7 при разном расходе водорода. Видно, что при температуре процесса 360 °С в обоих случаях образуется катализат, при добавлении

в который октаноповышающих присадок можно получить бензин, удовлетворяющий требованиям европейских стандартов. Таким образом, на качество получаемого бензина влияют не только состав катализатора и технологические параметры процесса, но и углеводородный состав сырья.

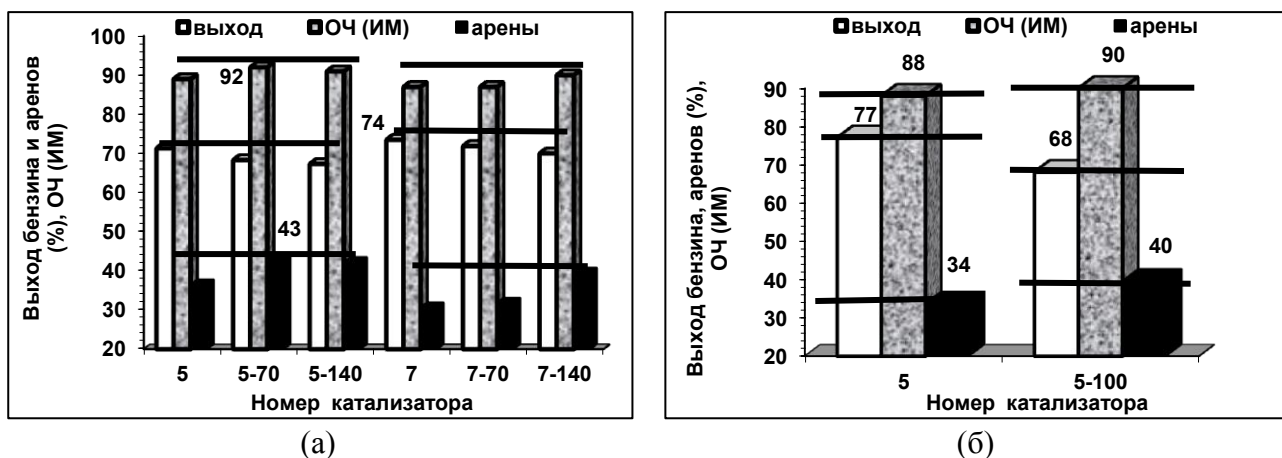


Рисунок 1 – Содержание ароматических углеводородов, октановое число и выход бензинов, полученных при превращении прямогонных бензиновых фракций 35-180 °С (а) и 85-180 °С (б) газового конденсата на катализаторах № 5 и № 7 в отсутствии и присутствии водорода ($W_{H_2} = 70; 100; 140 \text{ ч}^{-1}$) при следующих условиях процесса: $T = 360 \text{ °C}$, $W = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$.

Каталитические свойства ЭАС, полученных с добавкой на стадии гидротермального синтеза Ce, Sn, Zn, Ti, Sc, Pb и Cu, исследовали в процессе превращения пропан-бутановой фракции. Испытания образцов проводили на лабораторной установке проточного типа в условиях трубчатого реактора с объемом загрузки катализатора 5 см^3 при атмосферном давлении, температуре 400-600 °С и объемной скорости подачи сырья 50-300 ч^{-1} . Каталитическую активность оценивали по величинам степени превращения смеси алканов C_3-C_4 и выхода аренов в расчете на пропущенную смесь углеводородов. Интегральную селективность (S) образования продуктов ароматизации, дегидрирования и крекинга рассчитывали по формуле $S=A/X$, где A – выход продуктов; X – степень превращения исходного сырья.

Результаты исследований наиболее активных образцов приведены в таблице 4. Видно, что максимальная конверсия исходного сырья и наибольший выход целевого продукта достигаются на образце 13 при температуре 600 °С и объемной скорости 200 ч^{-1} и составляют соответственно 99 и 49,3 %. Близкие значения активности и селективности наблюдаются для образца 18/11, который несколько отличается по своему составу. Из всей серии исследуемых образцов ЭАС выход аренов более 40 % достигается на 10 образцах, а выше 45 % на образцах 13 и 18/11. На основании полученных результатов можно заключить, что природа гетероатомов существенно влияет на активность элементалюмосиликатов в процессе конверсии ПБФ в ароматические углеводороды.

Таблица 4 – Состав продуктов превращения пропан-бутановой фракции (мас. %: C_3H_8 – 0,44; C_2H_6 – 11,80; C_3H_8 – 52,16; изо- C_4H_{10} и н- C_4H_{10} – 35,38; CO_2 – 0,22)

Катализатор	T, °C	W, ч ⁻¹	X, %	S ₁ , %	S ₂ , %	S ₃ , %	S ₄ , %	A, %
2,0 % CeO_2 -1,0 % ZnO_2 (M=80); № 7/11	600	100	99	4,6	50,4	2,0	43,0	42,6
	600	200	99	4,7	48,6	4,3	42,4	42,0
через 7 ч работы	600	100	99	4,6	50,2	2,2	43,0	42,6
2,5 % SnO_2 -2,5 % ZnO (M=60); № 13	600	100	98	3,4	51,1	1,4	44,1	43,2
	600	200	99	4,0	44,6	1,6	49,8	49,3
через 7 ч работы	600	100	99	3,6	50,3	1,0	45,1	44,6
1,5 % CeO_2 -2,5 % ZnO - 1,0 % SnO_2 (M=60); № 17/11	600	100	99	3,1	53,3	2,5	41,1	40,7
	600	200	99	3,3	50,6	2,8	43,3	42,9
через 7 ч работы	600	100	99	3,1	52,6	2,3	42,0	41,6
1,0 % CeO_2 -2,5 % ZnO - 1,5 % SnO_2 (M=60); № 18/11	600	100	100	3,6	49,8	1,3	45,3	45,3
	600	200	99	3,2	46,2	1,9	48,7	48,2
через 7 ч работы	600	100	100	3,7	51,3	1,5	43,5	43,5
2,0 % CeO_2 -0,5 % SnO_2 - 2,5 % PbO_2 (M=60); № 19/11	600	100	99	3,6	51,4	1,6	43,4	43,0
	600	200	99	3,4	54,6	2,4	39,6	39,2
через 7 ч работы	600	100	100	3,7	50,5	1,7	44,1	44,1

Примечание. T – температура процесса; W – объемная скорость; X – конверсия; S₁, S₂, S₃ и S₄ – селективность образования водорода, алканов C₁-C₂, алкенов C₂-C₃ и аренов; A – выход аренов.

В таблице 5 представлен углеводородный состав жидких продуктов, полученных в процессе превращения смеси алканов C₃-C₄ на образце 13 при разной температуре. Основными продуктами являются бензол, толуол и ксилолы (БТК-фракция), на долю которых приходится более 75 %, а в составе БТК-фракции преобладают бензол и толуол. С ростом температуры процесса содержание основных компонентов в катализате изменяется, например, концентрация бензола увеличивается, а доля толуола уменьшается. Вероятно, при более высоких температурах происходит деалкилирование гомологов бензола с образованием бензола и алкильных радикалов. Иная картина наблюдается для нафталина и его гомологов – с повышением температуры процесса растет их количество. Подобная зависимость позволяет смещать равновесие в сторону избирательного образования требуемых углеводородов моно- и биароматического ряда.

Таблица 5 – Углеводородный состав жидкой фазы, полученной при разной температуре в процессе превращения пропан-бутановой фракции на образце 13 ($W = 100 \text{ ч}^{-1}$)

Концентрация, % мас.	Температура, °С		
	500	550	600
Бензол	19,03	28,13	35,89
Толуол	46,84	40,37	31,49
Этилбензол	1,10	1,00	0,90
Ксилолы	24,36	17,30	10,48
Алкилбензолы C_9	4,34	2,34	1,00
Алкилбензолы $C_{10}-C_{12}$	0,44	0,62	0,67
Нафталин	2,02	3,63	7,54
Алкилнафталины	1,87	6,61	12,03

Таким образом, на основании полученных данных по конверсии ПБФ в ароматические углеводороды можно заключить, что наиболее эффективными катализаторами процесса являются Sn-Zn- и Ce-Sn-Zn-алюмосиликаты, содержащие не менее 2,5 % оксида цинка.

Исследованы каталитические свойства элементоалюмосиликатов, синтезированных в динамических условиях с использованием лопастной мешалки для перемешивания реакционной смеси. Интенсивное перемешивание обеспечивает равномерное распределения компонентов при синтезе, тем самым способствуя улучшению физико-химических характеристик получаемых ЭАС. Поэтому важно перед проведением опытно-промышленных синтезов провести моделирование гидротермального синтеза в динамических условиях с целью определения влияния масштабирования на воспроизводимость эксплуатационных характеристик получаемых элементоалюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5. Для этого реакционные смеси загружались в автоклав объёмом 5,0 л, а затем при 170 °С в течение 48 часов при периодическом интенсивном перемешивании проводился синтез ЭАС. Процесс получения катализаторов аналогичен процедуре синтеза образцов в статических условиях.

Определение каталитических свойств катализатора, полученного на основе синтезированного в динамических условиях Ce-Zn-Sn-алюмосиликата (образец 18/11) и получившего наименование по принятой в ПАО «НЗХК» классификации, как КН-17, проводили на лабораторной установке при 400-600 °С и объемной скорости подачи сырья 50-1000 ч^{-1} . Результаты исследования активности катализатора КН-17 в процессе превращения ПБФ-1 приведены в таблице 6, из данных которой видно, что максимальная степень превращения и наибольший выход целевого продукта достигаются на исследуемом катализаторе при 600 °С и 100 ч^{-1} и составляют соответственно 99 и 49,5 %. Полученные результаты свидетельствуют о высокой активности и селективности катализатора КН-17 в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции.

Таблица 6 – Состав продуктов превращения ПБФ-1 (мас. %: CH₄ – 0,44; C₂H₆ – 11,80; C₃H₈ – 52,16; изо-C₄H₁₀ и н-C₄H₁₀ – 35,38; CO – 0,22) на катализаторе КН-17 (образец № 1²)

Катализатор	T, °C	W, ч ⁻¹	X, %	S ₁ , %	S ₂ , %	S ₃ , %	S ₄ , %	A, %
	600	50	100	4,3	52,0	0,5	43,2	43,2
1,0 % CeO ₂ -2,5 % ZnO-	600	100	99	4,8	44,4	0,8	50,0	49,5
1,5 % SnO ₂ /10 % γ-Al ₂ O ₃	600	200	97	4,8	42,3	2,1	50,8	49,3
	600	300	93	4,9	41,1	2,5	51,5	47,9

В таблице 7 представлены результаты исследований конверсии ПБФ-2 на катализаторе КН-17. Видно, что максимальная конверсия сырья (99,9 %), наибольшие выход (40,6 %) и селективность образования аренов (40,7 %) достигаются при 600 °C и объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹. Увеличение объемной скорости до 500 и 1000 ч⁻¹ приводит к резкому снижению как степени превращения, так и выхода и селективности образования аренов.

Таблица 7 – Состав продуктов превращения ПБФ-2 (% мас.: CH₄ – 0,10; C₂H₆ – 2,79; C₃H₈ – 75,79; изо-C₄H₁₀ – 5,14; н-C₄H₁₀ – 16,19) на катализаторе КН-17 (образец № 2²) при различной температуре и расходе сырья

Температура, °C	450	500	550	600	550	600	550	550	600
Объемная скорость, ч ⁻¹	200	200	200	200	100	100	500	1000	1000
Выход аренов, %	2,5	21,8	32,5	40,6	30,6	39,6	21,5	4,1	14,5
Конверсия, %	20,1	65,4	92,2	99,9	91,5	99,7	58,9	27,5	52,9
Селективность по аренам, %	12,4	33,4	35,3	40,7	33,4	39,7	36,5	14,9	27,7

В ходе проведения исследований отмечается постепенное затруднение прохождения сырья через слой катализатора, что вызвано с образованием большого количества кокса на поверхности катализатора. Для повышения устойчивости катализатора к коксовым отложениям была проведена его термопаровая обработка (ТПО) в мягких условиях, чтобы частично удалить с его поверхности активные кислотные центры. ТПО катализатора КН-17 (синтез № 3) проводили в муфельной печи при 550 °C путем подачи в её камеру водяного пара и выдержке гранул катализатора в течение 15, 23 и 30 минут. Результаты по влиянию продолжительности ТПО катализатора КН-17 на его активность и селективность в процессе превращения ПБФ-2 приведены в таблице 8. Видно, что только ТПО в течение 23 минут не приводит к существенным изменениям общей и ароматической активности, их значения близки к показателям, полученным на необработанном катализаторе, в отличие от обработки в течение 15 и 30 минут. Вероятнее всего, в случае ТПО катализатора в течение 23 минут концентрация пара была несколько ниже, чем в других экспериментах. При этом следует отметить, что пар

² Образцы №№ 1-3 получены в одинаковых условиях синтеза и имеют один и тот же химический состав. Образцам присвоены порядковые номера, соответствующие номеру синтеза исходного цеолитного порошка.

позволил снизить коксообразование, т.к. наблюдается снижение массы и объёма отработанных образцов, подвергнутых ТПО, по сравнению с исходным катализатором.

Таблица 8 – Состав продуктов превращения ПБФ-2 на катализаторе КН-17 (образец № 3²) после ТПО при 600 °С и объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹

Время ТПО, мин	0	15	23	30
Выход аренов, %	36,49	40,60	38,01	37,04
Конверсия, %	94,0	99,1	91,3	98,6
Селективность по аренам, %	38,80	40,97	41,65	37,58

При сравнении результатов по превращению ПБФ на образцах №№ 1, 2 и 3 катализатора КН-17 можно отметить, что на образце № 1 образуется большее количество целевого продукта. Это связано с неодинаковым составом исходного газообразного углеводородного сырья. Более высокомолекулярные углеводороды подвергаются каталитическому превращению легче, поэтому при конверсии смеси ПБФ-1 с меньшим содержанием пропана и большим содержанием бутана наблюдается более высокий выход ароматических углеводородов, чем при конверсии ПБФ-2. Таким образом, большое влияние на показатели процесса превращения газообразных углеводородных смесей оказывает не только состав катализатора, но и состав исходного сырья.

Итак, испытания катализатора КН-17, полученного из синтезированных в динамических условиях образцов №№ 1, 2 и 3, показали высокую склонность его к коксообразованию, связанную с повышенной кислотностью поверхности, которую можно снизить путем ТПО в мягких условиях в течение 23 минут. Проведение предварительной ТПО катализатора КН-17 не приводит к существенному снижению его ароматической активности в конверсии ПБФ, но уменьшает по сравнению с исходным образцом количество образующего кокса за одинаковое время работы³.

Определение каталитических свойств катализатора на основе Zr-Nb-элементоалюмосиликата, синтезированного в динамических условиях и по химическому составу соответствующему образцу № 5, названного по принятой в ПАО «НЗХК» классификации КН-4, проводили в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции (110-180 °С). Каталитическую активность образца измеряли в установке проточного типа в условиях трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора. Исходное сырьё имела следующий состав (% мас.): н-алканы – 25,61; изоалканы – 33,24; нафтены – 32,13; арены – 9,02 (бензол – 0,02); показатель преломления – 1,4177; ОЧИМ = 63 пункта. Процесс облагораживания ПБ проводили при температуре 320-440 °С, объемной скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹ и

³ Уменьшение количества кокса оценивалось методом термогравиметрии.

давлении – 0,1 МПа. Данные по активности катализатора КН-4 приведены в таблице 9, из которых видно, что при 340 и 360 °С образуются бензины с выходом 79,5 и 77,5 %, содержащие 0,55 и 0,62 % об. бензола, ОЧИМ составляет 78 и 79 пунктов, соответственно. Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании в качестве исходного сырья прямогонной бензиновой фракции 110-180 °С на катализаторе КН-4 образуются бензины с низким содержанием ароматических углеводородов, в том числе бензола, ОЧИМ которых не превышает 80 пунктов. Для повышения октанового числа бензина до требуемого показателя необходимо добавить октаноповышающие добавки.

Таблица 9 – Влияние температуры на показатели процесса превращения прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КН-4 ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

Показатели	Температура, °С			
	340	360	390	420
Выход бензина, % об.	79,5	77,5	78,9	78,2
Концентрация аренов, % мас.	21,17	21,25	19,50	17,70
Концентрация бензола, % об.	0,55	0,62	0,75	0,79
Октановое число (ИМ)	78	79	78	77
Октановое число (ММ)	70	71	70	69
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4275	1,4290	1,4265	1,4255

Итак, на основании полученных результатов по испытанию в процессах превращения пропан-бутановой фракции и прямогонного бензина катализаторов, полученных на основе элементоалюмосиликатов, синтезированных в лабораторных условиях, можно заключить:

– цеолитсодержащий катализатор КН-17 характеризуется высокой активностью в процессе конверсии ПБФ в концентрат ароматических углеводородов;

– цеолитсодержащий катализатор КН-4 позволяет получить до 80 % бензина с ОЧИМ = 79 пунктов из ПБ (110-180 °С) с низким содержанием аренов – 17,70-21,25 % мас., в том числе бензола – 0,55-0,79 % об.;

– синтезы в динамических условиях с коэффициентом масштабирования 1:250 показали воспроизводимость не только физико-химических характеристик получаемых ЭАС и катализаторов на их основе, но и хорошую воспроизводимость результатов их каталитической активности и селективности.

Итогом проведенных исследований, представленных в Главе 2, является отработанные в лабораторных условиях способы и подобранные рецептуры получения различных ЭАС и катализаторов на их основе марок КН-4 и КН-17, готовых к промышленному внедрению.

В Главу 3 вошли результаты исследований по разработке промышленных технологий получения катализаторов на основе ЭАС и определению их свойств. В ПАО «НЗХК» была

проведена обработка на опытно-промышленном и промышленном уровнях разработанных технологий получения катализаторов на основе ЭАС с определением их свойств на лабораторных стендах в процессах переработки различных углеводородных смесей.

Первоначально было произведено 9 опытно-промышленных и 20 промышленных партий катализатора марки КН-4. Катализаторы получали с использованием штатного оборудования технологического участка производства цеолитсодержащих катализаторов ПАО «НЗХК» следующим образом: в реакторе ($V = 5 \text{ м}^3$) с мешалкой готовилась реакционная смесь смешением в конденсате водяного пара гидроксида натрия, солей циркония, алюминия и ниобия, бутанола, предварительно измельченного силикагеля и затравочного порошка цеолита. Далее приготовленная смесь направлялась в автоклав ($V = 4 \text{ м}^3$). Гидротермальный синтез Na-формы проводился при $172 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18-24 часов, затем автоклав охлаждался до $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Разделение жидкой и твердой фаз проводился с помощью центрифуги. Осадок после промывок в емкости ($V = 3 \text{ м}^3$) отделялся с помощью центрифуги. Далее Na-форма цеолита подвергалась декатионированию в реакторе ($V = 3 \text{ м}^3$) с использованием раствора HNO_3 с концентрацией $80\text{-}100 \text{ г/дм}^3$ при $93\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. После окончания процесса реактор охлаждался до $50 \text{ }^\circ\text{C}$, рН пульпы цеолита в H-форме доводился углеаммонийной солью до 4-4,5, а осадок улавливался, промывался и сушился в вертикальном фильтре-прессе, затем выгружался в бункер. После этого в смесителе ($V = 1 \text{ м}^3$) с Z-образной мешалкой готовилась катализаторная масса путем смешения порошка цеолита в H-форме, ПГА и добавки раствора HNO_3 . С помощью экструдера-гранулятора через фильеру выдавливались «жгуты» катализаторной массы, которые разрезались вращающимися ножами на черенки (гранулы). Гранулы в сушильной печи сушились при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-5 часов и прокаливались при $550\text{-}580 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. После охлаждения гранул проводилось их рассеивание на виброгрохоте и загрузка в полиэтиленовые бочки в виде готовой продукции. Порошки цеолитов в Na- и H-форме и гранулы катализаторов на их основе подвергались исследованию на основные физико-химические показатели (табл. 10). Гидротермальный синтез в промышленном автоклаве позволяет получать ЭАС в Na-форме с ОК выше 100 %, а в H-форме – выше 90 %, содержание оксида натрия изменяется в диапазоне от 0,032 до 0,046 %, ПУП – в диапазоне от 313 до 332 $\text{м}^2/\text{г}$.

Промышленный синтез позволяет получать фазово-чистую структуру ЭАС с высокой ОК (рис. 2 и 3). Кроме того, можно отметить некоторое смещение величин углов 2θ , характерных для цеолитов типа ZSM-5, что может свидетельствовать о частичном встраивании гетероатомов в кристаллическую структуру цеолитов.

Таблица 10 – Состав и свойства опытно-промышленных партий цеолитов в Н-форме и образцов катализатора КН-4 на их основе

Номер образца		001КН17	002КН17	003КН17	004КН17	005КН15
ОК по РФА, цеолит в Н-форме, %		93	94	92	90	91
Фазовый состав		чистый	чистый	чистый	чистый	чистый
Содержание в цеолите в Н-форме, %	Na ₂ O	0,041	0,037	0,046	0,032	0,032
	Al ₂ O ₃	2,71	2,74	2,73	2,53	2,53
	SiO ₂	95,15	94,87	94,69	94,50	94,50
	Nb ₂ O ₅	0,16	0,17	0,18	0,21	0,21
	ZrO ₂	1,90	2,14	2,30	2,67	2,67
	HfO ₂	0,040	0,044	0,050	0,057	0,057
Содержание Al ₂ O ₃ в катализаторе, %		14,80	12,94	13,52	12,85	13,06
ПУП катализатора, м ² /г		324	329	332	327	313
Механическая прочность, МПа		8,6	5,9	4,4	4,4	6,4

Лабораторные исследования по оптимизации состава реакционной смеси в случае использования сульфата циркония производства КНР показали, что снижение щёлочности в реакционной смеси позволяет повысить выход продукта с 74,6 до 89,7 % и получить цеолит по химическому составу, близкому к расчетному составу катализатора.

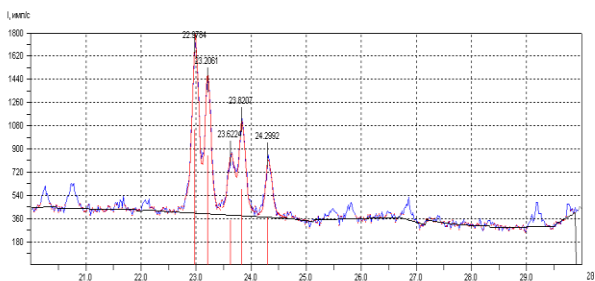


Рисунок 2 – Рентгенограмма цеолита в Na-форме (партия 031КН12).

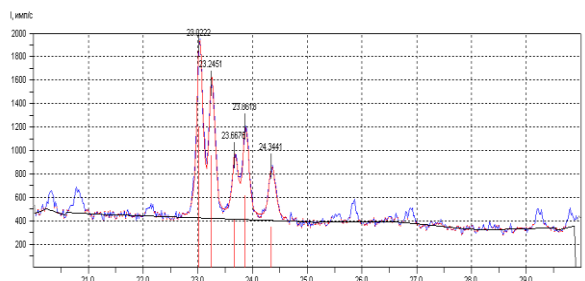


Рисунок 3 – Рентгенограмма контрольного образца цеолита ИК-17-1.

В процессе приёмочных испытаний при постановке на производства изготовлено 3 партии катализатора КН-4, которые соответствуют нормам технических условий. В таблице 11 представлены нормы ТУ 2177-015-07622236-2015 и результаты анализа партий, полученных по программе приёмочных испытаний катализатора. Расчёт среднего выхода партии, произведённой в процессе приёмочных испытаний, показал, что он составляет – 76,976 %, это на 10,466 % больше, чем при производстве опытно-промышленных партий.

Каталитическая активность и стабильность партий катализатора КН-4 определялась в процессе конверсии метанола в углеводороды бензинового интервала кипения, который проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора ($V = 5 \text{ см}^3$) при

атмосферном давлении, температуре 390 °С и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. Срок службы образцов определяли экспресс-методом, основанном на перемещении максимума теплового фронта реакции по высоте слоя катализатора. Испытания образцов показали, что они обладают высокой активностью в процессе конверсии метанола (табл. 12).

Таблица 11 – Состав и свойства образцов катализатора КН-4

Нормируемая величина показателя	Показатели ТУ	14КН15	15КН15	16КН15
1. ОК, %, не менее	90	93	92	100
2. М.д. Na ₂ O в пересчете на ППП при 1000 °С, %, не более	0,08	0,0432	0,0617	0,0409
3. ПУП, м ² /г, не менее	250	289,0	292,5	280,5
4. Диаметр гранул, мм, в пределах	3-5	3,4-3,7	3,4-3,9	3,2-3,8
5. Фракционный состав: - м.д. гранул менее 3 мм, %, не более - м.д. гранул более 15 мм, %, не более	9 12	4,1 1,9	4,9 2,0	7,8 1,2
6. Механическая прочность, МПа, не менее	2	6,10	5,50	5,84
7. М.д. Al ₂ O ₃ в пересчете на ППП при 600 °С вещество, %, не более	15	12,8	12,9	13,6

Таблица 12 – Состав продуктов конверсии метанола на образцах катализатора КН-4

Номер образца	Структурно-групповой углеводородный состав бензина, % об.						Межрегенерационный пробег, ч
	н-алканы	изоалканы	арены	нафтены	алкены	ОЧИМ	
014КН15	3,50	11,08	84,11	0,72	0,47	106	57
015КН15	3,87	12,50	81,90	0,87	0,87	106	50

По химическому составу катализатор марки КН-4И не отличается от катализатора КН-4, но имеет более низкий силикатный модуль и содержит меньшее количество гетероэлементов. Вначале было произведено 4 опытных и 14 штатных партий катализатора КН-4И, результаты физико-химических анализов некоторых из них представлены в таблице 13.

Приёмочные испытания цеолитсодержащего катализатора КН-4И проводились с целью постановки его на производство в ПАО «НЗХК». В результате этих испытаний установлено, что образцы катализатора КН-4И имеют близкие величины ПУП, т.е. катализатор характеризуется высокой однородностью.

При проведении приёмочных испытаний для постановки на производства катализатора КН-4И определены каталитические свойства трех его образцов (табл. 14). Опытный катализатор КН-4И имеет высокие эксплуатационные характеристики, а технология его производ-

ства позволяет стабильно получать партии катализатора с воспроизводимыми каталитическими свойствами и полностью готова к промышленному выпуску готовой продукции.

Таблица 13 – Состав и свойства цеолитов в Н-форме и образцов катализатора КН-4И на их основе

Номер образца	001КИ17	002КИ17	003КИ17	004КИ17	005КИ17	
ОК по РФА, цеолит в Н-форме, %	90	94	91	90	94	
Фазовый состав	чистый	чистый	чистый	чистый	чистый	
Содержание в цеолите в Н-форме, %	Na ₂ O	0,076	0,041	0,059	0,065	0,086
	Al ₂ O ₃	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64
	SiO ₂	94,70	94,84	94,99	94,77	94,77
	Nb ₂ O ₅	0,11	0,11	0,10	0,12	0,11
	ZrO ₂	1,44	1,33	1,18	1,36	1,36
	HfO ₂	0,039	0,028	0,024	0,045	0,028
Содержание Al ₂ O ₃ катализаторе, %	16,44	16,72	17,23	15,60	16,90	
ПУП катализатора, м ² /г	318	319	326	312	339	
Механическая прочность, МПа	7,3	5,5	6,4	9,2	7,5	

Таблица 14 – Характеристики образцов катализатора КН-4И в процессе конверсии метанола

Номер образца	001КИ17	002КИ17	003КИ17
Межрегенерационный пробег, час	64	71	70
ОЧИМ бензина, пунктов	107	107	108
Массовая доля аренов в бензине, %	92,44	94,87	96,82

Опытно-промышленные партии катализаторов КН-4 и КН-4И исследовались в процессе превращения ПБ 60-180 °С (табл. 15). При сравнении активности катализаторов КН-4 и КН-4И видно, что в процессе облагораживания ПБ на катализаторе КН-4 получаются бензины с большим содержанием ароматических углеводородов и более высоким октановым числом. Однако в бензинах, образующихся на катализаторе КН-4И, наблюдается увеличение содержания изопарафинов по сравнению с исходным сырьём, а при использовании катализатора КН-4 – их снижение. Более высокая ароматизирующая активность катализатора КН-4 объясняется более высокой концентрацией гетероатомов, входящих в состав ЭАС, по сравнению с катализатором КН-4И, а повышенная изомеризирующая способность последнего к углеводородам нормального строения связана с большей концентрацией кислотных центров, связанных с Al.

Таблица 15 – Состав продуктов превращения ПБ (60-180°C) на образцах катализаторов КН-4 и КН-4И и октановые числа образующихся бензинов ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Катализатор (образец)	Т, °С	Структурно-групповой углеводородный состав бензина, % мас.						
		н-алканы	изоалканы	арены	нафтены	алкены	ОЧИМ	ОЧММ
–	–	34,53	33,88	4,42	27,17	–	54	49
КН-4 (014КН15)	330	12,08	32,92	32,65	21,65	0,69	86	78
	360	7,71	27,94	42,38	21,28	0,70	90	82
	390	5,72	25,73	49,62	18,16	0,77	93	84
КН-4И (001КИ15)	330	20,18	37,29	17,76	23,56	1,21	81	74
	360	20,13	36,35	17,10	24,69	1,73	81	74
	390	18,85	35,75	17,85	25,37	2,18	82	75

Проведены испытания катализаторов КН-4 и КН-4И в процессе депарафинизации прямогонной дизельной фракции нефти (ПДФН) с содержанием серы – 0,0238 % мас. Процесс проводился при 290 °С, подаче сырья 2,0 ч⁻¹ и 0,1 МПа. Полученный после 6 часов работы катализат подвергся ректификационной разгонке на бензиновую (н.к.-165 °С) и дизельную (165-340 °С) фракции. Фракционный состав и основные физико-химические характеристики ПДФН и продуктов её переработки на исследуемых катализаторах приведены в таблицах 16-18, из данных которых видно, что:

- в процессе депарафинизации получены дизтоплива, удовлетворяющие требованиям ТР⁴ к зимнему топливу по температурам помутнения и застывания, цетановому индексу;
- в дизельной фракции, полученной на катализаторе КН-4И, содержится меньшее количество общей серы по сравнению с продуктом, образующимся на образце КН-4;
- на обоих катализаторах образуются бензины с большим количеством олефинов.

Таблица 16 – Характеристики исходной ПДФН (165-340 °С) и дизельных фракций (165 °С-340 °С), полученных при её превращении на образцах катализаторов КН-4 и КН-4И и последующей разгонке катализаторов

Показатели	ПДФН	КН-4 (014КН15)	КН-4И(001КИ15)
Количество фракции в катализате, %:			
н.к.-165 °С	–	20,5	16,2
165-340 °С	100	79,5	83,8
Температура помутнения, °С	– 10	– 46	– 39
Температура застывания, °С	– 19	– 61	– 54
Массовая доля аренов, %	16,6	27,7	27,5
Цетановый индекс	66,9	54,9	57,2
Содержание серы, % мас.	0,0238	0,0023	0,0207

⁴ Технический регламент Таможенного Союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», ТР ТС 013/2011, утвержден решением комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011г. № 826.

Таблица 17 – Выход продуктов превращения ПДФН (165-340 °С) на образцах КН-4 и КН-4И

Выход продуктов, % мас.	КН-4(014Н15)	КН-4И (001КИ15)
Газообразные продукты	0,9	1,1
н.к.-165 °С	20,3	16,0
165 °С-340 °С	78,8	82,9

Таблица 18 – Состав и октановые числа бензинов, образующихся при превращении ПДФН

Катализатор	Структурно-групповой углеводородный состав бензина, % мас.						
	н-алканы	изоалканы	арены	нафты	алкены	ОЧИМ	ОЧММ
КН-4 (014КН15)	22,90	20,09	10,62	16,90	29,44	71	64
КН-4И (001КИ15)	23,00	9,11	9,85	19,75	28,29	71	64

Таким образом, полученные результаты показывают, что при облагораживании ПБ более высокую активность проявляет катализатор КН-4, на котором образуются бензины с ОЧИМ = 86-93 пунктов и содержанием аренов менее 35 % об., что удовлетворяет требованиям к бензинам экологического класса К5. Катализаторы КН-4 и КН-4И демонстрируют высокую активность в процессе превращения метанола в углеводороды и позволяют получать катализат с высоким содержанием аренов. Так, на катализаторе КН-4И образуется жидкий продукт, в котором их концентрация достигает 96 %, а ОЧИМ - 108 пунктов. В процессе депарафинизации прямогонной дизельной фракции нефти при температуре 290 °С получены дизельные топлива, удовлетворяющие требованиям Технического регламента к зимнему топливу по температурам помутнения и застывания, цетановому индексу, и характеризующиеся близкими к требованиям значениями по содержанию ароматических углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы гидротермального синтеза Zr-, Nb-, Mo- и Co-алюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 в моно-, ди и трехкомпонентном сочетании и способы получения катализаторов на их основе.

2. Изучена активность каталитических систем Zr-, Nb-, Mo- и Co-алюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 в моно-, ди и трехкомпонентном сочетании в процессах дегидрирования, циклизации, изомеризации и ароматизации светлых фракций нефти и газового конденсата – бензинового и дизельного интервалов кипения, а также в процессе конверсии метанола в ароматические углеводороды. Показано, что варьируя состав катализаторов и параметры процесса можно получать бензины с выходом 59-94 %, содержащие 21-49 % ароматических углеводородов, в том числе 1,17-2,80 % бензола, и имеющие ОЧИМ = 76-95 пунктов. Наиболее перспективными катализаторами для этого процесса являются образцы, содержащие Zr и элементы в сочетании Nb-Zr, Zr-Mo и Co-Nb. Установлено, что добавка водо-

рода в реакционную зону не приводит к снижению концентрации бензола в получаемом жидком продукте до требуемых значений, которые можно достичь путем использования исходного сырья, содержащего не более 0,6 % бензола, и катализатора 0,5 % Nb₂O₅-2,5 % ZrO₂-HZSM-5/γ-Al₂O₃.

3. Разработаны промышленные технологии производства катализаторов на основе Zr-, Nb-, Mo- и Co-алюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5, защищенные патентом РФ № 2480282. Произведена постанова на промышленное производство в ПАО «НЗХК» катализаторов на их основе двух торговых марок – КН-4 и КН-4И.

4. Изучена активность промышленных катализаторов КН-4 и КН-4И в процессах превращения светлых фракций нефти и газового конденсата – бензинового и дизельного интервалов кипения, а также в процессе конверсии метанола в ароматические соединения. Показано, что оба катализатора демонстрируют высокую активность в процессе конверсии метанола, причем на катализаторе КН-4И их концентрация в катализате достигает 96 %, а его ОЧИМ = 108 пунктов. При облагораживании прямогонного бензина наиболее высокую активность проявляет катализатор КН-4, на котором образуются бензины экологического класса К5. При депарафинизации прямогонной дизельной фракции нефти на исследуемых катализаторах получают дизельные фракции, удовлетворяющие основным требованиям Технического регламента к зимним дизельным топливам.

5. Разработаны способы гидротермального синтеза Ce, Zn, Ti, Sn, Pb, Sc, Zr и Cu-алюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 в моно-, ди- и трехкомпонентном сочетании и способы получения катализаторов на их основе, защищенные патентом РФ № 2672665. Созданы промышленные технологии получения катализаторов на их основе торговой марки КН-17, готовые к постановке на производство.

6. Изучена активность каталитических систем Ce, Zn, Ti, Sn, Pb, Sc, Zr и Cu-алюмосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5 в моно-, ди и трехкомпонентном сочетании в процессе конверсии предельных и непредельных газообразных углеводородов в ароматические соединения либо с преимущественным содержанием бензол-толуол-ксилольной фракции, либо с преобладанием нафталина и его гомологов, а также метанола в ароматические углеводороды. Показано, что элементоалюмосиликаты с низким силикатным модулем характеризуются более высокой активностью при начальной температуре процесса. С повышением температуры реакции до 600 °С наблюдается рост конверсии исходного сырья до 90-100 % и выхода ароматических углеводородов – до 37-49 %. Из всей серии исследуемых цеолитсодержащих катализаторов выход ароматических углеводородов – 40-44 %, достигается на образцах, содержащих элементы в сочетании Ce-Zn, Ce-Zn-Zr, Ce-Zn-Sn, Ce-Sn-Pb, Zn-Sc, а 45 % и выше – на образцах с сочетанием Ce-Sn-Zn и Zn-Sn.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. **Терентьев, А. И.** Получение и применение катализаторов на основе элементоалюмосиликатов структурного типа ZSM-5 в процессах превращения газообразных углеводородных смесей / А. И. Терентьев, Л. Н. Восмерикова, Н. А. Юркин, А. Л. Хлытин, А. В. Восмерилов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. - № 10. – С. 17–23.

2. **Терентьев, А. И.** Превращение углеводородных фракций на элементоалюмосиликатных катализаторах структурного типа цеолита ZSM-5 / А. И. Терентьев, А. В. Восмерилов, Н. А. Юркин, Я. Е. Барбашин, Л. Н. Восмерикова, А. Л. Хлытин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. - № 3. – С. 12-17.

3. **Терентьев, А. И.** Катализаторы нового поколения для производства высококачественных топлив / А. И. Терентьев, А. В. Восмерилов, Н. А. Юркин, А. Л. Хлытин, Я. Е. Барбашин // Oil&Gas Journal. – 2012 г. - № 1. – С. 89-93.

4. **Терентьев, А. И.** Катализаторы на основе элементоалюмосиликатов цеолитной структуры ZSM-5 для нефтеперерабатывающей промышленности / А. И. Терентьев, А. В. Восмерилов, Н. А. Юркин, А. Л. Хлытин, Я. Е. Барбашин // Химическая техника. – 2012 г. - № 1. – С. 34-37.

5. **Терентьев, А. И.** Катализаторы нового поколения нефтепереработки и нефтехимии / А. И. Терентьев, А. В. Восмерилов, Н. А. Юркин, А. Л. Хлытин, Я. Е. Барбашин // Бурение и нефть – 2011. - № 5. – С. 34-37.

6. Патент № 2480282, Российская Федерация. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин без и в присутствии водорода / Рожков В. В., Александров А. Б., Струков А. В., Хлытин А. Л., **Терентьев А. И.**, Юркин Н. А., Барбашин Я. Е., Восмерилов А. В., Восмерикова Л. Н. - № 2011110406; Заявл. 18.03.2011; Опубл. 27.09.2012, Бюл. № 12.

7. Патент № 2672665, Российская Федерация. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения смеси низкомолекулярных парафиновых и олефиновых углеводородов в концентрат ароматических углеводородов или высокооктановый компонент бензина (варианты) / **Терентьев А. И.**, Хлытин А. Л., Буймов С. А., Струков А. В., Восмерилов А. В., Восмерикова Л. Н., Коробицына Л. Л., Юркин Н. А. - № 2018117021; Заявл. 07.05.2018; Опубл. 19.11.2018., Бюл. № 32.

Автор выражает особую благодарность и признательность научному руководителю д-ру хим. наук, профессору А.В. Восмерилову; канд. хим. наук А.Л. Хлытину; Н.А. Юркину за ценные советы, рекомендации и помощь на протяжении всей научной работы; сотрудникам лабораторий каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН за помощь в проведении каталитических испытаний новых версий катализаторов.