

На правах рукописи



Хомяков Иван Сергеевич

**ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В
ВЫСОКООКТАНОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – нефтехимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2014

Работа выполнена на кафедре геологии и разработки нефтяных месторождений Института природных ресурсов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор
Ерофеев Владимир Иванович

Официальные оппоненты: Григорьева Нелли Геннадьевна
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, лаборатория приготовления катализаторов, старший научный сотрудник

Величкина Людмила Михайловна
кандидат химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), г. Томск, лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится «25» июня 2014 г. в 14.00 ч на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при ИХН СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал
Fax: (3822) 491-457, E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИХН СО РАН (www.ipc.tsc.ru)

Автореферат разослан « 7 » мая 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Автомобильные бензины и дизельное топливо, производимые в России, не соответствуют мировым стандартам качества. 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 современных технологий мирового уровня, таких как: изомеризация, гидроочистка, каталитический риформинг, гидродеароматизация и целого ряда новых процессов на цеолитсодержащих катализаторах нового поколения (процессы «Цеоформинг», «Циклар» и другие). В настоящее время большая часть не только технологий, 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 отечественных 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, доказывают, что цеолитные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа пентасил представляют собой очень перспективный класс катализаторов для процессов получения высокооктановых бензинов. 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 молекулярно-ситовой селективностью, т.е. они способны сорбировать только вещества с определенным размером молекул. Также цеолиты типа пентасил относятся к классу суперкислот, благодаря своим необычным кислотным свойствам. Все это делает их незаменимыми для использования во многих нефтехимических процессах, в которых цеолиты проявляют большую каталитическую активность, чем применяемые в настоящее время 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 $\lambda = 308$ 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 гетерополисиодинениями 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 катализаторов (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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы диссертации, сформулирована цель и задачи проводимых исследований, отмечена научная новизна работы и ее практическая значимость, отражены выносимые на защиту положения.

В первой главе приведен анализ литературных данных по современному состоянию существующих вторичных процессов переработки нефтяного сырья в России и зарубежных странах с целью получения высокооктановых компонентов моторных топлив. На основании обзора сделан вывод, что наиболее перспективным для переработки ПБФ в ВОК моторных топлив является процесс цеоформинг. Рассмотрены литературные данные о строении, структуре и кислотных свойствах цеолитов типа MFI. Далее проанализированы преимущества и недостатки процесса цеоформинг по сравнению с классическим процессом получения высокооктановых компонентов – риформингом. В конце обзора рассмотрены известные механизмы превращения углеводородов на цеолитах.

Во второй главе приведено описание объектов исследования и методов их получения. Описаны методики модифицирования синтезированных цеолитов: механохимическая активация, пропитка. Также описан способ нетрадиционного метода предварительной активации ЦСК при помощи УФ-облучения. Основными методами исследования физико-химических свойств цеолитных катализаторов были ИК-спектроскопия, РФА, термопрограммированная десорбция (ТПД) аммиака, дериватографический анализ. Каталитические свойства цеолитных катализаторов изучались с помощью установки проточного типа со стационарным слоем катализатора, давлении, равном 1 атм, температурах 350-425 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Анализ исходного сырья и продуктов его превращения на ЦСК проводили методом газовой хроматографии.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение. В начале главы приводятся данные о наиболее распространенных промышленных ЦСК для процесса превращения ПБФ. Для каталитических исследований использовалась ПБФ газового конденсата Мыльджинского месторождения, групповой углеводородный состав которой следующий: 22,7 % n-алканов, 33,2 % - изоалканов, 39,9 % - нафтен, 4,2 % - аренов, октановое число (ОЧ) 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ)

На рисунке 1 показана зависимость выхода аренов от температуры процесса. Количество образующихся аренов берется за меру каталитической активности катализатора. Из данных рисунка 1 видно, что образец Sud-Chemie

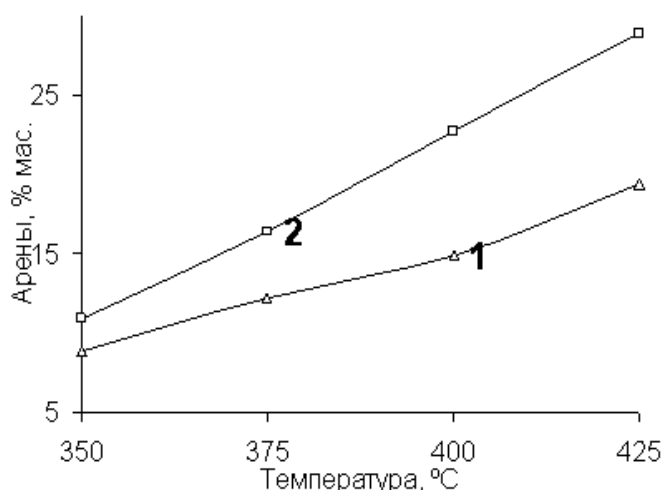


Рисунок 1 – Влияние температуры процесса на выход аренов, образующихся на промышленных катализаторах: 1- КН-30, 2- Sud-Chemie

катализаторов на его основе, содержащих нанопорошки W и Mo в количестве 1 и 3 %, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Превращение ПБФ газового конденсата на ЦСК, модифицированных нанопорошками W и Mo

Катализатор	Тр, °C	Выход продуктов, мас. %								ОЧ (ИМ)
		г.ф.	ж.ф.	Состав жидкой фазы (ж.ф.)						
				Ар	Б	И-п	Н-п	П	О	
НЦКЕ-Г	350	34,9	65,1	21,7	1,2	42,8	18,8	15,6	1,0	87,3
	375	36,8	63,2	23,4	1,5	41,8	19,1	14,5	1,2	89,7
	400	42,9	57,1	26,7	2,0	40,7	18,0	13,3	1,3	91,6
	425	45,1	54,8	26,6	2,0	40,7	18,0	13,4	1,3	90,5
1% Mo / 99 % НЦКЕ-Г	350	22,2	77,7	17,6	0,8	39,2	22,9	18,8	1,5	86,9
	375	30,4	69,6	23,1	1,4	39,0	20,4	15,0	1,3	89,4
	400	37,3	62,7	27,7	2,0	39,2	18,7	12,9	1,5	90,2
	425	41,8	58,2	31,4	2,5	36,9	18,0	12,1	1,6	91,8
3% Mo / 97 % НЦКЕ-Г	350	20,4	79,6	16,0	0,8	41,7	22,3	18,8	1,3	86,0
	375	26,4	73,6	18,7	1,1	41,8	20,2	17,7	1,6	87,9
	400	30,9	69,1	21,7	1,5	40,4	20,0	16,0	1,8	87,1
	425	34,0	66,0	23,5	1,8	39,8	19,4	15,2	2,2	89,6
1% W / 99 % НЦКЕ-Г	350	32,5	67,5	21,6	1,3	41,5	19,8	16,1	1,0	89,2
	375	41,2	58,9	27,6	2,0	39,5	19,0	12,6	1,3	89,3
	400	46,6	53,4	31,9	2,8	37,2	18,6	11,0	1,4	91,0
	425	49,5	50,5	33,8	3,2	35,8	18,3	10,6	1,6	92,2
3% W / 97% НЦКЕ-Г	350	35,0	65,0	22,5	1,3	41,6	19,5	15,2	1,3	89,5
	375	40,3	59,7	26,5	1,9	39,8	19,4	13,1	1,3	88,7
	400	44,7	55,3	31,2	2,8	36,6	18,8	10,7	1,3	91,2
	425	49,9	50,0	33,2	3,4	35,1	18,9	10,3	1,3	91,8

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

Исследования влияния температуры процесса показали, что с ее ростом от 350 до 425 °C при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ сохраняется

обладает большей каталитической активностью, чем образец КН-30. На катализаторе Sud-Chemie содержание аренов с ростом температуры повышается с 10,9 % до 28,9 %. На образце КН-30 наблюдается больший выход жидких продуктов, который составляет 90,6 % при 350 °C и 70,9 % при 425 °C, что также подтверждает меньшую активность катализатора КН-30. **Свойства ЦСК, модифицированных нанопорошками W и Mo.** Результаты каталитических исследований исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г и катализаторов на его основе, содержащих нанопорошки W и Mo в количестве 1 и 3 %, представлены в таблице 1.

тенденция уменьшения выхода катализата из ПБФ на всех катализаторах за счет повышения глубины превращения углеводородов сырья. На Н-ЦКЕ-Г выход катализата падает с 65,1 % при 350 до 54,9 % при 425 °С. Количество аренов C_6 - C_9 в жидких продуктах превращения ПБФ с ростом температуры от 350 до 425 °С увеличивается с 21,7 до 26,7 %. Среди аренов преобладают толуол и ксилолы, выход бензола и олефинов C_{5+} с ростом температуры процесса повышается с 1,2 и 0,98 % при 350 °С до 2 и 1,3 % при 425 °С, соответственно. Выход нафтеновых, н-, изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБФ преобладают пропан и бутаны, суммарный выход которых достигает 90-95 %. С ростом температуры процесса от 350 до 425 °С выход пропана в составе газообразных продуктов увеличивается с 56,9 до 59,3 %. Газообразные продукты могут быть использованы для получения товарной сжиженной пропан-бутановой фракции или в качестве исходного сырья для процессов нефте- и газохимии. Для всех модифицированных катализаторов наблюдается тенденция увеличения концентрации аренов в получаемом катализате при повышении температуры. Содержание нафтеновых, н- и изо-парафиновых углеводородов C_{5+} с ростом температуры реакции снижается. Введение в чистый цеолит 3% нанопорошка W приводит к значительному увеличению содержания аренов и, в частности, бензола в жидком продукте с 22,5 и 1,3 % при 350 °С до 33,2 и 3,4 % при 425 °С, соответственно. Количество изопарафиновых углеводородов падает с 41,5 % при 350 °С до 35,7 % при 425 °С. Содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов в том же интервале температур снижается с 19,8 и 16,1 % до 18,3 и 10,5 % соответственно. Введение в цеолит 1 % наноразмерного порошка Mo также положительно влияет на каталитическую активность катализатора.

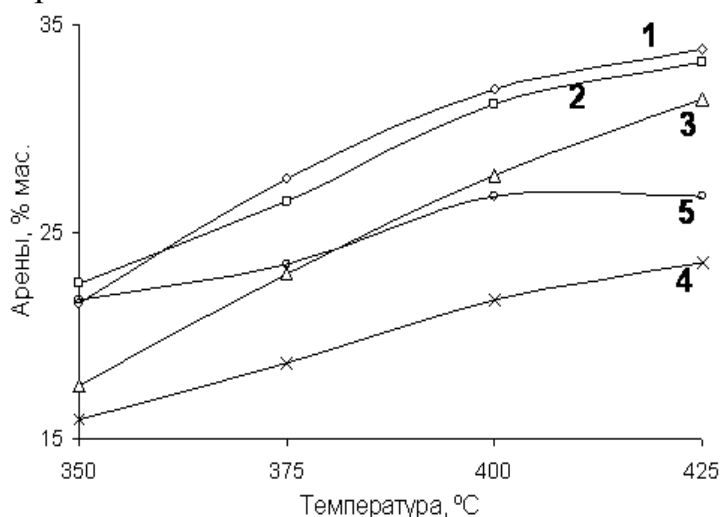


Рисунок 2 – Влияние температуры процесса на выход аренов, образующихся на катализаторах: 1- 1 % W / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 2- 3 % W / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 3- 1 % Мо / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 4- 3 % Мо / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 5- Н-ЦКЕ-Г

Содержание аренов возрастает с 17,1 до 31,4 % в интервале температур 350-425 °С. Влияние температуры процесса на содержание аренов в катализате показано на рисунке 2. Все модифицированные катализаторы, кроме образца 3 % Мо / 97 % НЦКЕ-Г, показывают более высокую каталитическую активность по сравнению с исходным цеолитом НЦКЕ-Г. Наиболее активными являюся катализаторы 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 % W / 97 % НЦКЕ-Г.

На цеолите, модифицированном 1 % наноразмерного порошка W,

содержание аренов составляет 21,6 % при 350 °С и 33,8 % при 425 °С. Таким образом, на данном катализаторе при 350 °С образуется катализат с выходом 67,5 % и октановым числом 89,2 пункта по исследовательскому методу.

Проведены термогравиметрические исследования зауглероженных катализаторов. На кривой ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) образца Н-ЦКЕ-Г наблюдаются три пика (рисунок 3). Первый пик при температуре 98 °С относится к эндоэффекту и связан с уменьшением массы образца на 3,8 %. По-видимому, при данной температуре с поверхности зауглероженного катализатора удаляются адсорбированная вода и другие возможные примеси. Второй эндоэффект при 369 °С сопровождается увеличением массы образца на 0,15 %, что, по-видимому, связано с неполным окислением продуктов катализа. Третий экзоэффект при 599 °С обусловлен окислением коксовых отложений с образованием газообразных продуктов, в результате чего наблюдается уменьшение массы на 3,08 %.

Кривые ДСК ЦСК, модифицированных нанопорошками W и Mo, имеют аналогичный характер. На рисунке 4 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 2,25 %. Второй экзоэффект при 292 °С сопровождается уменьшением массы образца на 1,7 %. Третий экзоэффект при 600 °С, потеря массы на 4,53%. У остальных катализаторов на кривой ДСК наблюдаются три аналогичных пика. Однако температура второго пика сдвигается в область более высоких температур 370-400 °С, а третий пик сдвигается в более низкотемпературную область 500-540 °С.

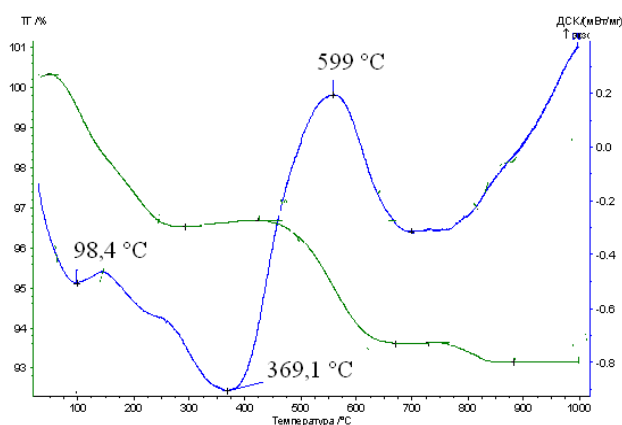


Рисунок 3 – Термограмма зауглероженного цеолита Н-ЦКЕ-Г

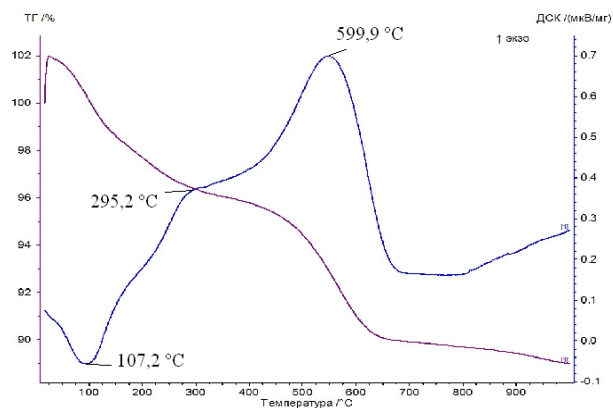


Рисунок 4 – Термограмма зауглероженного цеолита 1 % W / 99 % Н-ЦКЕ-Г

По данным ТПД аммиака исходный цеолитный катализатор Н-ЦКЕ-Г имеет две формы десорбции аммиака: низкотемпературный пик в области 120-250 °С с температурой максимума пика ($T_{\text{макс}}$) 198 °С 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 °С с $T_{\text{макс}}$ 400 °С, относящийся к десорбции NH_3 с сильных кислотных центров (форма II), которыми могут выступать ионы водорода мостиковых гидроксильных групп (таблица 2). Концентрация слабых кислотных центров (к.ц.) для чистого Н-ЦКЕ-Г составляет 394 мкмоль/г, а сильных к.ц. – 197 мкмоль/г, энергия активации десорбции аммиака для форм I и II равна 60 и 88 кДж/моль, соответственно.

Таблица 2 – Кислотные свойства ЦСК, модифицированных нанопорошками W и Mo

Катализатор	$T_{\text{макс}}, \text{C}$		$E_{\text{дес}}, \text{кДж/моль}$		к.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	I	II	общее
Н-ЦКЕ-Г	198	400	60	88	394	197	587
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

Примечание: $T_{\text{макс}}$ – температура максимума, $E_{\text{дес}}$ – энергия активации десорбции аммиака, к.к.ц. – концентрация кислотных центров.

Модифицирование исходного цеолита 1 % наноразмерного порошка Mo приводит к снижению концентрации кислотных центров (к.к.ц.), причем как слабых так и сильных, которые составляют 380 и 152 мкмоль/г, соответственно. Сила к.ц. при этом практически не изменяется. При введении в цеолит 3 % нанопорошка Mo снижение к.к.ц. становится еще более существенным и составляет 263 мкмоль/г для формы I и 101 мкмоль/г для формы II (таблица 2). Вероятно, это обусловлено тем, что металл, распределяясь по поверхности катализатора, экранирует его к.ц. Введение в цеолит 1 и 3 % нанопорошка W приводит к увеличению общей к.к.ц. до 654 и 617 мкмоль/г, соответственно. Причем концентрация слабых к.ц. возрастает до 509 и 512 мкмоль/г, а концентрация сильных к.ц. уменьшается до 145 и 105 мкмоль/г, соответственно. Такой характер изменения кислотных свойств цеолитных катализаторов, модифицированных W и Mo, можно, по-видимому, объяснить исходя из электронного строения этих элементов. Рассмотрим внешний электронный уровень Mo $4d^5 5s^1$: 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 W имеется одна вакантная орбиталь на $5d$ подуровне, в результате чего атомы W могут выступать в качестве слабых к.ц. Поэтому при модифицировании цеолитного катализатора нанопорошком W концентрация слабых к.ц. возрастает, а сильных – уменьшается за счет экранирования. Наличие большего количества слабых к.ц. в цеолитных

катализаторах, модифицированных 1 и 3 % нанопорошка W, объясняет их более высокую каталитическую активность по сравнению с исходным цеолитом и катализаторами, модифицированными 1 и 3 % Mo.

Свойства ЦСК, модифицированных ГПС. Введение в цеолит 1 % ГПС молибдено-висмутата кобальта приводит к увеличению количества аренов, содержащихся в получаемом катализате, на 4-6 % по сравнению с катализатором, полученном на исходном НЦКЕ-Г (таблицы 3 и 1). Введение в цеолит ГПС молибдено-висмутата кобальта в количестве 3 % уже приводит к некоторому снижению каталитической активности катализатора по сравнению с исходным НЦКЕ-Г и увеличению выхода катализата на 13-16 %.

Таблица 3 – Превращение ПБФ газового конденсата на ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта

Катализатор	Тр, °С	Выход продуктов, мас. %								ОЧ (ИМ)
		г.ф.	ж.ф.	Состав жидкой фазы (ж.ф.)						
				Ар	Б	И-п	Н-п	П	О	
1 % ГПС Mo/ 99% НЦКЕ-Г	350	31,3	68,7	25,2	1,2	34,8	27,4	11,3	1,2	89,5
	375	32,9	67,1	28,9	1,7	33,8	25,2	10,6	1,5	91,4
	400	35,0	65,0	31,5	2,1	33,1	23,4	10,4	1,6	93,2
	425	37,0	63,0	32,2	2,4	31,8	23,4	10,1	2,5	93,1
3 % ГПС Mo/ 97% НЦКЕ-Г	350	19,0	81,0	20,4	0,8	35,4	29,1	13,5	1,6	86,9
	375	23,2	76,8	23,2	1,1	34,7	28,1	12,0	2,1	87,9
	400	27,5	72,5	25,1	1,4	34,3	26,8	11,3	2,5	88,8
	425	29,4	70,6	25,5	1,5	33,9	26,9	10,8	3,0	88,6
1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г	350	28,0	72,0	25,4	1,2	34,7	26,0	12,6	1,3	90,5
	375	34,1	65,9	30,6	1,9	33,2	24,4	10,4	1,3	92,5
	400	39,3	60,7	34,1	2,6	31,7	23,6	9,1	1,6	94,1
	425	45,6	54,4	36,6	3,5	30,0	23,7	8,1	1,6	92,0
3 % ГПС W/ 97% НЦКЕ-Г	350	26,7	73,3	25,0	1,2	35,3	25,9	12,4	1,4	89,8
	375	33,4	66,6	30,8	1,9	33,6	24,8	10,0	1,5	92,5
	400	36,9	63,1	32,4	2,4	32,0	24,1	9,9	1,7	93,3
	425	38,7	61,2	35,2	2,9	30,2	23,3	9,2	2,3	93,8

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

Отметим, что содержание бензола в катализате, получаемом на данном катализаторе, даже при температуре 425 °С составляет всего 1,5 % мас. При введении в цеолит ГПС вольфрамо-висмутата кобальта в количестве 1 и 3 % наблюдается существенное увеличение каталитической активности катализаторов. Например, содержание аренов и бензола в катализате, получаемом на катализаторе 3 % ГПС W / 97 % НЦКЕ-Г, с ростом температуры от 350 до 425 °С увеличивается с 25 и 1,15 % до 35 и 2,9 %, соответственно (таблица 3).

На рисунке 5 представлены зависимости содержания аренов в катализате от температуры процесса, из которых видно, что наибольшую каталитическую активность проявляет катализатор 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г. На данном катализаторе аренов образуется 25,4 и 36,6 % при температурах 350 и 425 °С, соответственно. Наименьшую активность

проявляет катализатор 3 % ГПС Мо / 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 ГПС, более активными являются ЦСК, модифицированные соединениями, содержащими W.

Все исследуемые катализаторы, модифицированные ГПС, имеют аналогичные кривые ДСК с небольшим варьированием температурных максимумов и количества изменяемой массы. Рассмотрим кривые ДСК на примере образца, показавшего наибольшую каталитическую активность - 1 % ГПС (W, Co, Vi) / 99 % Н-ЦКЕ-Г (рисунок 6).

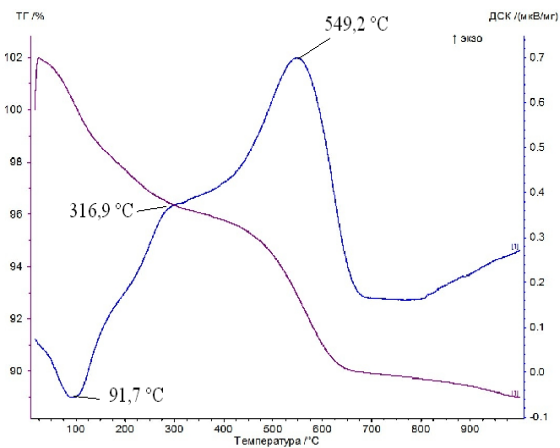
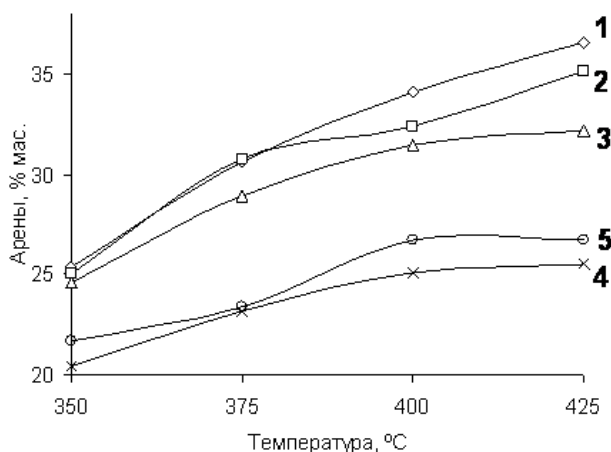


Рисунок 5 — Влияние температуры процесса на выход аренов, образующихся на катализаторах: 1- 1 % ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 2- 3 % ГПС W / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 3- 1 % ГПС Мо / 99 % Н-ЦКЕ-Г, 4- 3 % ГПС Мо / 97 % Н-ЦКЕ-Г, 5- Н-ЦКЕ-Г

Рисунок 6 — Термограмма зауглероженного катализатора 1% ГПС W / 99 % Н-ЦКЕ-Г

На термограмме образца наблюдается три пика: эндоэффект при 92 °C с потерей массы – 3,84 %, экзоэффект при 317 °C с потерей массы – 2,35 % и экзоэффект при 549 °C с потерей массы – 5,85%. Катализатор 3 % ГПС Мо / 97 % Н-ЦКЕ-Г имеет на термограмме три ярко выраженных пика с теми же тепловыми эффектами, что и у других образцов, но $T_{\text{макс}}$ второго пика смещается до 386 °C, а третьего – до 521 °C.

Результаты ТПД аммиака исследуемых ЦСК представлены в таблице 4, из которой видно, что у катализатора 1 % ГПС Мо / 99 % НЦКЕ-Г происходит увеличение общей к.к.ц. по сравнению с исходным НЦКЕ-Г с 587 до 622 мкмоль/г за счет увеличения концентрации слабых к.ц., при этом концентрация сильных к.ц. снижается. $T_{\text{макс}}$ формы I практически не изменяется, а для формы II $T_{\text{макс}}$ смещается в более высокотемпературную область и составляет 428 °C. Энергии активации десорбции аммиака для форм I и II также возрастают до 62 и 94 кДж/моль. Введение 3 % того же ГПС приводит к снижению общей к.к.ц. за счет снижения концентрации сильных к.ц. с 197 до 131 мкмоль/г. Введение в цеолит ГПС вольфрам-висмутата кобальта в количестве 1 и 3 % приводит к увеличению

концентрации слабых к.ц. до 545 и 531 мкмоль/г, соответственно.

Таблица 4 – Кислотные свойства цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта

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	587
1 % ГПС Мо/ 99% НЦКЕ-Г	196	428	62	94	459	163	622
3 % ГПС Мо/ 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

Примечание: T_{макс} – температура максимума, E_{дес} – энергия активации десорбции аммиака, к.к.ц. – концентрация кислотных центров.

Для катализатора 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г T_{макс} формы I смещается с 200 до 207 °С, а формы II – с 405 до 430 °С. Энергия активации десорбции аммиака для форм I и II увеличивается до 64 и 94 кДж/моль, соответственно (таблица 4). Таким образом, катализаторы 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и 3 % ГПС W / 97 % НЦКЕ-Г, показавшие наибольшую каталитическую активность, содержат наибольшее количество к.ц. Максимальная общая кон-

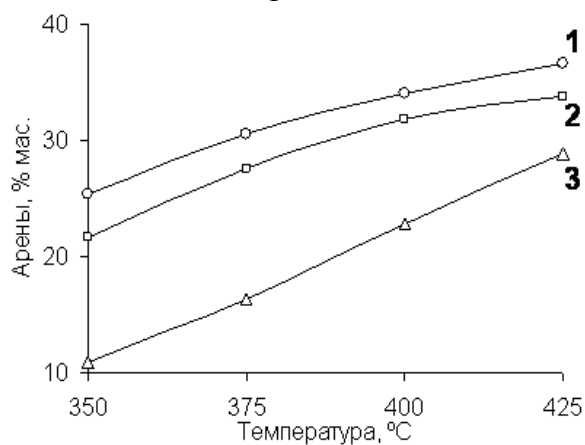


Рисунок 7 – Влияние температуры процесса на выход аренов, образующихся на катализаторах: 1- 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г, 2- 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г, 3- Sud-Chemie

центрация и концентрация слабых к.ц. наблюдается у образца 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и составляет 545 и 717 мкмоль/г, соответственно. Т.е. введение модифицирующей добавки 1 мас. % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта увеличивает к.к.ц. цеолита на 22 %. ГПС обладают упорядоченной структурой, несколько напоминающей структуру цеолитов. При модифицировании катализатора они могут не только распределяться по поверхности цеолита, но и частично проникать внутрь цеолитной матрицы, поэтому их влияние на цеолитные катализаторы сложное, и точных данных о том, в ка-

ком виде находится ГПС после модифицирования цеолита, нет. Однако, исходя из сведений, что ГПС состава $[Co(H_3ViM_{12}O_{40}) \cdot 13H_2O]12H_2O$, где M – Mo и W, устойчивы до температуры 550 °С, и в процессе модифицирования цеолита ГПС температура не превышает 400 °С, можно сделать вывод, что, скорее всего, при модифицировании цеолита не происходит распад ГПС.

На рисунке 7 представлены сравнительные данные по изменению со-

держания аренов в катализаторах в зависимости от температуры процесса, полученных на промышленном катализаторе Sud-Chemie и двух наиболее активных катализаторах 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г и 1 % W / 99 % НЦКЕ-Г. 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 Sud-Chemie. Например, на катализаторе 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г при 350 °С с выходом 72 % получается катализат с ОЧ по ИМ 90,5 пункта, а на катализаторе Sud-Chemie при 425 °С с выходом 60,6 % образуется жидкий продукт с ОЧ по ИМ 87 пунктов. Таким образом, использование цеолитного катализатора, модифицированного 1 % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта, 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.

Активация цеолитов при помощи УФ-облучения. Изучено влияние различной длины волны УФ-излучения на каталитические свойства исходного цеолита Н-ЦКЕ-Г. На Н-ЦКЕ-Г после УФ-облучения с длиной волны 222 нм выход катализата падает с 73,8 % при 350 °С до 44 % при 425 °С (рисунок 8). Содержание аренов в получаемом жидком продукте с ростом температуры от 350 до 425 °С увеличивается с 18,8 до 29,3 % (рисунок 9). В результате облучения цеолита Н-ЦКЕ-Г эксилампой с длиной волны 286 нм содержание аренов и бензола, возрастает с 20,2 и 0,9 % при 350 °С до 32,6 и 3,7 % при 425 °С, соответственно, против 21,7 и 1,2 % и 26,7 и 2,04 % в том же интервале температур для образца Н-ЦКЕ-Г.

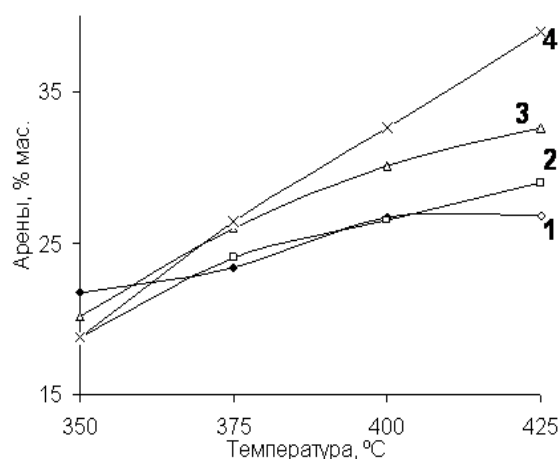
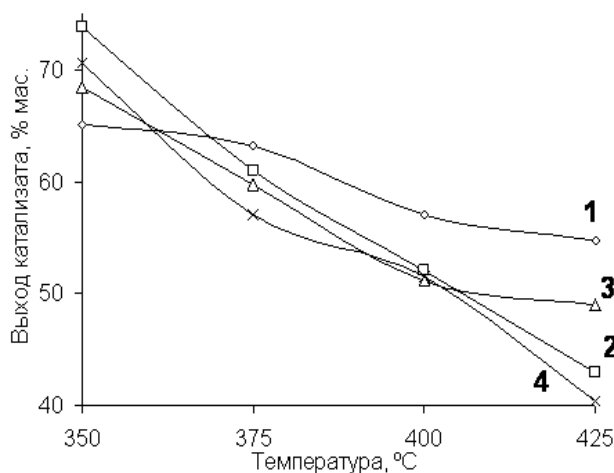


Рисунок 8 — Зависимость выхода катализата от температуры процесса на катализаторах: 1- Н-ЦКЕ-Г, 2- Н-ЦКЕ-Г (222 нм), 3- Н-ЦКЕ-Г (286 нм), 4- Н-ЦКЕ-Г (308 нм)

Рисунок 9 — Зависимость выхода аренов от температуры процесса на катализаторах: 1- Н-ЦКЕ-Г, 2- Н-ЦКЕ-Г (222 нм), 3- Н-ЦКЕ-Г (286 нм), 4- Н-ЦКЕ-Г (УФ 308 нм)

На рисунке 9 представлены зависимости содержания аренов в получаемом при различной температуре катализате от длины волны УФ-облучения. Видно, что наибольшей каталитической активностью обладает цеолит, подвергнутый УФ-облучению эксилампой с длиной волны 308 нм.

На данном катализаторе образуется максимальное количество аренов, которое составляет 18,8 % при 350 °С и 39 % при 425 °С. Содержание изо-парафинов и н-парафинов в катализате падает с 42,0 и 17,4 % до 34,3 и 10,0 %, соответственно, в том же интервале температур. На данном катализаторе при 350 °С с выходом 70,6 % образуется жидкий катализат с ОЧ по ИМ 88,1 пункта. Под действием предварительной активации катализатора Н-ЦКЕ-Г УФ-излучением, по сравнению с процессом превращения ПБФ на катализаторе без предварительной УФ-обработки, выход жидкого продукта снижается на 4-18 %, а содержание аренов увеличивается на 10-12 % (рисунки 8, 9), что позволяет получать высокооктановый катализат при температурах процесса на 30–40 °С ниже, чем на не активированном УФ-облучением цеолите. Во всем интервале температур наибольшей каталитической активностью обладает катализатор, облученный эксилампой с $\lambda = 308$ нм.

Для объяснения влияния УФ-облучения на каталитические свойства катализаторов были изучены их кислотные свойства. Результаты представлены в таблице 5, из которой видно, что предварительное УФ-облучение катализатора Н-ЦКЕ-Г одинаковой экспозиционной дозой, равной 24 Дж/см², эксилампами, излучающими на разных длинах волн (222 нм, 286 нм и 308 нм), оказывает различное влияние на силу и концентрацию его к.к.ц. УФ-облучение длинами волн 222 нм и 286 нм приводит к смещению обоих максимумов десорбционных пиков в более высокотемпературную область, а энергии активации десорбции аммиака для обеих форм увеличиваются с 60 до 64 кДж/моль и с 88 до 96 кДж/моль, соответственно (таблица 5). При этом общая к.к.ц. возрастает незначительно.

Таблица 5 – Влияние длины волны УФ-облучения на кислотные свойства катализатора Н-ЦКЕ-Г

Катализатор	Т _{макс} , С		Е _{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

Примечание: Т_{макс} – температура максимума, Е_{дес} – энергия активации десорбции аммиака, к.к.ц. – концентрация кислотных центров.

Облучение Н-ЦКЕ-Г ХеСl-эксилампой с $\lambda = 308$ нм приводит к большему увеличению силы и к.к.ц. катализатора: Т_{макс} формы II смещается в более высокотемпературную область, а энергия активации десорбции аммиака увеличивается с 88 до 98 кДж/моль. Кроме того, существенно увеличивается к.к.ц. для формы I – с 394 до 503 мкмоль/г и для формы II – с 197 до 219 мкмоль/г (таблица 5). Описанный характер изменения кислотных

свойств цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-Г можно объяснить следующим образом: в катализаторе наряду с активными центрами существуют неактивные и малоактивные центры. Катализаторы селективно поглощают УФ-излучение, и в зависимости от длины волны излучения концентрация слабых к.ц. изменяется. 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 силы (таблица 5). Также, возможно, что сильные к.ц., обусловленные кислотными ОН-группами находятся в различном энергетическом состоянии. В работе [1] было показано, что в цеолитах имеется несколько типов гидроксильных групп, образующих к.ц. различной силы. Под действием УФ-излучения происходит активация центров, находящихся в более низких энергетических состояниях, и их переход в более высоко-энергетические возбужденные состояния. Энергия активации десорбции аммиака для формы

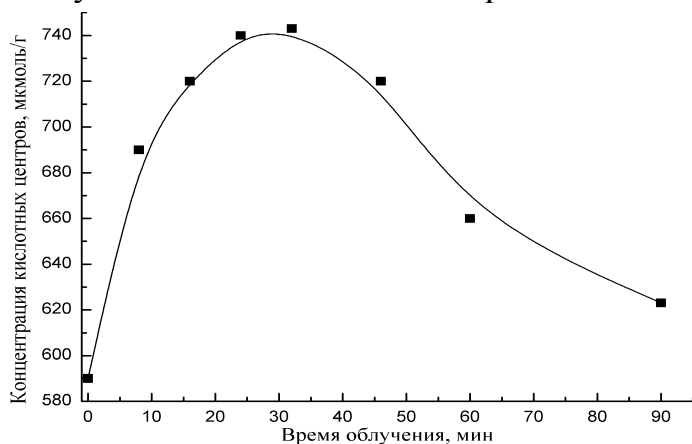
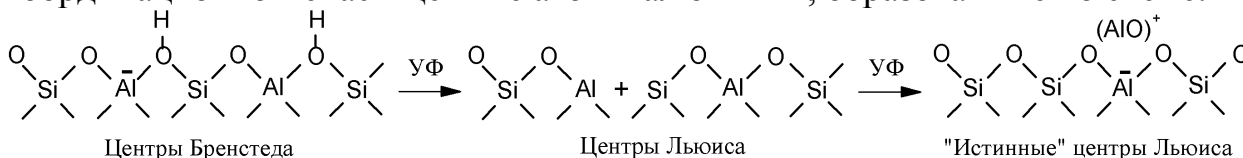


Рисунок 10 – Зависимость общей концентрации кислотных центров катализатора Н-ЦКЕ-Г от времени УФ-облучения ХеС1-эксилампой ($\lambda=308$ нм).

II возрастает с 88 до 96-98 кДж/моль. Под действием более длительного воздействия УФ-излучения в кристаллической решетке цеолита, как и под действием высокой температуры, происходит разрушение некоторых силанольных связей и гидроксильных групп менее стабильных сильных к.ц. с образованием различных более стабильных слабых к.ц.

На рисунке 10 показана зависимость общей к.к.ц. от времени облучения катализатора ХеС1-эксилампой ($\lambda = 308$ нм), из которой видно, что оптимальное время облучения составляет 25-35 мин, после чего общая к.к.ц. снижается. Вероятно, что в Н-форме ЦКЕ-Г слабые к.ц. 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 обработки и механо-химической активации перестраиваются в трехмерные кристаллические цеолитные структуры. Это приводит к увеличению степени кристалличности и образованию дополни-

тельных к.ц., что подтверждается данными ЭПР-спектроскопии, показывающими увеличение концентрации неспаренных электронов с $0,16 \cdot 10^{21}$ до $2,17 \cdot 10^{21}$ спин/см³ в Н-ЦКЕ-Г под действием УФ-излучения ХеС1-эксилампы ($\lambda = 308$ нм). Длина волны УФ-излучения оказывает значительное влияние кислотность цеолита, и, как следствие, на его каталитические свойства.

Влияние УФ-облучения на свойства ЦСК, модифицированных ГПС. Результаты каталитических исследований представлены в таблице 6, из которой видно, что облучение модифицированных ГПС ЦСК приводит к повышению их активности. При облучении катализатора 1 % ГПС Мо / 99 % НЦКЕ-Г содержание аренов в образующемся катализате в интервале температур 375-425 °С увеличивается с 2 до 13 % (таблицы 3, 6).

Таблица 6 – Превращение ПБФ газового конденсата на ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, после УФ-облучения ХеС1-эксилампой ($\lambda=308$ нм)

Катализатор	Тр, °С	Выход продуктов, мас. %								ОС (ИМ)
		г.ф.	ж.ф.	Состав жидкой фазы (ж.ф.)						
				Ар	Б	И-п	Н-п	П	О	
НЦКЕ-Г УФ	350	29,4	70,6	18,8	1,0	42,0	20,9	17,4	1,0	88,1
	375	42,9	57,1	26,5	2,1	40,2	18,6	13,3	1,5	92,1
	400	48,5	51,5	32,6	3,5	36,6	18,2	11,4	1,2	94,2
	425	60,0	40,4	39,0	5,2	34,2	15,6	10,0	1,3	97,8
1 % ГПС Мо/ 99% НЦКЕ-Г УФ	350	27,1	72,9	25,4	1,0	36,8	23,5	13,0	1,3	89,2
	375	37,7	62,3	31,4	1,7	35,1	21,2	10,8	1,5	92,4
	400	44,4	55,6	38,6	2,8	32,5	19,1	8,2	1,5	92,9
	425	50,7	49,3	45,3	4,0	28,3	18,5	6,7	1,2	95,4
3 % ГПС Мо/ 97% НЦКЕ-Г УФ	350	25,0	74,9	20,4	0,8	38,0	25,7	14,4	1,5	86,4
	375	33,8	66,1	27,6	1,4	36,7	22,6	11,6	1,5	90,8
	400	42,5	57,5	35,1	2,4	34,3	19,9	9,4	1,3	91,5
	425	46,7	53,2	40,1	3,1	31,8	18,7	8,1	1,3	92,9
1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г УФ	350	30,0	70,0	24,9	1,0	37,5	23,3	12,9	1,4	89,4
	375	38,3	61,7	32,8	2,0	35,0	21,8	9,1	1,2	92,9
	400	45,3	54,7	39,9	3,1	31,7	19,5	7,6	1,3	93,3
	425	51,6	48,4	46,1	4,2	27,8	19,5	5,5	1,1	95,3
3 % ГПС W/ 97% НЦКЕ-Г УФ	350	26,4	73,6	22,7	0,9	37,8	24,9	13,2	1,5	87,5
	375	36,9	63,1	31,1	3,0	32,1	19,7	9,1	1,1	93,0
	400	44,1	55,9	39,3	2,9	32,1	20,0	7,6	1,1	92,6
	425	51,1	48,9	43,9	3,9	28,6	18,8	7,2	1,5	95,0

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

Концентрация нафтеновых углеводородов в катализате в том же интервале температур падает на 4 % по сравнению с количествами, полученными на необлученном катализаторе. Так же в составе катализата снижается содержание н-парафиновых и изо-парафиновых углеводородов и составляет 36,7 и 13 % при 350 °С и 18,5 и 6,8 % при 425 °С, соответственно. Важно отметить, что в катализате уменьшается концентрация олефинов: для необлученного катализатора 1 % ГПС Мо / 99 % НЦКЕ-Г их содержание изменяется от 1,22 % при 350 °С до 2,47 % при 425 °С, а на облученном

катализаторе содержание олефинов в том же интервале температур изменяется от 1,33 до 1,61 %, соответственно.

На рисунке 11 представлены зависимости содержания аренов в катализаторах, образующихся на облученных цеолитных катализаторах, от температуры процесса. Среди модифицированных облученных катализаторов, как и в случае процесса без облучения, наименьшую активность проявляет катализатор 3 % ГПС Мо / 97 % НЦКЕ-Г. Выход катализата на данном образце максимальный и составляет 75 и 53 % при 350 и 425 °С, соответственно. Из данных рисунка 11 следует, что наибольшую активность проявляет катализатор 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г: концентрация аренов в жидком продукте максимальная и составляет 24,9 и 46,1 % при температурах 350 и 425 °С, соответственно (таблица 6). На катализаторе 1 % ГПС W / 99% НЦКЕ-Г УФ при температуре 375 °С с выходом 62 % образуется катализат с ОЧ по ИМ 92,9 пункта. Благодаря высокой активности катализаторов, облученных УФ, возможно

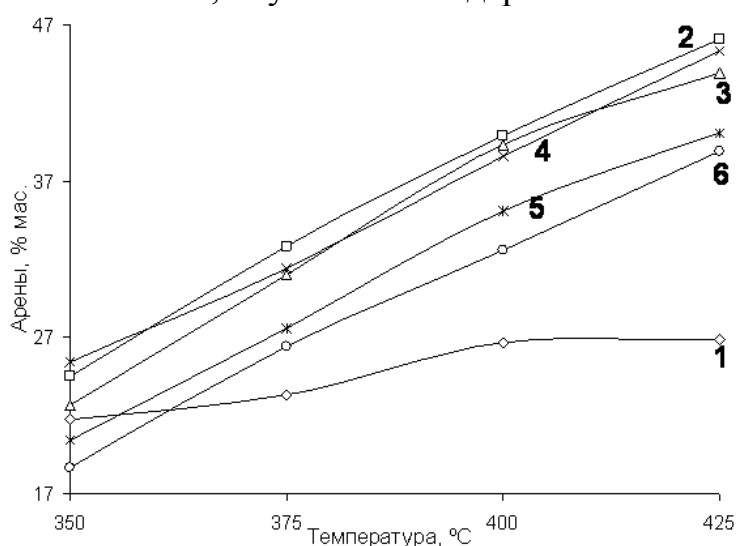


Рисунок 11 – Зависимость выхода аренов от температуры на облученных катализаторах: 1- НЦКЕ-Г, 2- 1 % ГПС W / 99% НЦКЕ-Г УФ, 3- 3 % ГПС W / 97% НЦКЕ-Г УФ, 4- 1 % ГПС Мо / 99% НЦКЕ-Г УФ, 5- 3 % ГПС Мо / 97% НЦКЕ-Г УФ, 6- НЦКЕ-Г УФ

снижение температуры процесса на 20-30 °С. Т.е. применение УФ облучения с длиной волны излучения 308 нм позволяет проводить процесс превращения ПБФ газового конденсата в ВОК моторных топлив при более низких энергетических затратах. Снижение температуры процесса и уменьшение концентрации олефинов в продуктах реакции, полученных на облученных катализаторах, свидетельствуют о возможности более стабильной работы катализатора.

Результаты ТПД аммиака для исследуемых катализаторов представлены в табл. 7, из которой видно, что после предварительной обработки катализаторов при помощи УФ-облучения общая к.к.ц. значительно возрастает. Наиболее заметно увеличение общей к.к.ц. для образцов 1 % ГПС Мо / 99 % НЦКЕ-Г и 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г (таблица 7). Для всех цеолитных катализаторов после УФ-облучения по сравнению с исходным цеолитом НЦКЕ-Г характерно смещение $T_{\text{макс}}$ формы II в более высокотемпературную область, а также увеличение энергии активации десорбции аммиака для обеих форм. При облучении катализатора 1 % ГПС W / 99 % НЦКЕ-Г ХеС1-эксилампой ($\lambda=308$ нм) по сравнению с катализатором без УФ-обработки наблюдается увеличение концентрации

слабых и сильных к.ц. с 545 и 172 мкмоль/г до 589 и 445 мкмоль/г (таблица 4 и 7), соответственно. У всех остальных катализаторов в большей степени происходит увеличение концентрации слабых к.ц.

Таблица 7 – Кислотные свойства ЦСК, модифицированных ГПС вольфрамо- и молибдено-висмутата кобальта, после УФ-облучения ($\lambda=308$ нм)

катализатор	T_{max}, 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	587
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

Кислотные характеристики катализаторов хорошо согласуются с их каталитической активностью. Образцы 1 % ГПС W/ 99 % НЦКЕ-Г и 1 % ГПС Mo / 99% НЦКЕ-Г, показавшие высокую каталитическую активность, имеют наибольшее количество к.ц., а катализатор 3 % ГПС Mo / 97% НЦКЕ-Г УФ, проявивший низкую активность, содержит наименьшее количество к.ц. Таким образом, применение УФ-облучения позволяет существенно увеличить к.к.ц. катализаторов, и, следовательно, значительно повысить их каталитическую активность. Например, у катализатора 1 % ГПС Mo / 99% НЦКЕ-Г после УФ-облучения ХеСl-эксилампой ($\lambda=308$ нм) происходит увеличение общей к.к.ц. на 63 %, а использование в качестве модификатора 1 % ГПС вольфрамо-висмутата кобальта и предварительная обработка УФ-облучением ХеСl-эксилампой в течение 25 мин позволяют увеличить общую к.к.ц. по сравнению с исходным цеолитом НЦКЕ-Г на 76 %. Результаты исследования поверхности катализаторов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Структурные характеристики ЦСК при $T=293$ К

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

Из данных таблицы 8 видно, что наибольшей адсорбционной емкостью ($V_{общ} = 0,167$ см³/г) и удельной поверхностью (463 м²/г) обладает катализатор 1 % ГПС W / 99% НЦКЕ-Г. Наименьшая адсорбционная емкость

и удельная поверхность у образца Н-ЦКЕ-Г, которые составляют 0,083 см³/г и 204 м²/г, соответственно. В результате облучения цеолита Н-ЦКЕ-Г происходит увеличение его адсорбционной емкости и удельной поверхности до 0,092 см³/г и 303 м²/г, соответственно. Однако при облучении ХеСl-эксилампой образцов 1 % ГПС Мо/ 99% НЦКЕ-Г и 1 % ГПС W/ 99% НЦКЕ-Г происходит уменьшение значений их удельной поверхности и адсорбционной емкости. Учитывая, что ГПС обладают большой удельной поверхностью, можно предположить, что в результате воздействия УФ-облучения на модифицированные катализаторы происходит разрушение структуры ГПС и образование новых более активных кислотных центров, о чем свидетельствует резкое увеличение к.к.ц. образцов (таблица 7). И, как следствие, происходит увеличение каталитической активности ЦСК, модифицированных ГПС, в процессе превращения ПБФ в ВОК моторных топлив.

Выводы

1. Изучены кислотные и каталитические свойства Н-ЦКЕ-Г, модифицированного нанопорошками W и Мо. Наибольшую активность в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции газового конденсата показывает катализатор 1 % W / 99 % Н-ЦКЕ-Г: при 425 °С 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 °С 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 ХеСl-эксилампой с $\lambda=308$ нм; оптимальное время облучения составляет 25-35 мин. В результате облучения концентрация слабых кислотных центров этого катализатора увеличивается в 1,3 раза. При 425 °С на данном катализаторе образуется катализат с ОЧ 97,8 пункта и содержанием аренов 39 % мас.
4. Изучено влияние УФ-облучения ХеСl-эксилампой с $\lambda=308$ 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 °С 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.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю заслуженному деятелю науки РФ, д.х.н. Ерофееву В.И. и сотрудникам лаборатории «Переработка легкого углеводородного сырья с применением нанотехнологий» Института природных ресурсов ТПУ Медведеву А.С. и Боженковой Г.С. за помощь в проведении исследований и ценные советы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. 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** и др. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 10. – С. 1668-1674.
2. Ерофеев В.И. Превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных нанопорошками металлов / В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, **И.С. Хомяков**, Е.В. Ерофеева // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 7. – С. 979-985.
3. Ерофеев В.И. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах / В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, **И.С. Хомяков** и др.. // Газовая промышленность. – 2013. – спецвыпуск № 692. – С. 26-30.
4. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев, В.И. Снегирев, **И.С. Хомяков** и др. // Газовая промышленность. – 2013. – № 699. – С. 90-94.
5. Ерофеев В.И. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 / В.И. Ерофеев, **И.С. Хомяков**, Л.А. Егорова // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48. – № 1. – С. 1-7.
6. Erofeev V.I. Refining Virgin Benzene Gas Condensate Into High-Octane Gasoline Through Zeolite-Containing Catalysts / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, **I.S. Khomyakov** et al. // Abstracts of international congress of catalysis, Munchen. – 2012. – <http://events.dechema.de/icc2012.html>.
7. Erofeev M.V. UV Activation and low temperature plasma influence on the acid and catalyst properties of zeolite containing catalysts during virgin benzene conversion into high-octane gasoline / M.V. Erofeev, A.S. Medvedev, **I.S. Khomyakov** et al. // Abstracts of international congress of catalysis. Munchen. – 2012. – <http://events.dechema.de/icc2012.html>.
8. Erofeev V.I. Processing High-Octane Gasoline from Gas Condensate On Zeolite-Containing Catalysts Base / V.I. Erofeev, **I.S. Khomyakov**, W. Reshetilowski, V.I. Snegirev // Proceeding of IFOST 2012. The 7th International Forum on Strategic Technology, Tomsk. – 2012. – V.1 – P. 179-181.

Список используемой литературы

1. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск.: Наука. – 1992. – 254 с.