

*На правах рукописи*



**ДАВЛЕТШИН АРТУР РАИСОВИЧ**

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ИЗОКОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПИЛЛАР-ГЛИНАХ**

Специальность 05.17.07 – «Химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Уфа – 2019



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

На сегодняшний день квалифицированная переработка легкого углеводородного сырья приобретает все большую актуальность. С одной стороны имеются многочисленные исследования в области катализа и химического превращения углеводородов  $C_1$ - $C_4$ , с другой – практически полное отсутствие промышленно реализованных объектов на предприятиях отрасли. За последнее десятилетие в России внедрено 5 установок получения метанола из природного газа и 2 установки жидкокислотного алкилирования изобутана бутиленами, причем, в основном, они построены по зарубежным технологиям и лицензиям.

Проблематика усугубляется еще и тем, что в переработку не вовлекаются до 15% попутного нефтяного и до 40% нефтезаводского газов, которые сжигаются на факелах или используются в виде топливного газа, в абсолютных цифрах это составляет порядка 7 и 4 млн. т/год соответственно.

Наряду с этим ужесточение требований и постоянное введение новых стандартов к моторным топливам формируют одну из главных задач для перерабатывающей отрасли – получение высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов. Для повышения октанового числа бензинов используют различные высокооктановые компоненты, при этом углеводороды изостроения занимают лидирующее место по показателям качества. Процесс алкилирования изобутана олефинами является наиболее перспективным, но имеет ограничение по составу реакционных компонентов, а также связан с применением таких опасных и токсичных жидких катализаторов, как серная или плавиковая кислоты.

Перспективными направлениями в развитии технологий переработки газовых потоков с получением компонентов современных топлив являются технические решения, направленные на получение углеводородов изостроения заданного состава из насыщенных углеводородов  $C_1$ - $C_4$  через стадию получения синтез-газа в процессе Фишера-Тропша путем прямого синтеза и путем переработки олефиновых углеводородов  $C_3$ - $C_4$  в процессе олигомеризации на высокоселективных гетерогенных катализаторах.

В настоящее время возрастает интерес к одним из самых доступных и мало применяемых материалов в промышленном катализе, по сравнению с микропористыми кристаллическими алюмосиликатами, аморфным слоисто-столбчатым глинам. Они обладают развитой поверхностью, наличием кислотности и представляют об-

ширную ресурсную базу для дизайна гетерогенных каталитических систем на их основе.

В этой связи разработка научно-технологических основ переработки углеводородов  $C_1$ - $C_4$  в изокомпоненты моторных топлив на модифицированных пиллар-глинах является научно актуальной и практически важной задачей.

### **Степень разработанности проблемы**

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали сведения об использовании последовательно всех стадий модифицирования монтмориллонита в химическом дизайне катализаторов синтеза Фишера-Тропша и процесса олигомеризации, а также реализованных на них технологиях получения углеводородов изостроения заданного состава из низкомолекулярного углеводородного сырья. Тема исследования мало изучена и в научной периодике практически не освещена.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 05.17.07 – «область науки и техники, предметом изучения которой являются фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологий переработки жидких, газообразных и твердых топлив, в том числе нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов, газа», а также области исследования – «Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья».

### **Цель и задачи исследования**

**Целью работы** является разработка технологических основ и химического дизайна мезопористых каталитических систем на основе пиллар-глин для процессов конверсии углеводородов  $C_1$ - $C_4$ , исследование закономерностей процессов Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $C_3$ - $C_4$  на этих каталитических системах, а также разработка технологий получения топливных углеводородов изостроения заданного состава на их основе.

Из цели работы вытекают основные **задачи** исследования:

1. Анализ основных направлений развития процессов газохимической переработки углеводородов  $C_1$ - $C_4$  в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации.
2. Синтез эффективных катализаторов процессов Фишера-Тропша и олигомеризации на основе природного монтмориллонита путем его модифицирования и подтверждение их каталитической активности.

3. Расчетное квантово-химическое исследование влияния размеров нанополостей, формируемых в процессе интеркалирования монтмориллонита в модельных силикатных структурах, на энергетику взаимодействия продуктов реакции со структурой катализатора.

4. Подбор эффективного метода регенерации разработанных катализаторов и изучение стабильности их работы в циклах реакция-регенерация в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации.

5. Прототипирование и исследование закономерностей процессов Фишера-Тропша и олигомеризации на разработанных катализаторах в пилотном масштабе (объем реактора ( $V_p$ )  $500 \text{ см}^3$ , пробег до 4000 часов).

6. Разработка технологических основ процессов Фишера-Тропша и олигомеризации  $C_3$ - $C_4$ , технологический расчет и экономическое обоснование этих процессов на разработанных катализаторах для их промышленной реализации.

### **Научная новизна**

1. Разработано комплексное направленное модифицирование каталитических структур на основе природного монтмориллонита для эффективной реализации процессов Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $C_3$ - $C_4$ , позволившее выявить три наиболее эффективные для этих процессов каталитические системы.

2. Для реализации синтеза Фишера-Тропша с получением топливных изоалканов предложена методология направленного модифицирования природного монтмориллонита последовательным применением кислотной обработки, интеркалированием поливалентными катионами циркония с последующим нанесением кобальта методом пропитки и промотирования рутением и цирконием прививкой их через органометаллсилосаны.

3. Для реализации процессов олигомеризации олефинов  $C_3$  и  $C_4$  с получением изоалкенов  $C_6$ - $C_{12}$  разработаны две методологии направленного модифицирования природного монтмориллонита: а – последовательным применением кислотной обработки, интеркалированием поливалентными катионами циркония и б – последовательным применением кислотной обработки, нанесением никеля и смешанных гетерополикислот 12 ряда структуры Кеггина методом пропитки.

4. Исследованы закономерности протекания целевых реакций в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации на разработанных катализаторах в зависимости от химического состава модифицированного природного монтмориллонита, способа его дизайна и технологических параметров процесса.

5. Впервые исследован процесс низкотемпературной регенерации катализаторов на основе модифицированных монтмориллонитов за счет удаления продуктов уплотнения селективным растворителем и сверхкритическим  $\text{CO}_2$ .

6. Методом молекулярной динамики впервые выполнено математическое моделирование и определено влияние размеров нанополостей, формируемых в процессе интеркалирования природного монтмориллонита, в модельных силикатных структурах, на энергетику взаимодействия продуктов реакции со структурой катализатора.

### **Теоретическая и практическая значимость**

**Теоретическая значимость** работы заключается в научном обосновании целенаправленного изменения структуры монтмориллонита с последующим модифицированием для улучшения каталитических и эксплуатационных свойств синтезированных на его основе катализаторов с увеличением их активности и стабильности в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации.

Установленные взаимосвязи между химическим составом и каталитическими свойствами модифицированных монтмориллонитов позволили сформировать требования, предъявляемые к составу и строению активных катализаторов на основе модифицированных пиллар-глин, и разработать эффективные катализаторы процессов Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ .

**Практическая значимость** работы заключается в следующем:

1. На основе результатов проведенных исследований разработаны эффективные технологии переработки углеводородов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  с получением изокомпонентов моторных топлив. Технологическими и экономическими расчетами подтверждена целесообразность использования технологий при переработке газовых потоков в компоненты автомобильных бензинов.

2. Предложенные научно-технические разработки в области переработки углеводородных газов (технологии и катализаторы) в компоненты моторных топлив рассмотрены на Заседании Совета Директоров ОАО «Татнефтехиминвестхолдинг» (протокол №04/17-18 от 21.07.2017) и рекомендованы к внедрению на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях Республики Татарстан.

3. Технические решения в области интенсификации процесса олигомеризации газов  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  с получением изоалкеновых углеводородов  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  рассмотрены на техническом совещании ГК ТИТАН и рекомендованы к внедрению на установке олигомеризации ОАО «Омский каучук».

4. Пилотные партии катализаторов на основе модифицированных пиллар-глин испытаны в Центре прототипирования АО «Института нефтехимпереработки» в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $C_3-C_4$  с получением топливных компонентов заданного состава. Результаты испытаний подтверждают данные, представленные в диссертационной работе. Предлагаемые технические решения по промышленной реализации технологий переработки легкого углеводородного сырья приняты за основу для разработки перспективных схем развития предприятий нефте- и газохимического профиля.

5. Разработанная методика модифицирования и испытания каталитических свойств мезопористых каталитических систем на основе монтмориллонита используется в УГНТУ при чтении курса лекций, проведении практических и лабораторных работ в цикле подготовки магистров по специальности 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии» (дисциплины «Катализ в газохимии» и «Химическая технология органических веществ на основе газового сырья»).

#### **Методология и методы исследования**

Методология, примененная в работе, заключалась в системном изучении свойств монтмориллонита, его модификации, исследовании и оптимизации химических превращений углеводородов с использованием полученных катализаторов, а также разработке технологических основ процессов для промышленного использования.

В работе использованы: комплекс модифицирования монтмориллонита, методы определения каталитических свойств катализаторов, стандартные методы анализа физико-химических и физико-механических свойств модифицированных монтмориллонитов и синтезированных на их основе катализаторов, методы дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) образцов дезактивированных и регенерированных катализаторов, а также квантово-химическое моделирование процессов на разработанных каталитических системах.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Эффективность использования комплекса модифицирования монтмориллонита для улучшения структуры и эксплуатационных свойств катализаторов с целью получения углеводородов заданного состава в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации.

2. Научное обоснование и доказательство корректности использованного в работе химического дизайна каталитических систем на основе природного монтморил-

лонита на структуру, физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства катализаторов.

3. Обоснование использованных при выполнении работы методов физико-химического анализа и корректности применяемых подходов в моделировании при определении свойств модифицированных монтмориллонитов, синтезированных катализаторов и показателей эффективности процессов Фишера-Тропша и олигомеризации  $C_3$ - $C_4$ .

4. Научное обоснование правомерности использования экстракции дезактивирующих отложений селективным растворителем и сверхкритическим  $CO_2$  в процессе регенерации каталитических систем с целью увеличения межрегенерационного пробега и срока службы катализаторов.

5. Перспективность использования основных результатов диссертации при синтезе каталитических систем, а также режимов проведения процессов Фишера-Тропша и олигомеризации с целью создания перспективных технологий переработки легкого углеводородного сырья в компоненты современных моторных топлив.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Результаты исследований докладывались на: Международных научно-практических конференциях «Нефтегазопереработка – 2010-2015гг.» (г. Уфа, 2010-2015); 2<sup>nd</sup> International conference «NANOSTRUCTURED MULTIFUNCTIONAL MATERIALS.NMM – 2010» (Romania, 2010); Научно-практической конференции «ИННОВАЦИИ РАН – 2010», (г. Казань, 2010); Azerbaijan-Russian Symposium with international participation «Catalysis for solving the problems of petrochemistry and oil refining», (Baku, Azerbaijan Republic, 2010); Всероссийской школе-семинаре «Физхимия-2010», (г. Москва, 2010); 5<sup>th</sup> International FEZA Conference «Innovations in Zeolites and Ordered Porous Solids», (Spain, 2011); International conference «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development», (Novosibirsk, 2011); Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», (г. Москва, 2011); International Conference «SynFuel-2012», (Munich, Germany, 2012); 7<sup>th</sup> International Symposium on Acid-Base Catalysis (Tokyo, Japan, 2013); 5<sup>th</sup> Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis, (Segovia, Spain, 2013); 7-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», (г. Звенигород, 2015); VIII-ой Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»



(г. Зеленоградск, 2015); II Scientific-Technological Symposium: Catalytic hydroprocessing in oil refining, (Belgrade, Serbia, 2016).

### **Публикации**

По результатам диссертации опубликовано 57 научных работ, в том числе 20 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из них 18 по специальности 05.17.07, из них 5 статей проиндексированы в базах данных Scopus и WoS, 1 статья в центральной печати, 1 монография и 33 публикаций в сборниках материалов и тезисов докладов на международных и российских конференциях, получены 1 патент РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Структура и объем диссертации**

Работа изложена на 317 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы из 314 наименований, 5 приложений, включая 75 таблиц и 148 рисунков.

### **Диссертационная работа выполнена при поддержке:**

Минобрнауки РФ: федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (государственный контракт № П1153 от 03.06.2010 г., № 14.В37.21.0303 от 27.07.2012 г.), аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2011 годы» – проект № 1.4.11; базовой и проектной части государственного задания (проект № 3.6151.2011 задание № 2013 / 241, проект № 2660, проект № 10.2699.2014/К задание № 2014/241, № 10.1448.2017/4.6).

Автор выражает признательность Шириязданову Ришату Рифкатовичу и Хамзину Юниру Азаматовичу за содействие в проведении экспериментов, Вакулину Ивану Валентиновичу и Халикову Денису Евгеньевичу за консультации при выполнении расчетных исследований, Хайрудинову Ильдару Рашидовичу и Зайнуллину Радику Анваровичу за помощь в обсуждении и интерпретации результатов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и сформулированы ее цель и задачи.

В **первой главе** в *первом и втором разделе* приводится обзор литературных данных, посвященный физико-химическим основам процессов Фишера-Тропша и олигомеризации углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>: термодинамике и механизмам, влиянию усло-

вий процессов и свойств сырья на эффективность процессов, подробно описаны используемые каталитические системы.

Рассмотрены промышленные установки синтеза Фишера-Тропша и тенденции развития процесса с учетом современных реалий, основные промышленно реализованные процессы направлены на получение синтетической нефти парафинового основания и включают блоки гидрокрекинга – гидроизомеризации на заключительных стадиях. Наиболее широкое распространение получили установки производства метанола. Каталитические системы содержат Fe, Co, Ni.

Для переработки нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$  наиболее широко используются процессы олигомеризации (димеризации), алкилирования, этерификации с получением топливных эфиров. Процессы олигомеризации в основном реализованы на предприятиях нефтехимического профиля с использованием каталитических систем на основе цеолитов и силикафосфатов.

Приведены результаты исследований зарубежных и отечественных ученых и последние разработки в изучаемой области. Отечественные исследования представлены школами ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ИНХС им. А.В. Топчиева, ИППУ СО РАН, ИК им. Г.К. Борескова, УГНТУ, отдельные вопросы подробно освещены в работах Лapidуса А.Л., Богдана В.И., Лавренова А.В., Хасина А.А., Рахимова М.Н.

Для процессов превращения низкомолекулярного углеводородного сырья исследователи особое внимание уделяют каталитическим системам на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов, в качестве модификаторов активным элементам Zr и Ru, а также сложным комплексным соединениям.

В *третьем* разделе приведены сведения о природе и свойствах пиллар-глин, подробно описаны структура, строение и физико-химические свойства слоистых силикатов монтмориллонитового состава. Проведен подробный анализ использования модифицированных монтмориллонитов как каталитических систем в различных процессах конверсии углеводородного сырья.

Во **второй** главе приведены характеристики сырья: пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, модельного сырья процесса Фишера-Тропша, монтмориллонита и реагентов, используемых при синтезе образцов катализатора и их регенерации, даны методики проведения экспериментов и анализа продуктов, описан комплекс модифицирования монтмориллонита для улучшения структуры и эксплуатационных свойств катализаторов с целью получения углеводородов заданного состава в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации, а также результаты исследования превращения углеводородов  $C_1$ - $C_4$  на разработанных каталитических системах.

Анализ содержания оксидов металлов в образцах осуществляли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Содержание никеля, кобальта, рутения и циркония определяли методом титрования. Для определения механической прочности (Р) и индекса прочности (К) гранул катализатора применяли прибор конструкции ВНИИНефтехима. Величины адсорбционного объема ( $V_A$ ) и удельной поверхности (S) рассчитывали из данных по адсорбционной емкости образцов катализаторов по толуолу ( $A_T$ ).

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) были получены дериватограммы образцов дезактивированного и регенерированного катализатора с использованием для регенерации сверхкритических флюидных сред, а также селективных растворителей. Анализ проводили на установке Thermoscan-2, предназначенной для определения температур и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины потери веса образцов в процессе нагрева.

Углеродородный состав полученных продуктов реакции определяли на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором и высокоэффективной капиллярной колонкой.

Каталитическую активность синтезированных образцов в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации исследовали на лабораторной установке (объем реакционной зоны  $V_p=10\text{см}^3$ ). Исследование закономерностей процессов проводили на пилотной установке (объем реакционной зоны  $V_p=500\text{см}^3$ ), исследования фазовых переходов и регенерации катализаторов проводили на установке исследования сверхкритических флюидов (объем реакционной зоны  $V_p = 500\text{см}^3$ ).

Теоретические и технологические расчеты проводились с использованием лицензионных программных продуктов Accelrys Material Studio, Aspen HYSYS и PRO II.

Таким образом, примененная экспериментальная база, комплекс исследовательских и расчетных методов обеспечили получение масштабной и достоверной информации по решаемым задачам.

Исходный монтмориллонит представляет собой слоистый минерал с расширяющейся структурой следующей упрощенной формулы  $m(\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2) * p(\text{Al,Fe})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 * n\text{H}_2\text{O}$ . Формула выражает химический состав слоя, приходящийся на элементарную ячейку, т.е. состав долевого строения, которую занимает площадь элементарной ячейки в плоскости «ab» и толщину одного пакета.

В качестве основы для дизайна каталитических систем использовалась глина Дашуковского месторождения со следующими характеристиками: суммарная емкость катионного обмена (мг-экв/100 г) – 95,1; pH – 8,5; эффективная удельная поверхность – 465 м<sup>2</sup>/г; дисперсность – 68,15-74,16 %; объем пор – 0,19 см<sup>3</sup>/г.

Монтмориллонит относится к столбчатым глинам, преимуществом которых является не только развитая поверхность с большим числом доступных центров, но и появление новых пор в процессе модифицирования. В монтмориллоните формируется молекулярно-ситовая двухмерная структура с порами, размер которых больше, чем у цеолитов, и приближается к размерам мезопор. Столбчатые глины содержат кислотные центры и Бренстеда (БКЦ), и Льюиса (ЛКЦ). На Zr-пилларированных монтмориллонитах превалируют БКЦ, а целевые реакции гидроизомеризации парафинов протекают именно с участием БКЦ.

На первом этапе исследований синтез катализаторов процесса Фишера-Тропша осуществлялся путем обработки исходного монтмориллонита серной кислотой (для отмывки исходного монтмориллонита от щелочных металлов и увеличения кислотности), а для интенсификации реакций крекинга и гидроизомеризации монтмориллонит интеркалировался поливалентным катионом  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  – (серия К1.1-К1.3(табл.1)).

Таблица 1 – Химический состав катализаторов первого этапа исследования

Шифр катализатора	Состав катализатора, % масс.	
	2	3
1	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Серия 1		
К1.1	15,8	8,8
К1.2	19,1	15,3
К1.3	25,4	12,1

Процесс Фишера-Тропша проводили в диапазоне температур от 150 до 300 °С, соотношении СО:Н<sub>2</sub> равном 1:2, давлении 2,0 МПа, объемной скорости 1000 ч<sup>-1</sup>.

Все протестированные катализаторы проявили максимальную активность при 210 °С. Испытания на катализаторе К1.1, содержащем 15,8 % масс. ZrO<sub>2</sub>, показали относительно невысокий выход углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> (максимум выхода C<sub>8</sub> составляет 10,5 % масс. при 210 °С) и высокие выходы C<sub>12</sub>-C<sub>16+</sub>: максимумы выхода C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> и C<sub>16+</sub> при 210 °С составляют 40,6 и 23,3 % масс. соответственно.

На катализаторе К1.2, содержащем 19,1 % масс. ZrO<sub>2</sub>, выход углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> выше (максимум выхода C<sub>8</sub> составляет 22,1 % масс. при 210 °С), выход продуктов

$C_{13+}$  сравнительно ниже: максимумы выхода  $C_{13}-C_{16}$  и  $C_{16+}$  при 210 °С составляют 35,8 и 9,3 % масс. соответственно. При добавлении большего количества  $ZrO_2$  (25,4 % масс.) на катализаторе К1.3 наблюдается увеличение выхода легких фракций. При температуре 210 °С выход  $C_1$  составляет 10,1 % масс.,  $C_2-C_4$  – 4,5 % масс. Выход  $C_8$  снижается до 15,4 % масс. Выход  $C_{13+}$  остается практически неизменным.

Предположительно, экстремальная зависимость выхода углеводородов от содержания  $ZrO_2$  объясняется недостаточностью содержания  $ZrO_2$  в катализаторе в количестве 15,8 % масс., и в продуктах, в основном, содержатся тяжелые фракции. При содержании 19,1 % масс.  $ZrO_2$  наблюдается максимальное содержание фракций  $C_5-C_{12}$ , т.к. усиливаются реакции расщепления и крекинга, а при увеличении содержания до 25,4 % масс. на катализаторе преимущественно протекают реакции расщепления с увеличением выхода легких углеводородов.

Влияние температуры и содержания  $ZrO_2$  на выход углеводородов изостроения  $C_5-C_8$  на катализаторах первой серии (рис. 1) показал, что наибольший выход наблюдался при температуре 150 °С на катализаторе К1.2 с содержанием  $ZrO_2$  – 19,1 % и составил 2,4 % масс.

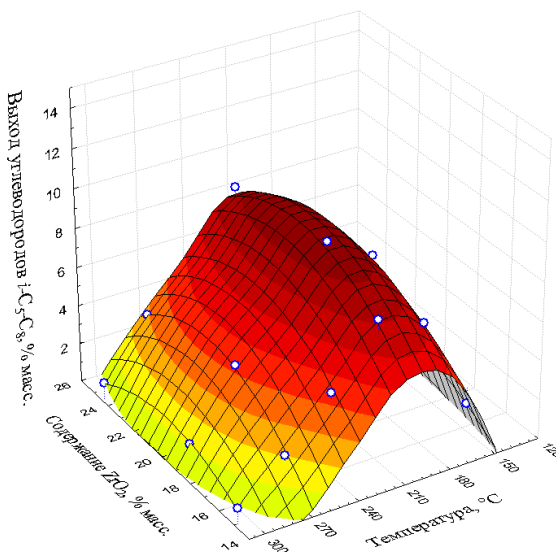


Рисунок 1 – Зависимость выхода углеводородов изостроения  $C_5-C_8$  от температуры процесса и состава катализатора

Увеличение содержания  $ZrO_2$  до 25,4 % масс. привело к снижению выхода изоалканов, предположительно, по причине увеличения вклада реакций гидрокрекинга. Увеличение температуры процесса до 180 °С привело к увеличению выхода углеводородов изостроения: на катализаторе К1.2 выход составил 7,7 % масс. При дальнейшем увеличении температуры процесса до 210 °С также наблюдалось увеличение выхода углеводородов изостроения. Максимальный выход на катализаторе К1.2 с со-

держанием  $ZrO_2$  – 19,1 % составил 9,1 % масс. Возможно, это связано с интенсификацией реакции гидроизомеризации при повышении температуры. Дальнейшее увеличение температуры до 240 °С привело к уменьшению выхода углеводородов изостроения. Так, на катализаторе К1.2 было получено 5,8 % масс. изо- $C_5-C_8$ . Вероятно, снижение выхода углеводородов изостроения при повышении температуры процесса выше 210 °С связано с интенсификацией реакции гидрокрекинга. При температуре процесса 270 °С выход углеводородов изостроения снизился. Так, на катализаторе К1.2 было получено 4,3 % масс. При температуре 300 °С выход углеводородов изостроения также уменьшился. На катализаторах К1.1 и К1.3 с содержанием  $ZrO_2$  – 15,8 и 25,4 % соответственно, углеводороды изостроения не образовывались, на катализаторе К1.2 их выход составил 1,0 % масс. Очевидно при температурах более 210 °С реакция гидрокрекинга является преобладающей, что не приводит к образованию целевых углеводородов.

Таким образом, оптимальная температура для образования углеводородов изостроения – 210 °С. Наиболее активным катализатором в образовании углеводородов изостроения оказался К1.2, содержащий 19,1 % масс.  $ZrO_2$ .

С целью увеличения молекулярной массы продуктов за счет реакции полимеризации на втором этапе исследований катализаторы получены пропиткой катализаторов первой серии раствором нитрата кобальта ( $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) в различных концентрациях. Нитрат кобальта был добавлен в состав катализаторов серии К1.1.1-К1.3.3 (табл. 2).

Среди исследованных катализаторов наибольший выход углеводородов  $C_5-C_{12}$  составил 61,61 % масс. (катализатор К1.2.2), при этом выход углеводородов изостроения  $C_5-C_8$  составил 41,9 % масс., а селективность в отношении их образования превысила 60 % масс. Максимальный выход углеводородов  $C_5-C_{12}$  достигается при 210 °С.

Зависимость выхода углеводородов от содержания кобальта носит экстремальный характер: максимум выхода углеводородов  $C_5-C_{12}$  достигается при содержании кобальта – 5,6 % масс. (61,61 % масс.). Вероятно, это связано с тем, что при увеличении концентрации кобальта выше определенных значений, на катализаторе в большей мере проходят реакции полимеризации, и увеличивается выход углеводородов  $C_{12+}$  с 33,2 до 41,9 % масс.

Таблица 2 – Химический состав катализаторов второго этапа исследования

Шифр катализатора	Состав катализатора, % масс.		
	2	3	4
1	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CoO
Серия 2			
K1.1.1	15,8	8,8	1,2
K1.1.2			5,6
K1.1.3			9,4
K1.2.1	19,1	15,3	1,2
K1.2.2			5,6
K1.2.3			9,4
K1.3.1	25,4	12,1	1,2
K1.3.2			5,6
K1.3.3			9,4

Выход углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, предположительно, определяется наличием Бренstedовских кислотных центров, образованных на Zr-пилларированных монтмориллонитах, на которых протекают реакции гидроизомеризации. Зависимость выхода углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> от содержания ZrO<sub>2</sub> носит экстремальный характер: при степени интеркалирования от 15,8 % масс. до 25,4 % масс. максимум достигается при 19,1 % масс. – 38,3 % масс., далее происходит снижение выхода. Увеличение концентрации циркония негативно сказывается на выходе углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, предположительно, по причине интенсификации процесса спилловера водорода при повышении концентрации циркония на катализаторе, приводящей к усилению реакций крекинга – диспропорционирования продуктов уплотнения.

Далее было изучено влияние температуры на выход углеводородов изостроения C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>.

Выход углеводородов изостроения (рис. 23) на катализаторах второй серии, полученных пропиткой нитратом кобальта катализаторов первой серии, увеличился. При повышении температуры до 210 °C на всех катализаторах увеличивается выход изоалканов. Так, при температуре 210 °C на катализаторе K1.2.1 (пропитанном 1,2 % масс. нитрата кобальта) выход изоалканов составил 33,2 % масс., на катализаторе K1.2.2 (пропитанном 5,6 % масс. нитрата кобальта) – 41,9 % масс., на катализаторе K1.2.3 (пропитанном 9,4 % масс. нитрата кобальта) – 28,8 % масс. На непромотированном кобальтом катализаторе K1.2 выход углеводородов изостроения составил 9,1 % масс.

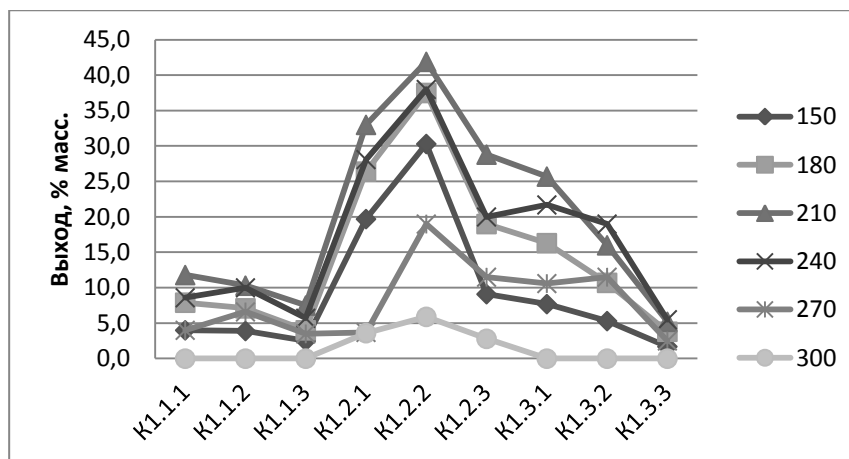


Рисунок 2 – Зависимость выхода углеводородов изостроения  $C_5-C_8$

При дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение выхода изоалканов на всей серии катализаторов.

Таким образом, наиболее активными катализаторами в образовании углеводородов из CO и  $H_2$  и селективными в образовании углеводородов  $i-C_5-C_8$  являются катализаторы K1.2.1, K1.2.2, K1.2.3.

С целью усиления целевых реакций катализаторы третьей серии получены промотированием катализаторов второй серии органометаллсилоксаном – рутенийцирконофенилсилоксаном в различных концентрациях. Рутенийцирконофенилсилоксан играет роль как катализатора синтеза Фишера-Тропша за счет рутения, так и катализатора изомеризации за счет циркония (катализаторы K1.2.1.1- K1.2.3.3) (табл. 3).

Таблица 3 – Химический состав катализаторов третьего этапа исследования

Шифр катализатора	Состав катализатора, % масс.			
	2	3	4	5
1	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CoO	ZrRu-R
Серия 3				
K1.2.1.1	19,1	15,3	1,2	0,25
K1.2.1.2				0,60
K1.2.1.3				1,00
K1.2.2.1			5,6	0,25
K1.2.2.2				0,60
K1.2.2.3				1,00
K1.2.3.1			9,4	0,25
K1.2.3.2				0,60
K1.2.3.3				1,00

Исследования показали, что на всех катализаторах третьей серии с повышением температуры растет выход легких углеводородов  $C_1$ ,  $C_2-C_4$ ,  $C_5-C_7$ . Выход углеводородов  $C_8$ ,  $C_9-C_{12}$  проходит через максимум при температуре 210 °C, суммарный выход



изоалканов, суммы изо- + н-парафинов также проходят через максимум при температуре 210 °С. Выход углеводородов  $C_{12}-C_{16}$ ,  $C_{16+}$  падает с увеличением температуры.

На рисунках 3-4 приведены зависимости выхода углеводородов от температуры на примере катализатора К1.2.2.2, промотированного органометаллсилоксаном в количестве 0,6 % масс.

По сравнению с катализатором второй серии К1.2.2, не содержащим органометаллсилоксан, выход фракций  $C_1-C_{12}$  увеличился, а выход углеводородов  $C_{12+}$ , наоборот, уменьшился. Уменьшение выхода углеводородов  $C_{12+}$  связано, по-видимому, с усилением проходящих на катализаторе реакций гидрокрекинга. Так, выход  $C_1$  вырос на 0,97 % масс.,  $C_2-C_4$  – на 0,59 % масс.,  $C_5-C_7$  – на 5,8 % масс.,  $C_8$  – на 11,27 % масс.,  $C_9-C_{12}$  – на 0,95 % масс., выход  $C_{12}-C_{16}$  снизился на 17,36 % масс.,  $C_{16+}$  – на 2,22 % масс. соответственно.

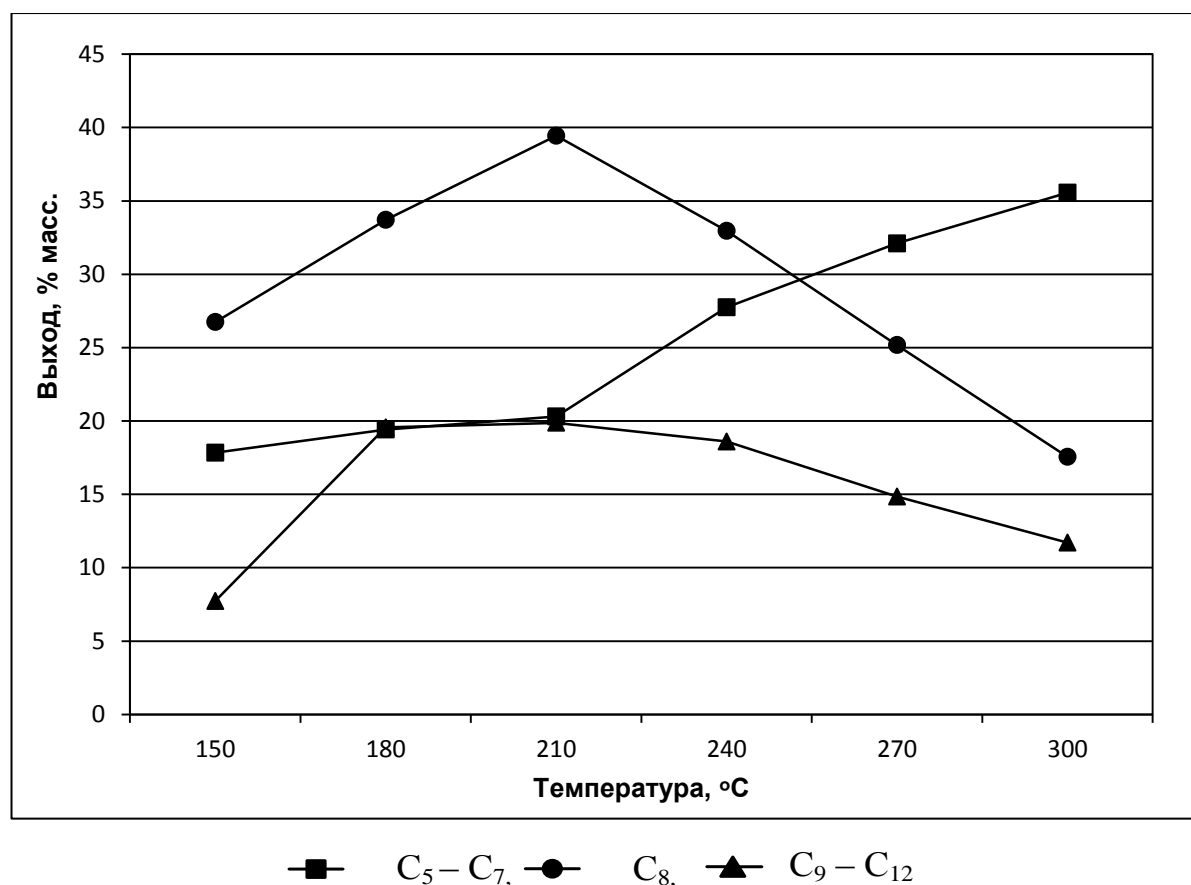
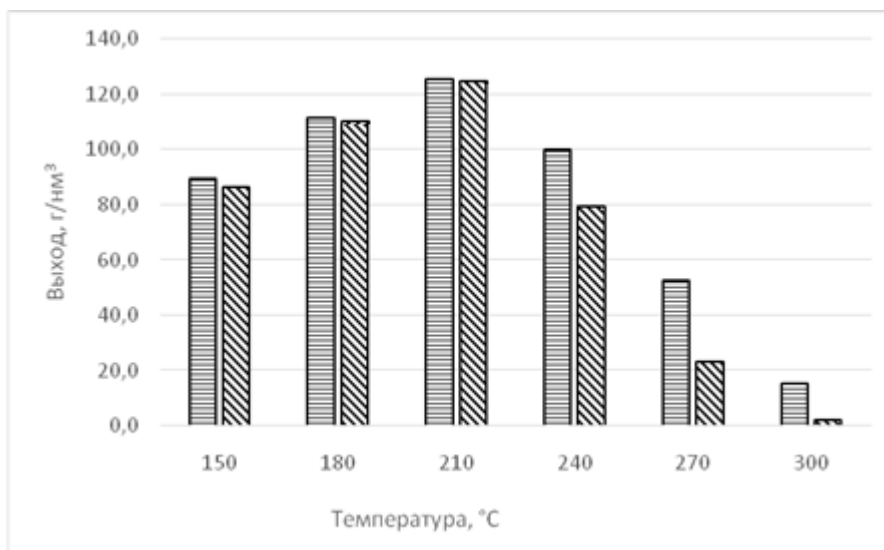


Рисунок 3 – Зависимость выхода фракций  $C_5-C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9-C_{12}$  от температуры на катализаторе К1.2.2.2



■ Изо + н-парафины, ▨ Изо-парафины

Рисунок 4 – Зависимость выхода суммы изо + н-парафинов и изоалканов на катализаторе K1.2.2.2 от температуры

Зависимости выхода углеводородов от содержания промотирующего агента – органометаллсилоксана приведены на рисунке 5.

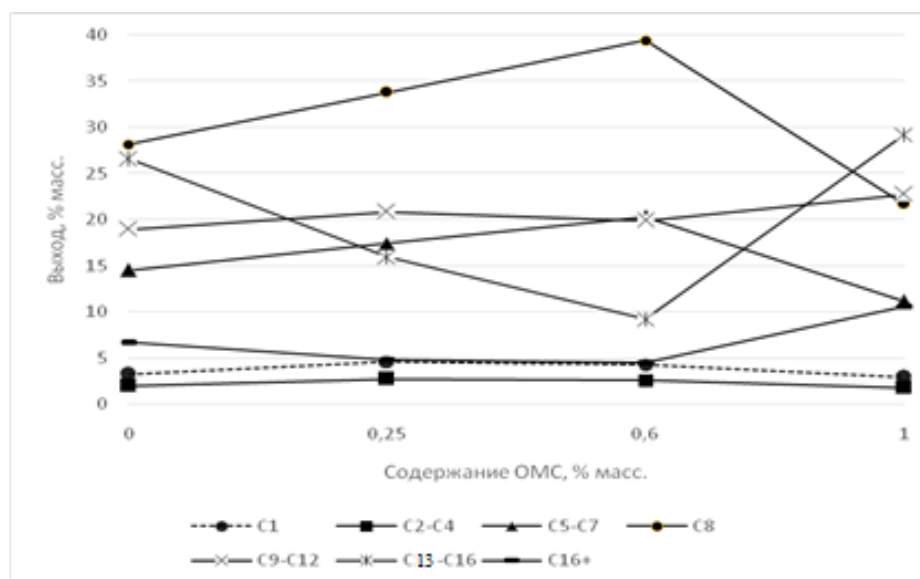


Рисунок 5 – Зависимость выхода фракций C<sub>1</sub>-C<sub>16+</sub> от содержания промотирующего агента

При содержании органометаллсилоксана в количестве 0,6 % масс. (рис. 5) наблюдается максимальный выход фракций C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>. Выход легких углеводородов C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> остается низким во всем интервале концентраций органометаллсилоксана. Выход C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub> и C<sub>16+</sub> проходит через минимум при содержании органометаллсилоксана 0,6 % масс., затем возрастает. Предположительно, это связано с тем, что добавление органометаллсилоксана в количестве 1,0 % масс. приводит к переходу наноразмерных частиц в кластерные образования. Такой катализатор работает как класси-

ческий катализатор синтеза Фишера-Тропша, на котором получают длинноцепные углеводороды нормального строения.

Таким образом, максимальную эффективность для синтеза изоалканов из CO и H<sub>2</sub> показал катализатор К1.2.2.2, содержащий 19,1 % масс. ZrO<sub>2</sub>, пропитанный 5,6 % масс. нитрата кобальта, и содержащий 0,6 % масс. рутенийцирконофенилсилоксана, который и применялся в дальнейших исследованиях.

В качестве каталитических систем для проведения процесса олигомеризации ППФ и ББФ были синтезированы образцы суперкислотных катализаторов на основе кислотно-активированного монтмориллонита, различающиеся активным компонентом, что обеспечивает им разные кислотные характеристики и, следовательно, показатели каталитической активности в олигомеризации олефинов нефтезаводских газов.

По способу получения носителя кислотной активацией образец ММ<sub>КА</sub> получен обработкой концентрированной серной кислотой с получением силикатного носителя.

Общая схема получения суперкислотных катализаторов олигомеризации олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> представлена ниже (рис. 6).

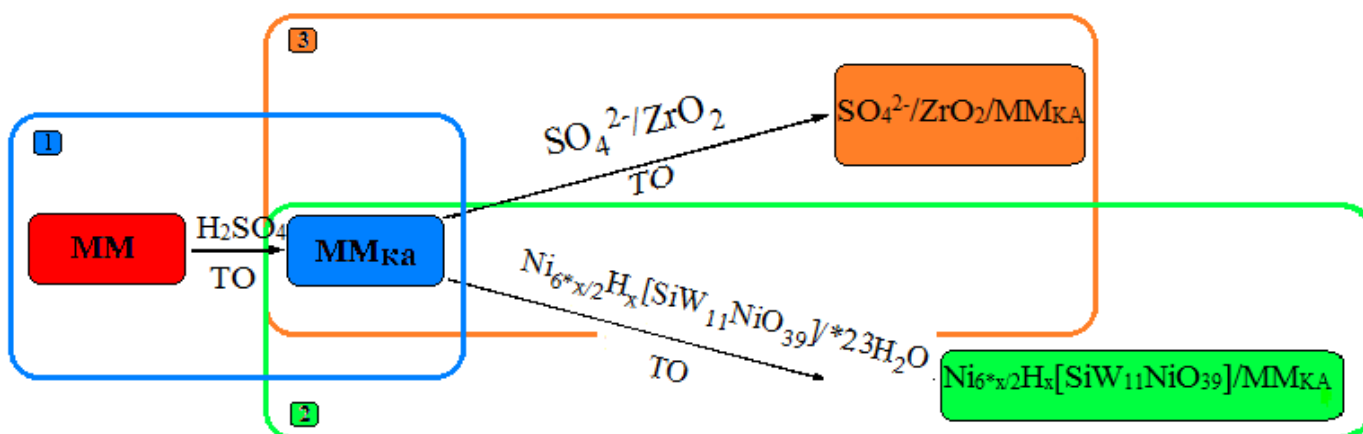


Рисунок 6 – Общая схема получения суперкислотных катализаторов олигомеризации олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>

По природе активного компонента образцы сгруппированы в 2 серии:

- Серия №1 – образцы с нанесенными смешанными гетерополикислотами (ГПК) 12 ряда структуры Кеггина. Выбор обусловлен особенностью структуры, благодаря которой представляют собой суперкислоту (более кислотны чем структуры Доусона), и является одной из наиболее эффективных в катализе реакций скелетной изомеризации.

- Серия № 2 – образцы с нанесенным анион-модифицированным оксидом металла. В нашем исследовании использован сульфатированный оксид циркония, по-

сколькx оксид имеет центры, по силе находящиеся в ряду с цеолитами HY и HZSM-5, которые являются суперкислотами.

Физико-химические и физико-механические характеристики образцов носителей на основе кислотно-активированного монтмориллонита и образцов катализаторов приведены соответственно в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Физико-химические и физико-механические характеристики образцов носителей на основе кислотно-активированного монтмориллонита

Носитель	Адсорбционные характеристики		Физико-механические характеристики			
	$V_{п}^1$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_{уд}^2$ , м <sup>2</sup> /Г	$d^3$ , мм	$K_{мин}^4$ , кг/мм	$K_{сред}$ , кг/мм	$K_{макс}$ , кг/мм
ММ <sub>КА</sub>	0,36	290	3,3	1,4	1,48	1,5

*Примечание:* 1 – удельный объем пор; 2 – удельная площадь поверхности; 3 – средний диаметр гранул катализатора; 4 – индекс прочности

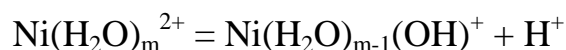
Таблица 5 – Физико-химические характеристики катализаторов

№	Катализатор	№ серии	Химический состав, % масс.		
			Ni	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	К-1/1	1	0,7	-	-
2	К-1/2		2,5	-	-
3	К-1/3		4,0	-	-
4	К-2/1	2	-	15,8	8,8
5	К-2/2		-	19,1	15,3
6	К-2/3		-	25,4	12,1

Для катализаторов кислотность характеризуется ГПК, которые являются сильными многоосновными кислотами (значительно превосходящими по силе обычные минеральные кислоты) и могут содержать или образовывать как ЛКЦ, так и БКЦ.

Образование кислотных центров происходит по двум механизмам:

- диссоциацией координационно связанной воды:



- выделением протонов при частичном гидролизе во время приготовления.

Таким образом, природу, силу и количество кислотных центров ГПК можно целенаправленно регулировать, изменяя химический состав гетерополианиона, размеры гидратной оболочки и концентрацию ГПК на носителе.

Исследование каталитической активности в зависимости от изменения температуры образцов К-1/1–К-1/3 в реакции олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (ББФ) в интервале температур 130-210 °С представлено на рисунках 7-9.

Конверсия достигает своего максимума при температурах порядка 170 °С. Однако дальнейшее повышение температуры также сказывается отрицательно на степень конверсии. Степень конверсии снижается с 69,7 до 25,7 % при 170 и 210 °С соответственно.

Увеличение концентрации активного компонента в данной серии образцов влияет на степени конверсии бутиленов, так, при повышении содержания никеля с 0,7 до 4,0 % масс. конверсия увеличивается с 17,4 до 69,7 % соответственно.

С селективностью образования изоалкенов  $C_8$  (рис. 7) наблюдается иная картина: с повышением содержания активного компонента происходит ее снижение, а селективность по изоалкенам  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_9$  и  $C_{10+}$  возрастает предположительно в результате усиления кислотных функций: реакций диспропорционирования и крекинга.

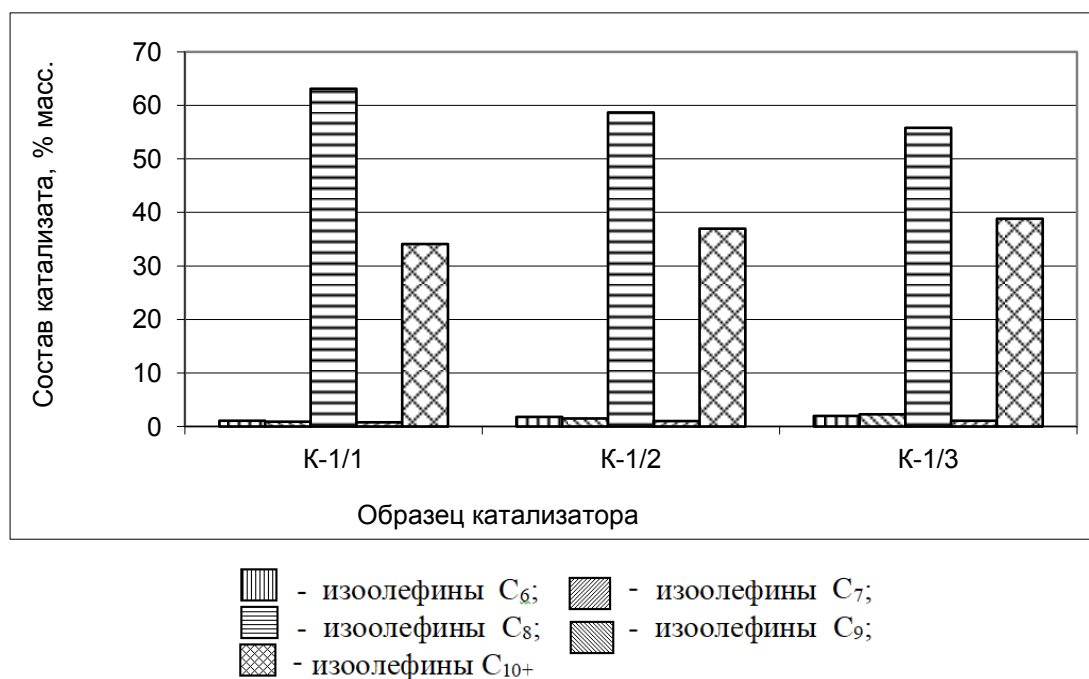


Рисунок 7 – Зависимость углеводородного состава катализата от состава образцов катализатора (температура 170 °С)

По-другому протекает процесс на образцах катализаторов второй серии с содержанием  $ZrO_2$  от 15,8 до 25,4 % масс. соответственно: максимум конверсии приходится на область температуры 110 °С и составляет 68,1 %, снижается до значения 11,6 % при температуре 190 °С (на образце с содержанием  $ZrO_2$  – 25,4 % масс.) (рис. 8).

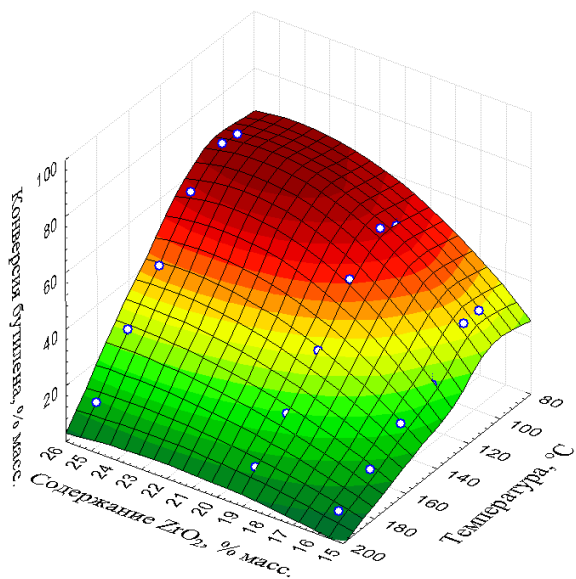


Рисунок 8 – Зависимость конверсии бутиленов в изоалкены от температуры процесса на образцах катализатора К-2/1–К-2/3

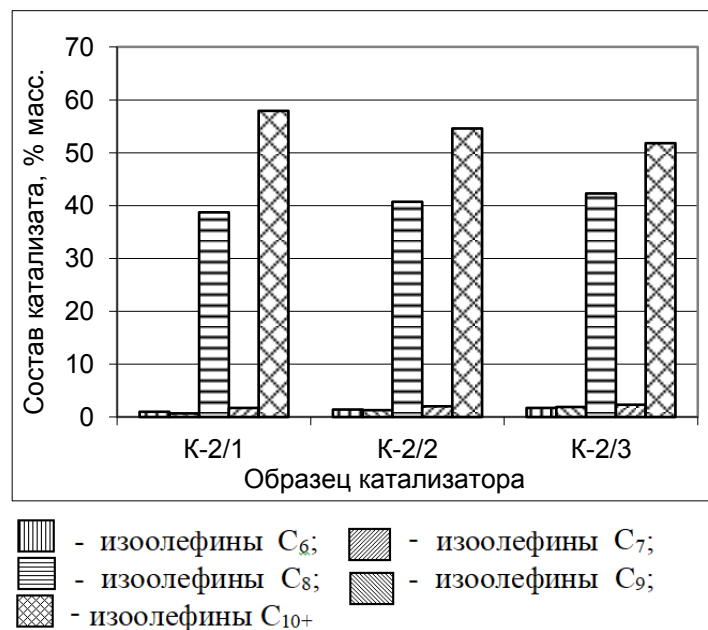


Рисунок 9 – Зависимость углеводородного состава катализатора от химического состава образцов катализатора (температура 110 °С)

Увеличение концентрации активного компонента положительно сказывается на степени конверсии: повышение содержания  $ZrO_2$  с 15,8 до 25,4 % масс. увеличивает превращение бутиленов почти в два раза с 35,7 % до 68,1 %.

Селективность по димерам бутиленов повышается в ряду образцов К-2/1 → К-2/3 и достигает значения с 38,7 до 42,3 % масс. соответственно. Выход изоалкенов  $C_6$ ,  $C_7$  и  $C_9$  возрастает в ряду образцов К-2/1 → К-2/3, а изоалкенов  $C_{10+}$  снижается с 57,9 до 51,8 % масс. (рис. 9).

Результаты дальнейших исследований влияния изменения давления в диапазоне давлений 2,0–8,0 МПа и содержания никеля (для серии К-1) и  $ZrO_2$  (для серии К-2) на выход углеводородов  $C_6$ – $C_{10+}$  в процессе олигомеризации ББФ показало, что повышение давления оказывает сильное влияние на равновесную степень превращения.

При повышении давления с 2,0 до 8,0 МПа и содержания никеля в количестве 0,7 % масс. выход углеводородов  $C_6$ – $C_{10+}$  увеличивается с 3,7 до 17,4 % масс. (рис.10). Увеличение содержание никеля от 0,7 до 4,0 % масс. при максимальном давлении (8,0 МПа) приводит к увеличению выхода с 17,4 до 69,7 % масс.

На образцах серии К-2 (рис. 11) увеличение давления при содержании  $ZrO_2$  в образце, равном 25,4 % масс., приводит к увеличению выхода углеводородов  $C_6$ – $C_{10+}$

с 17,7 до 68,1 %. Увеличение содержания  $ZrO_2$  от 15,8 до 25,4 % масс. при максимальном давлении (8,0 МПа) увеличивает выход  $C_6-C_{10+}$  с 35,7 до 68,1 % масс.

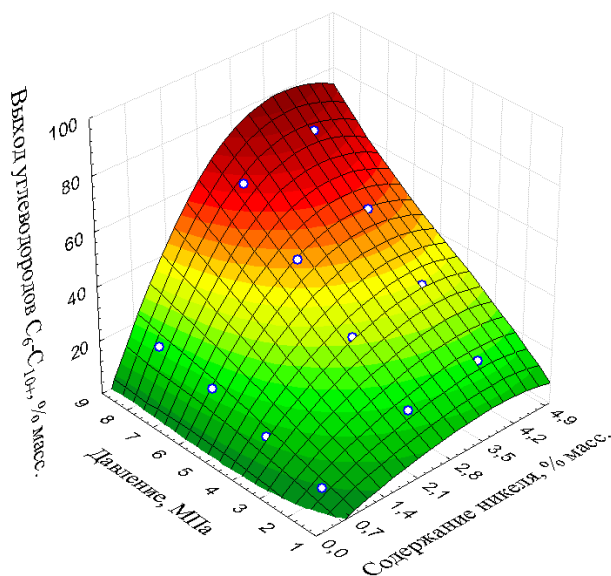


Рисунок 10 – Влияние содержания никеля в катализаторах серии К-1 и давления в процессе олигомеризации ББФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

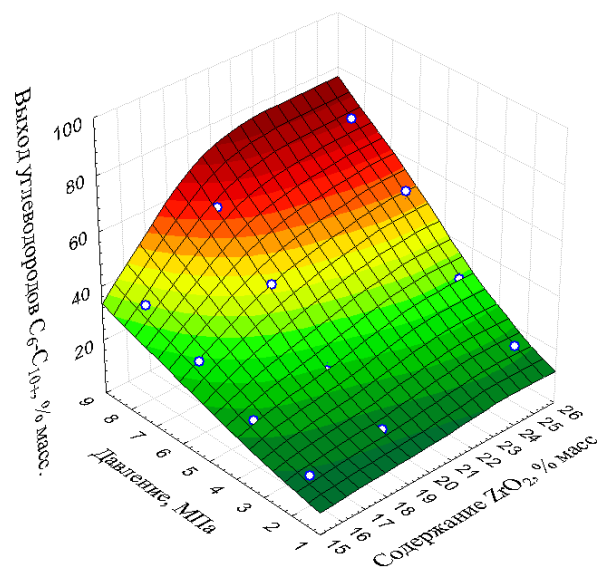


Рисунок 11 – Влияние содержания  $ZrO_2$  в катализаторах серии К-2 и давления в процессе олигомеризации ББФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

Исследование влияния изменения объемной скорости подачи сырья и содержания никеля (для серии К-1) (рис. 12) и  $ZrO_2$  (для серии К-2) (рис. 13) в реакции олигомеризации ББФ в диапазоне от 1 до 3  $ч^{-1}$  показало, что оптимальной скоростью подачи сырья для образцов всех двух серий является – 2  $ч^{-1}$ , так, при содержании максимального количества никеля 4 % масс. и значении объемной скорости подачи – 2  $ч^{-1}$ , выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$  достигает значения 69,7 % масс.

Снижение объемной скорости сырья до 1  $ч^{-1}$  не приводит к полному превращению бутиленов, и выход продуктов составляет 59,1 %, однако, уже повышение значения до 3  $ч^{-1}$  приводит к отрицательному результату – степень конверсии снижается более чем на 10 % до 52,3 % масс., что, скорее всего, связано с блокировкой активных центров катализатора продуктами уплотнения. Максимальный выхода углеводородов  $C_6-C_{10+}$  – 69,7 % достигается на образце с содержанием никеля 4 % масс. и при значении объемной скорости сырья 2  $ч^{-1}$ .

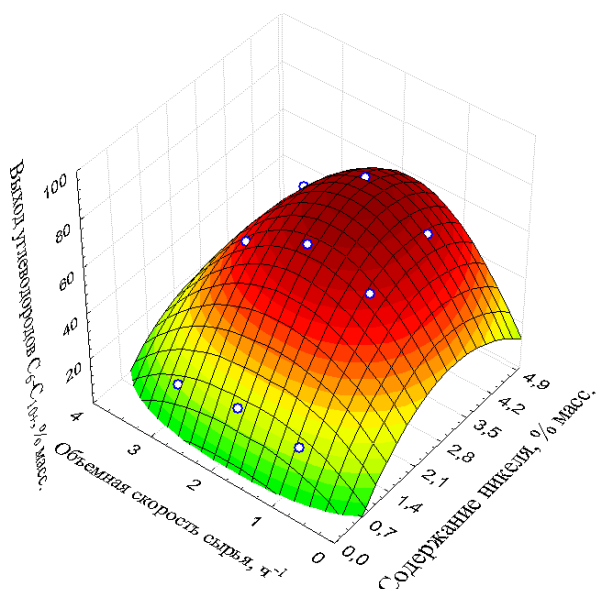


Рисунок 12 – Влияние содержания никеля в катализаторах серии К-1 и объемной скорости в процессе олигомеризации ББФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

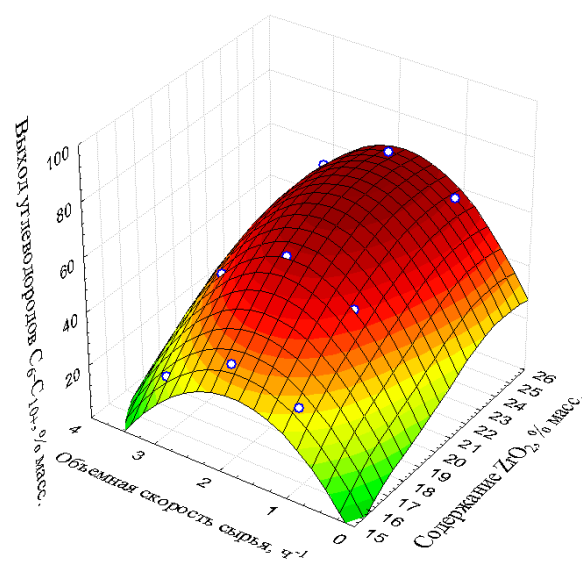


Рисунок 13 – Влияние содержания  $ZrO_2$  в катализаторах серии К-2 и объемной скорости в процессе олигомеризации ББФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

Подобная картина наблюдается и на образцах серии К-2 (рис. 13): максимальный выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$  – 68,1 % на образце с содержанием  $ZrO_2$  – 25,4 % масс. достигается при 2 ч<sup>-1</sup>.

На следующем этапе проведены исследования каталитической активности образцов К-1/1–К-2/3 в реакции олигомеризации пропан-пропиленовой фракции (ППФ).

В интервале температур 110-210 °С конверсия пропилена в изоалкены на образцах катализатора К-1/1–К-1/3, приготовленных из формованного кислотного активированного монтмориллонита с нанесенным на него комплексом смешанных гетерополикислот 12-ряда структуры Кеггина, достигает максимума при температуре 170 °С, как и при использовании в качестве сырья – бутиленов; дальнейшее повышение температуры также приводит к снижению конверсии. Степень конверсии снижается с 70,4 до 46,8 % масс. при 170 и 210 °С соответственно.

Увеличение концентрации активного компонента в данной серии образцов также влияет на степень конверсии бутиленов, так, при повышении содержания никеля с 0,7 до 4,0 % масс. конверсия увеличивается с 19,5 до 70,4 % масс. соответственно.

Основным продуктом реакции также являются изоалкены  $C_9$  (рис. 14), содержание которых возрастает с 52,3 до 56,9 % масс., повышается содержание димеров пропилена, а количество продуктов уплотнения наоборот снижается с 25,1 до 19,2 % масс. для образцов К-1/1 и К-1/3 соответственно.



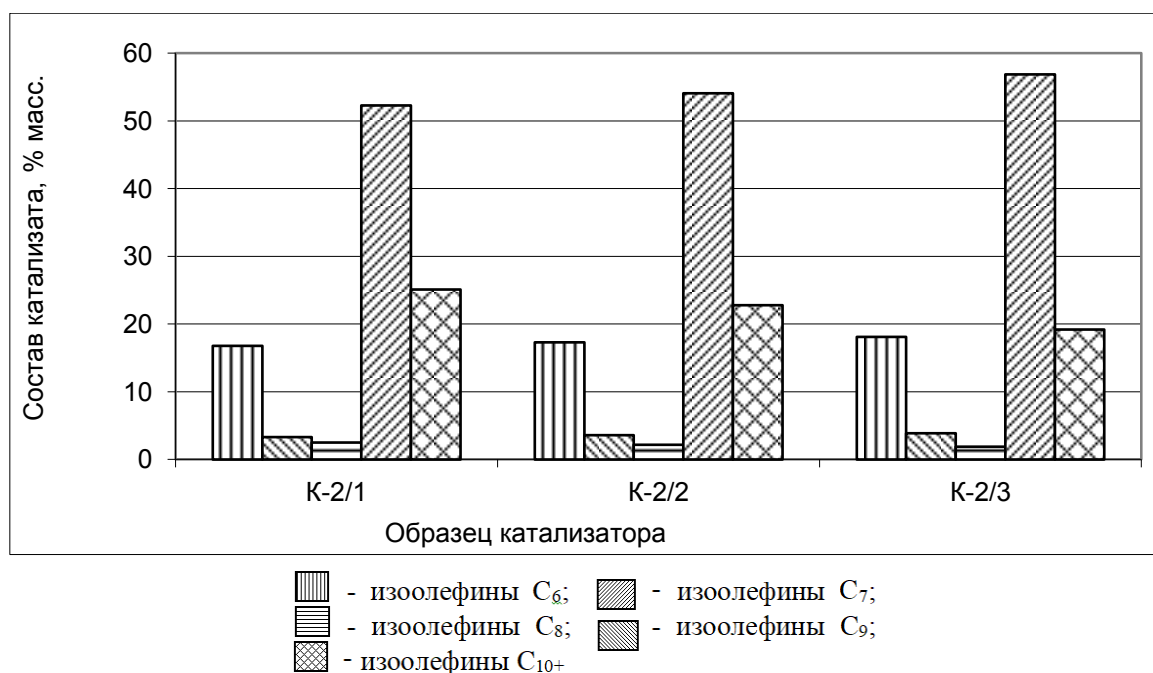


Рисунок 14 – Зависимость углеводородного состава катализата от химического состава образцов катализатора (температуры 170 °С)

На образцах катализатора второй серии наблюдается та же закономерность, что при олигомеризации ББФ, а именно максимальная степень конверсии наблюдается в области температуры 110 °С и составляет 52,3 % масс. и снижается до значения 16,2 % масс. при температуре 190 °С (на образце с содержанием  $ZrO_2$  – 25,4 % масс.) (рис. 15).

Увеличение концентрации активного компонента также сказывается положительно на степени конверсии – увеличивает степень конверсии пропиленов с 47,2 % до 52,3 % масс. для образцов с содержанием  $ZrO_2$  от 15,8 до 25,4 % масс. соответственно. Селективность по димерам и тримерам пропилена повышается в ряду образцов K-2/1 → K-2/3 и достигает значения с 16,6 до 17,7 % масс. и с 51,9 до 56,1 % масс. соответственно. Выход изоалкенов  $C_{10+}$  снижается, что связано с усилением кислотных свойств катализаторов (рис. 16).

Результаты тестирования образцов в реакции олигомеризации ППФ в диапазоне давлений 2,0-6,0 МПа показали, что повышение давления (рис. 17) увеличивает степень конверсии. Так, при увеличении давления с 2,0 до 6,0 МПа и содержании никеля 4,0 % масс. выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$  изменяется с 14,7 % до 70,4 % масс.

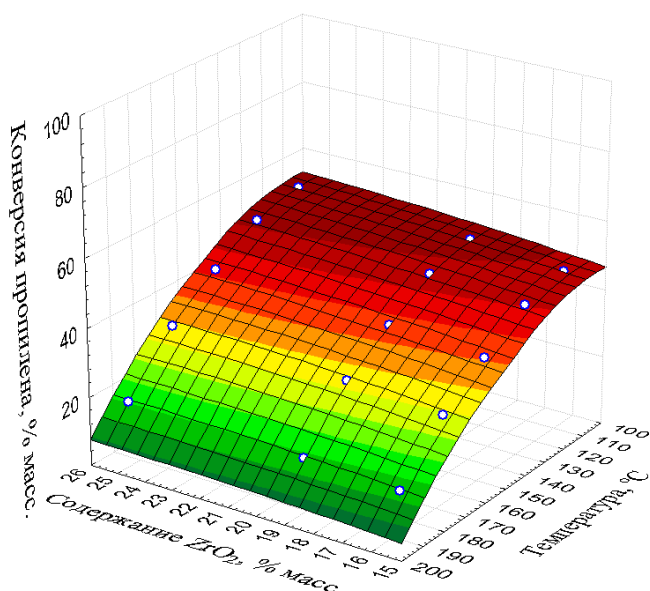


Рисунок 15 – Зависимость конверсии пропиленов в изоалкены от температуры процесса на образцах катализатора К-2/1–К-2/3

На образцах серии К-2 (рис. 18) наблюдается аналогичная зависимость: в процессе увеличения давления с 2,0 до 6,0 МПа и содержания  $ZrO_2$  в образце катализатора, равном 15,8 % масс., выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$  увеличивается с 9,7 до 47,2 % масс. Максимальный выход – 52,3 % масс. достигается при давлении 6,0 МПа и содержании  $ZrO_2$  равным 25,4 % масс.

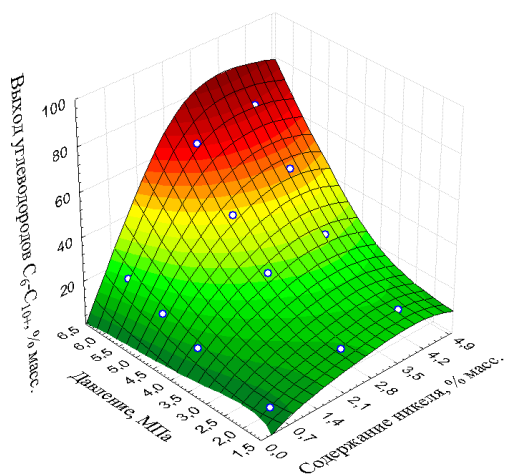


Рисунок 17 – Влияние содержание никеля в катализаторах серии К-1 и давления в процессе олигомеризации ППФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

Исследование влияния объемной скорости подачи сырья в реакции олигомеризации ББФ с изменением от 1 до 3 ч<sup>-1</sup> показало, что оптимальной скоростью подачи сырья для образцов всех серий при олигомеризации ППФ также является 2 ч<sup>-1</sup>. Так,

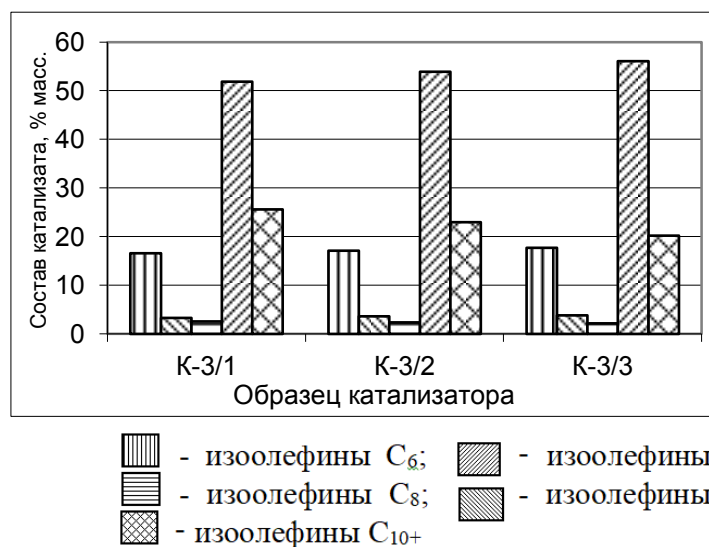


Рисунок 16 – Зависимость углеводородно-го состава катализата от химического состава образцов катализатора (температура 110 °C)

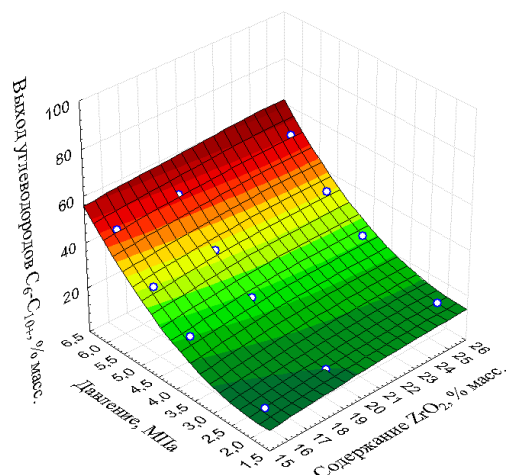


Рисунок 18 – Влияние содержание  $ZrO_2$  в катализаторах серии К-2 и давления в процессе олигомеризации ППФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

на образце К-1/3 (рис. 19) выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$  составляет 70,4 % масс. При снижении объемной скорости сырья до  $1 \text{ ч}^{-1}$  выход  $C_6-C_{10+}$  уменьшается до 66,4 % масс., повышение значения до  $3 \text{ ч}^{-1}$  приводит также к отрицательному результату – выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$  снижается до 63,3 % масс, что, вероятно, связано с отложением продуктов уплотнения на активных центрах катализатора.

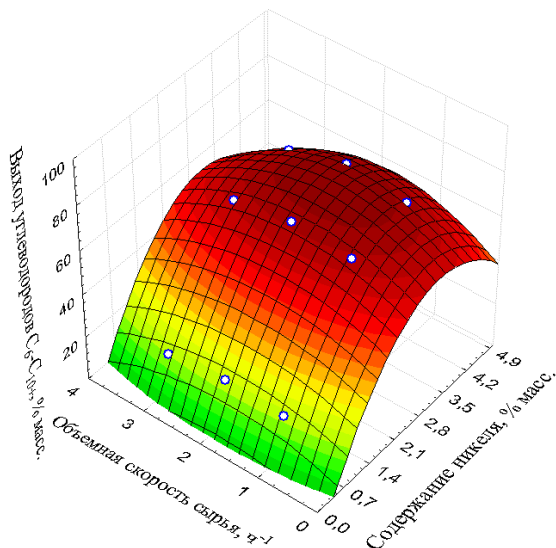


Рисунок 19 – Влияние содержания никеля в катализаторах серии К-1 и объемной скорости в процессе олигомеризации ППФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

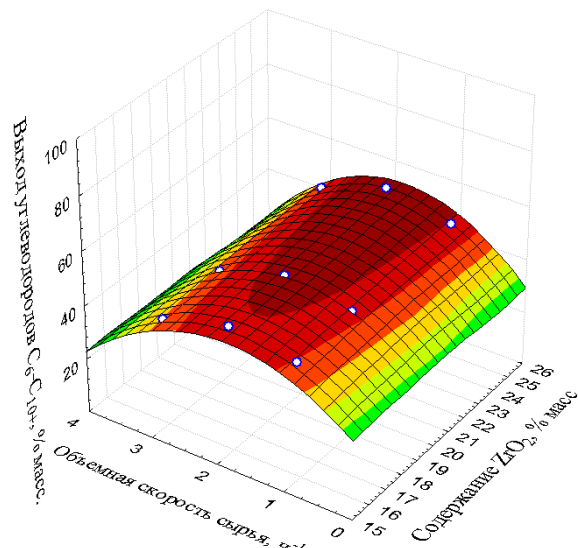


Рисунок 20 – Влияние содержания  $ZrO_2$  в катализаторах серии К-2 и объемной скорости в процессе олигомеризации ППФ на выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$

Аналогичная закономерность наблюдается и на образцах серии К-2 (рис. 20): выход углеводородов  $C_6-C_{10+}$ , равный 52,3 % масс., на образце К-2/3 достигается при  $2 \text{ ч}^{-1}$ . Увеличение содержания  $ZrO_2$  при объемной скорости подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$  приводит к росту выхода углеводородов  $C_6-C_{10+}$  с 19,5 до 70,4 % масс.

В главе третьей методом молекулярной динамики изучено влияние размеров межслоевого пространства в монтмориллоните, которое может быть целенаправленно изменено в результате дизайна катализаторов, на селективность реакции синтеза Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $C_3$  и  $C_4$ . Для оценки влияния применен современный подход «product shape selectivity», в котором одним из факторов обосновывающих селективность катализатора выступает зависимость расчетного значения энергии адсорбции продуктов процесса от размеров полости катализатора. Использование альтернативных подходов «transition state shape selectivity» и «reagent shape selectivity», в которых рассматриваются аналогичные зависимости для переходного состояния или реагентов, в данном случае затруднено, т.к. неизвестны пере-

ходное состояние и состав промежуточных продуктов, а исходные реагенты для всех продуктов имеют одинаковое строение.

Предполагается, что энергия активации адсорбции молекул в полости катализатора, зависящая от геометрии полости и энергии взаимодействия частиц, определяет снижение общей энергии активации каталитического процесса:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \Delta E_{\text{адс}},$$

где  $\Delta E$  — общая энергия активации каталитического процесса,

$\Delta E_0$  — энергия активации, протекающая без участия катализатора,

$\Delta E_{\text{адс}}$  — вклад в энергию активации адсорбции, зависящий от геометрии полости и энергии взаимодействия частиц.

Практическая реализация вышеописанного принципа предполагает изучение взаимодействия молекул с полостью канала. При этом структура молекул определяется квантово-химическими методами, например, RM1 или B3LYP/6-31G(d). В зависимости от выбранного уровня детализации строение полости может быть аппроксимировано в виде малого фрагмента без учета дальнего окружения. В этом случае моделирование взаимодействия «полость-молекула» осуществляется высокоточным приближением, например, B3LYP/6-31G(d). С другой стороны, микропористое вещество может быть смоделировано большим количеством атомов (до 4000). В этом случае удастся учесть дальнее окружение и включить в рассмотрение все типы полостей, имеющих в гетерогенном веществе. В последнем случае расчетным методом, в котором моделируется взаимодействие «полость-молекула», является молекулярная динамика, использующая силовые поля, например, Universal или Compass. Для исключения влияния диффузионного барьера отыскание оптимальных вариантов размещения молекулы в полости осуществляется с помощью метода Монте-Карло.

В качестве модельных продуктов для процесса олигомеризации рассмотрены изоалкены C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> и C<sub>12</sub>, а для синтеза Фишера-Тропша — те же углеводороды ряда изоалканов, которыми лимитирован состав целевого продукта как компонента товарного автобензина. Геометрическое строение модельных алканов и алкенов для последующего моделирования процессов адсорбции найдено в полуэмпирическом квантово-химическом приближении RM1.

В качестве модельных пористых материалов выбраны алюмосиликаты наиболее близкие по структуре к монтмориллониту, который является основой разработанных каталитических систем.

Моделирование процессов адсорбции и вычисление энергий осуществлялось с помощью метода молекулярной динамики, реализованного в модуле Adsorption Locator программного пакета Accelrys Material Studio.

Согласно представленным зависимостям (рис. 21 и 22), для всех углеводородов  $C_6$ - $C_{12}$  наблюдается экстремальный характер с минимумом энергии адсорбции в области  $9,51 \text{ \AA}$ .

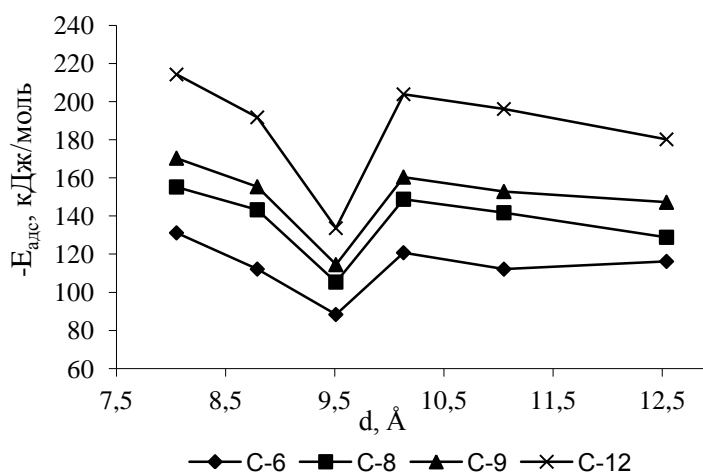
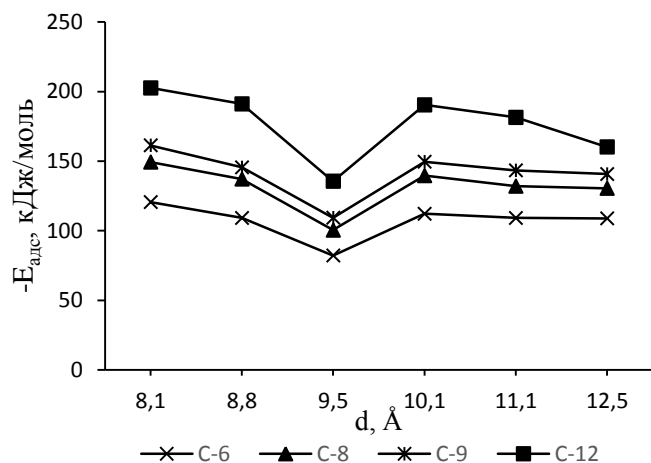


Рисунок 21 – Зависимость энергии адсорбции изоалкенов  $C_6$ - $C_{12}$  от размера пор

Рисунок 22 – Зависимость энергии адсорбции изоалканов  $C_6$ - $C_{12}$  от размера пор

Это свидетельствует о наименьшем средстве каталитических систем с данным размером полости к продуктам. Согласно идеям «product shape selectivity», следствием малого средства каталитической системы к продукту является легкое удаление молекул из зоны реакции в канале матрицы и исключение их из дальнейших превращений. В нашем случае это должно приводить к увеличению выхода целевых углеводородов  $C_6$ - $C_{12}$ . При этом, судя по графикам, в области  $9,51 \text{ \AA}$  образование углеводородов  $C_6$ - $C_8$  представляется более предпочтительным по сравнению с углеводородами  $C_9$ - $C_{12}$ .

Таким образом, размер пор катализатора является одним из факторов, определяющих селективность образующихся углеводородов, при этом связь селективности и размер поры имеет экстремальный характер и максимальная селективность должна наблюдаться при определенном значении. Этот факт следует учитывать при выборе структуры интеркалируемых ионов и приемов модификации монтмориллонита.

В главе 4 рассмотрена вариативность подходов к регенерации катализаторов на основе монтмориллонита и подобраны наиболее эффективные методы с целью дальнейшего использования для промышленной реализации.

Основной проблемой применения гетерогенных катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии является их дезактивация вследствие отложения на активных каталитических центрах высокомолекулярных продуктов уплотнения. Традиционным методом регенерации катализаторов является контролируемый выжиг продуктов уплотнения азото-кислородной смесью (окислительная регенерация).

Известно, что режим окислительной регенерации дезактивированного катализатора приводит к достаточно полному удалению высокомолекулярных отложений, но способствует при этом изменениям пористой структуры катализатора и фазового состава носителя.

В работе исследованы альтернативные методы регенерации катализаторов с использованием сверхкритического агента и селективного растворителя, а также проведено сопоставление с классическим вариантом.

Для исследования процесса регенерации катализатора синтеза Фишера-Тропша выбран образец (серия 1.2.2.2), который продемонстрировал максимальный выход целевых углеводородов изостроения (58,4 % масс.) и представляет наибольший интерес с целью разработки промышленной технологии на его основе.

На первом этапе исследований после дезактивации катализатора в течение 800 часов и снижения выхода изоалканов  $C_5-C_8$  до 50,1 % масс. проводилась окислительная регенерация закоксованного катализатора на пилотной установке при температуре 550 °С, давлении 0,5 МПа и содержании  $O_2$  в количестве до 3 % об. в течение 24 часов. Дезактивация катализаторов в процессе Фишера-Тропша, вероятно, происходит по нескольким направлениям – в результате отложения высокомолекулярных соединений в пористом пространстве, а также в результате зауглероживания поверхности катализатора, поскольку побочной реакцией синтеза Фишера-Тропша является диспропорционирование СО с образованием углерода и диоксида углерода (реакция Белла-Будуара). По завершению регенерации образец катализатора был исследован термоаналитическим методом (рис. 23). На кривой 1 ДТА закоксованного катализатора в температурном диапазоне от 60 до 125 °С регистрируется эндотермический эффект, который связан с удалением слабосвязанной в порах влаги и адсорбированных низкомолекулярных углеводородов  $C_1-C_4$ .

Далее в диапазоне от 140 до 500 °С наблюдается экзотермический эффект удаления высокомолекулярных углеводородов, которые являются прекурсорами кокса. Характер кривой 3 во всем температурном интервале свидетельствует о потере массы образца катализатора в процессе термоаналитического исследования.

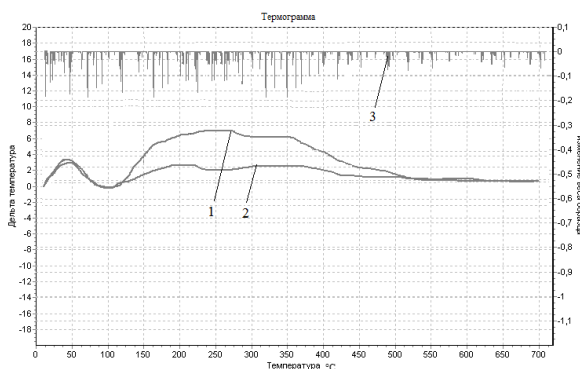


Рисунок 23 – Кривые термогравиметрического анализа: 1 – ДТА закоксованного катализатора; 2 – ДТА регенерированного катализатора; 3 – ТГА-кривая образца регенерированного катализатора

на пилотной установке при температуре 150 °С, давлении 1,0 МПа и объемной скорости подачи 2-4 ч<sup>-1</sup> в течение 24 часов.

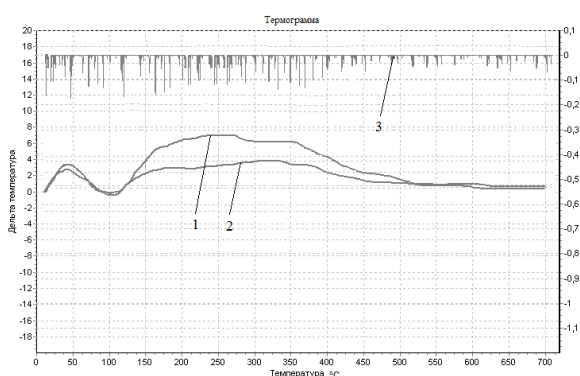


Рисунок 24 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора: 1 – ДТА закоксованного катализатора; 2 – ДТА регенерированного катализатора; 3 – ТГА-кривая образца регенерированного катализатора

Использован метод регенерации сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО<sub>2</sub>). Достоинством вещества в сверхкритическом состоянии является способность

Полученные результаты выявили наличие небольшого количества высокомолекулярных продуктов уплотнения на катализаторе, о чем свидетельствует характер кривой ДТА.

Снижение экзотермического эффекта в интервале от 150 до 420 °С говорит об удалении коксообразующих продуктов после применения такого подхода регенерации дезактивированного образца катализатора. Далее применяли метод экстрактивной регенерации с использованием бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК-фракции)

Результаты термоаналитического исследования, представленные на рисунке 24, выявили некоторое количество высокомолекулярных предшественников кокса на образце катализатора после экстрактивной регенерации БТК-фракцией. Как и в предыдущих результатах в соответствующих температурных диапазонах наблюдаются аналогичные тепловые эффекты.

На заключительном этапе применения различных методов регенерации дезактивированного образца катализатора исследовался подход регенерации с использованием сверхкритических флюидных (СКФ) технологий.

эффективно растворять неполярные твердые соединения. Критическими параметрами  $\text{CO}_2$  являются: температура –  $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ , давление –  $7,28\text{ МПа}$ .

Полученные результаты (рис. 25) свидетельствуют о наличии незначительного количества высокомолекулярных продуктов уплотнения. Характер кривой 2 ДТА регенерированного СК- $\text{CO}_2$  катализатора говорит об уменьшении экзотермического эффекта в температурном интервале от  $130$  до  $460\text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет сделать вывод о практически полной регенерации катализатора и наличии незначительного количества высокомолекулярных продуктов уплотнения на образце. Изменение веса образца несущественно. Из полученных результатов следует, что предлагаемый метод СК- $\text{CO}_2$  регенерации позволяет практически полностью регенерировать катализатор.

Исследованием каталитической активности образца катализатора после каждого метода регенерации установлено, что после окислительной регенерации в процессе синтеза Фишера-Тропша выход углеводородов изостроения  $\text{C}_5\text{-C}_8$  снижается до  $29,4\text{ \% масс.}$  (рис. 26).

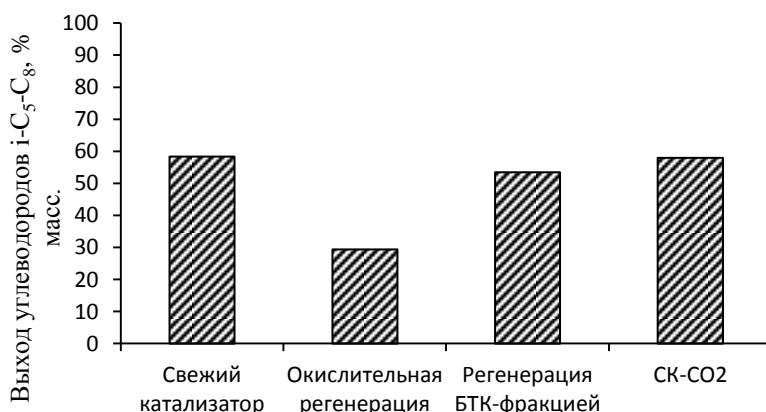
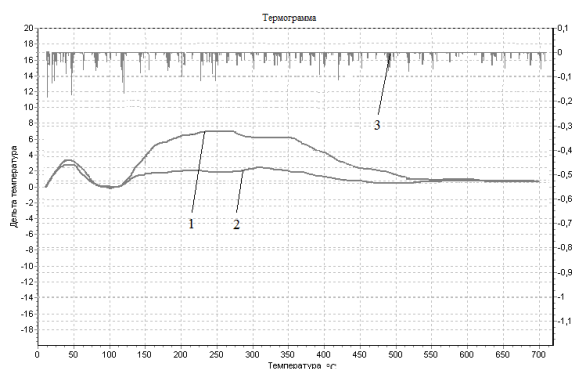


Рисунок 25 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора серии после регенерации СК- $\text{CO}_2$ : 1 – ДТА закоксованного катализатора; 2 – ДТА регенерированного катализатора; 3 – ТГА-кривая образца регенерированного катализатора

Рисунок 26 – Зависимость выхода углеводородов  $i\text{-C}_5\text{-C}_8$  после различных методов регенерации закоксованного катализатора

Катализатор после регенерации БТК-фракцией недостаточно активен и позволяет достичь выхода  $53,5\text{ \% масс.}$  Наиболее эффективным методом регенерации яв-



ляется метод регенерации СК-СО<sub>2</sub>. Выход углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> на регенерированном образце достигает уровня свежего образца катализатора (58,0 % масс.).

С целью определения эффективности работы катализатора в процессе синтеза Фишера-Тропша в комплексе с регенерацией СК-СО<sub>2</sub> на пилотной установке с объемом реакционной зоны 500 см<sup>3</sup> проведены пилотные испытания в течение 4020 часов. Критерием перевода в режим регенерации СК-СО<sub>2</sub> является снижение целевых *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> не ниже 49,0 % масс.

Установлено (рис. 27), что в течение первых 800 часов работы выход целевых углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> снижается с 58,4 до 50,1 % масс. Процесс регенерации СК-СО<sub>2</sub> проводили в течение 24 часов при температуре 50 °С и 8,0 МПа. Регенерация позволила восстановить активность катализатора, выход целевых углеводородов увеличился до 58 % масс.

В процессе последующего испытания время активной работы катализатора снижается до 784 часов, что свидетельствует о частично необратимой потере активности катализатора в процессе эксплуатации. Выход *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> снизился на 8,1 % масс.

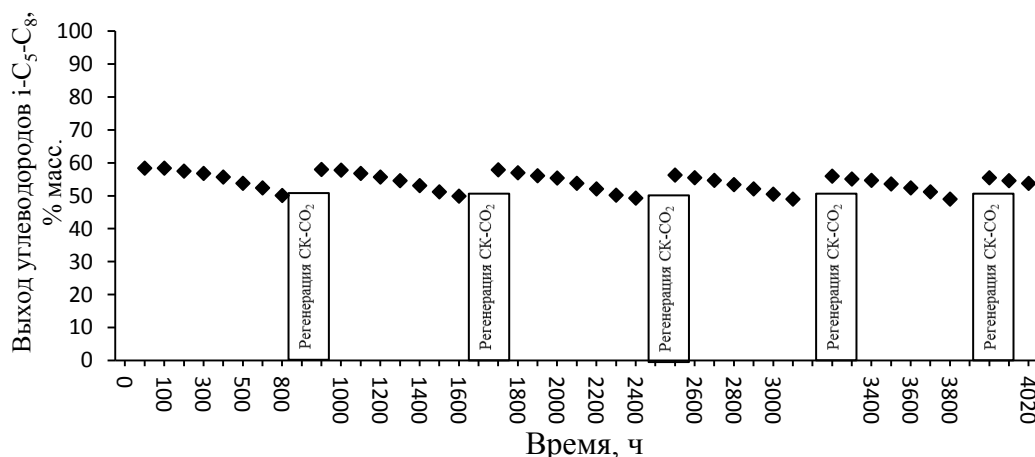


Рисунок 27 – Изменение выхода углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> в процессе синтеза Фишера-Тропша от времени

Использование подхода периодической регенерации после снижения выхода *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> приводит к снижению времени работы катализатора после каждого последующего этапа регенерации до 769, 754, 721 часов соответственно. После 3828 часов испытания и применения 5 подходов регенерации СК-СО<sub>2</sub> выход углеводородов изостроения C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> снижается на 5,1 % и составляет 55,40 % масс.

Таким образом, пилотными испытаниями образца катализатора на основе модифицированного монтмориллонита в процессе синтеза Фишера-Тропша в комплексе

с регенерацией СК-СО<sub>2</sub> в течение 4020 часов доказана высокая эффективность разработанного технического решения для получения углеводородов *i*-C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>.

В следующем этапе исследования проведены испытания описанных выше методов регенерации катализатора олигомеризации. Поскольку механизм дезактивации в процессах олигомеризации пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций аналогичен, дальнейшие исследования проводились с использованием ББФ.

В качестве исследуемого образца использовался катализатор, который продемонстрировал максимальный выход углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (выход углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> – 42,7 % масс.).

Вероятно, образующиеся высокомолекулярные олигомеры накапливаются в объеме катализатора, что приводит к снижению объёма пор и увеличению времени удерживания продуктов процесса. Немаловажным фактором является способность карбокатионов с двумя или более двойными связями подвергаться циклизации с образованием ароматических соединений, которые склонны к образованию высокомолекулярных углеводородов.

Дифференциально-термический анализ образца дезактивированного катализатора, как и ожидалось, выявил значительное количество высокомолекулярных углеводородов. Экзотермический тепловой эффект удаления таких соединений в процессе анализа имеет бимодальный характер кривой ДТА (рис. 28). Это связано с зависимостью удаления предшественников кокса с различной молекулярной массой от температуры термогравиметрического анализа. Характер изменения тепловых эффектов в соответствующих диапазонах температур аналогичен закономерностям описанным выше. Изменение потери массы образца катализатора незначительно (кривая 3).

Таким образом, рассматриваемый метод контролируемого окислительного выжига позволяет удалять продукты уплотнения с образца катализатора. Представленные результаты анализа (характер кривой ДТА) регенерированного катализатора олигомеризации методом окислительной регенерации свидетельствуют об отсутствии высокомолекулярных прекурсоров кокса на образце.

Последующий метод регенерации сверхкритическим диоксидом углерода в значительной степени снижает адсорбированные высокомолекулярные отложения. Характер кривой дифференциально-термического анализа свидетельствует о высокой степени регенерации катализатора предлагаемым методом СК-СО<sub>2</sub> (рис. 29). Стоит отметить, что на всем интервале практически не наблюдается потеря массы исследуемого образца катализатора.

На завершающем этапе проведен эксперимент с использованием экстрактивной регенерации бензол-толуол-ксилольной фракции.

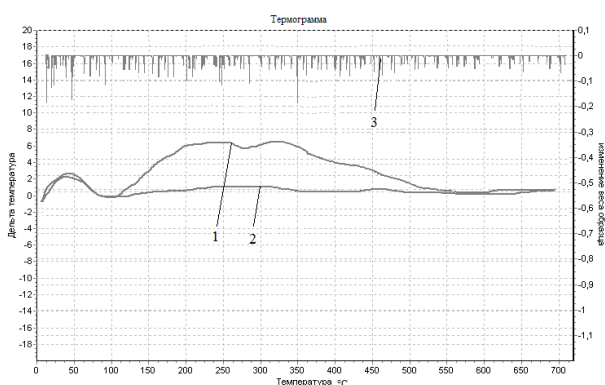


Рисунок 28 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора олигомеризации после окислительной регенерации: 1 – ДТА закоксованного катализатора; 2 – ДТА регенерированного катализатора; 3 – ТГА- кривая образца регенерированного катализатора

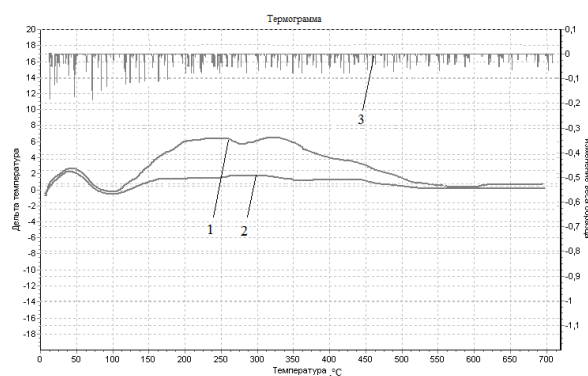


Рисунок 29 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора олигомеризации после регенерации SK-CO<sub>2</sub>: 1 – ДТА закоксованного катализатора; 2 – ДТА регенерированного катализатора; 3 – ТГА-кривая образца регенерированного катализатора

На третьем этапе проведен эксперимент с использованием экстрактивной регенерации бензол-толуол-ксилольной фракцией.

На рисунке 30 представлены кривые ДТА термоаналитического исследования образцов закоксованного и регенерированного катализатора методом экстракции БТК-фракцией. Слабовыраженный характер экзотермического эффекта кривой 2 демонстрирует эффективность экстрактивной регенерации БТК-фракцией.

Одновременно данный процесс сопровождается незначительной потерей массы образца.

На конечном этапе экспериментов применения различных методов регенерации катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции исследована каталитическая активность регенерированных образцов (рис. 31). Процесс олигомеризации бутан-бутиленовой фракции проводили на лабораторной установке при температуре 170 °С, давлении 8 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>.

Исследованием активности катализатора после окислительной регенерации установлено, что выход целевых углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> снижается с 42,7 до 21,8 % масс.

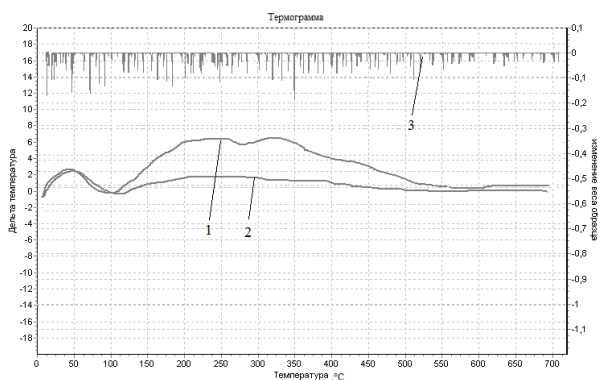


Рисунок 30 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора олигомеризации после экстрактивной регенерации БТК-фракцией: 1 – ДТА закоксованного катализатора; 2 – ДТА регенерированного катализатора; 3 – ТГА-кривая образца регенерированного катализатора

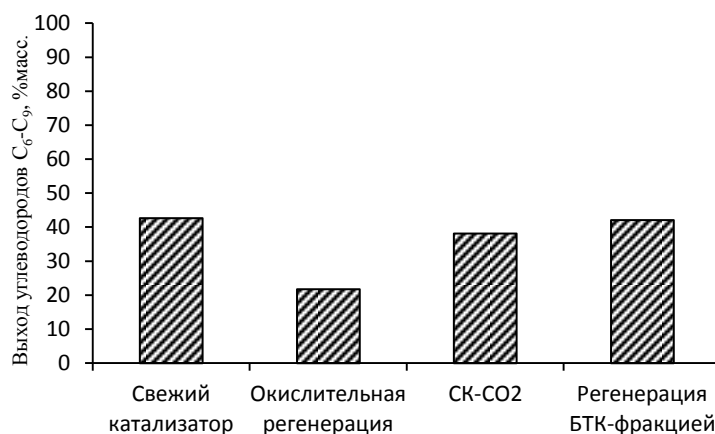


Рисунок 31 – Зависимость выхода углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> после различных методов регенерации закоксованного катализатора

Существенное снижение ключевого показателя, предположительно, связано с необратимым спеканием зерна катализатора и образованием графитированного кокса на его поверхности. При применении в процессе регенерации сверхкритического диоксида углерода выход углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> составляет 38,2 % масс.

Уменьшение выхода, вероятно, связано с частичным вымыванием, нанесенных методом пропитки, активных смешанных гетерополикислот 12 ряда структуры Кеггина.

Результаты исследования каталитической активности образца катализатора показали, что наиболее эффективным методом регенерации дезактивированного катализатора является экстрактивная регенерация БТК-фракцией. Выход целевых углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> снижается на 0,5 % и составляет 42,1 % масс.

После исследования влияния методов регенерации на активность катализатора проведены пилотные испытания в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции. После снижения выхода ключевых углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> до уровня не менее 31 % масс. процесс олигомеризации сменялся на регенерацию частично дезактивированного катализатора, поскольку на катализаторе инициируются реакции поликонденсации с образованием полиароматических углеводородов. Процесс регенерации проводили БТК-фракцией в течение 24 часов при температуре 150 °С, давлении 1,0 МПа и объемной скорости подачи фракции 2-4 ч<sup>-1</sup>.

В течение первых 500 часов выход  $C_6$ - $C_9$  углеводородов снижается на 26 % и составляет 31,4 % масс. (рис. 32). Первый этап экстрактивной регенерации снижает значение выхода целевых углеводородов по сравнению с показателем, полученным на «свежем» образце катализатора на 3 % (41,4 % масс.). Время «активной» работы катализатора в процессе последующего режима олигомеризации бутан-бутиленовой фракции сокращается до 495 часов, а выход  $C_6$ - $C_9$  до 30,5 % масс.

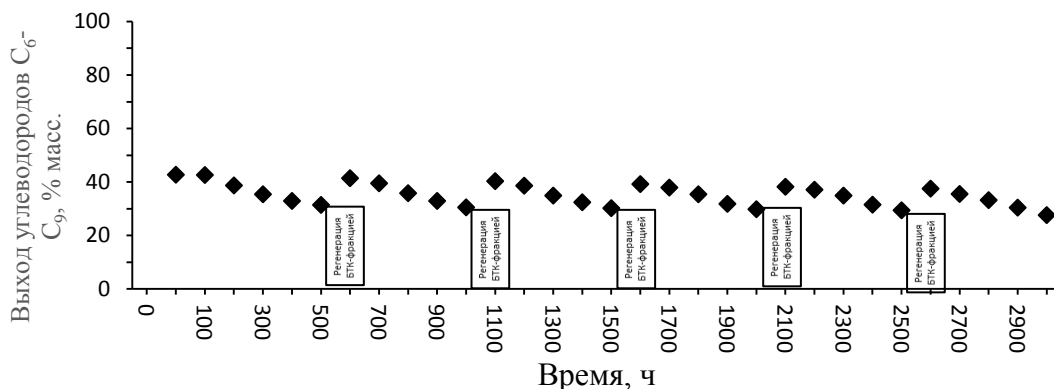


Рисунок 32 – Изменение выхода углеводородов  $C_6$ - $C_9$  от времени в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции

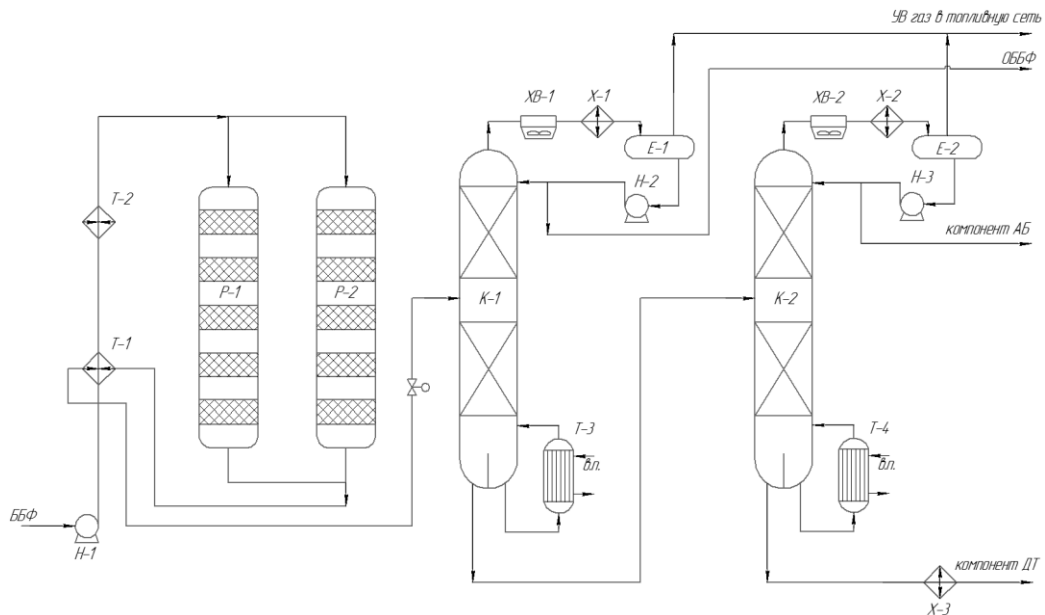
В течение всего времени испытания катализатора было использовано 5 этапов экстрактивной регенерации, после каждого этапа выход целевых углеводородов на регенерированном катализаторе снижался на 0,9; 1,2; 1,4 и 3 % масс. соответственно. Таким образом, в течение 3000 часов эксплуатации катализатора с периодической экстрактивной регенерацией БТК-фракцией выход снижается на 12,0 % и составляет 37,5 % масс.

В 5 главе рассмотрены рекомендации по промышленной реализации процессов переработки углеводородов  $C_1$ - $C_4$ , включая технологические и экономические расчеты, а также варианты интеграции рассматриваемых технологий в инфраструктуру предприятий нефтепереработки и нефте- и газохимии.

Переработка газообразного сырья – один из наиболее важных вопросов в российской отрасли, перерабатывающей углеводороды. Данное направление характеризуется практически полным отсутствием промышленно реализованных объектов на предприятиях как нефтеперерабатывающих, так и нефтегазохимических.

На завершающем этапе настоящей работы, результирующем вышеприведенные исследования и пилотные испытания синтезированных каталитических систем, разработаны технологические основы процессов олигомеризации нефтезаводских газов (на примере бутан-бутиленовой фракции) и Фишера-Тропша с получением углеводородов изостроения заданного состава.

Проработка выполнена в объеме технологической части базовых проектов (расчет технологической схемы (рис. 33 и 34) с использованием современных программных продуктов Aspen HYSYS и PRO II). Материальные балансы установок олигомеризации ББФ и синтеза Фишера-Тропша представлены в таблицах 6 и 7.



К-1,2 – ректификационные колонны, Р-1,2 – реактор, Т-1– теплообменник, Т-2 - подогреватель, Е-1,2 – емкости орошения, Х-1-3 – водяные холодильники, ХВ-1,2 – воздушные холодильники, Т-3 и Т-4 – термосифонные теплообменники, Н-1-3 – насосы

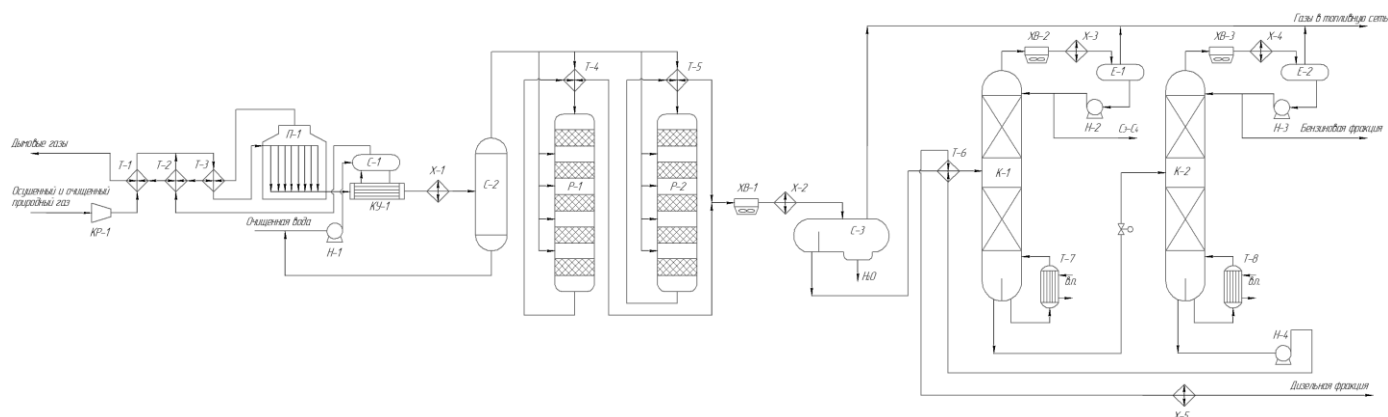
Рисунок 33 – Принципиальная технологическая схема установки олигомеризации нефтезаводских газов (на примере ББФ)

Таблица 6 – Материальный баланс установки олигомеризации ББФ

Приход			Расход		
Состав	кг/ч	% масс.	Состав	кг/ч	% масс.
Бутан-бутиленовая фракция	6250,000	100,00	Отработанная ББФ	4681,250	74,90
			Олигомер-бензин	1094,375	17,51
			Компонент дизельного топлива	474,375	7,59
Итого:	6250,000	100,00	Итого:	6250,000	100,00

Экономическая эффективность рассчитана по результатам оценки конфигурации основного оборудования и его характеристик, его стоимости, приведенной к условиям 2018 г., стоимость проекта получена в результате проведения сводного сметного расчета, выполненного в соответствии с постановлением Правительства РФ № 87 от 16.02.2008 «О составе разделов проектной документации и требования к их

содержанию», сроки окупаемости проекта рассчитаны исходя из сценарных условий и цен на сырье и продукты переработки в 2018 г.



К-1,2 – ректификационные колонны, П-1 – печь риформинга, Р-1,2 – реакторы,  
 Т-1-6 – теплообменники, Е-1,2 – емкости орошения, С-1-3 – сепараторы,  
 КУ-1 – котел-утилизатор, Х-1-5 – водяные холодильники,  
 ХВ-1-4 – воздушные холодильники, Т-7 и Т-8 – термосифонные теплообменники,  
 Н-1-4 – насосы, КР-1 – компрессор

Рисунок 34 – Принципиальная технологическая схема установки синтеза Фишера-Тропша

Таблица 7 – Материальный баланс синтеза Фишера-Тропша

	Приход		Расход		
	кг/ч	% масс.		кг/ч	% масс.
H <sub>2</sub>	302,29	17,82	Топливный газ	74,64	4,40
СО	1356,42	79,96	Пропан-бутан	20,18	1,19
			Компонент автобензина	631,73	37,24
			Компонент ДТ	108,06	6,37
СО <sub>2</sub>	37,66	2,22	Н <sub>2</sub> О	861,76	50,80
ВСЕГО	1696,37	100,00	ВСЕГО	1696,37	100,00

Анализ качества полученных продуктов (в процессе олигомеризации ББФ и синтеза Фишера-Тропша) на соответствие ГОСТ 32513-203 как компонента товарного автобензина, показал, что бензиновые фракции НК-180 °С практически по всем показателям соответствует экологическому классу К5 действующего ГОСТ и могут быть использованы в качестве компонента приготовления товарного топлива.

С целью оптимизации и интенсификации реакционных процессов разработано техническое решение по аппаратурному оформлению реакторного блока для процессов с применением гетерогенных каталитических систем, а именно для олигомеризации углеводородов фракции С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>.

Предварительно подогретое сырье подается на верхний слой катализатора. Выделившееся в ходе проведения реакции тепло вместе с реакционным потоком направляется в следующие по ходу движения слои катализатора. Предлагаемые конструкция, принцип работы многослойного реактора и экзотермический эффект реакции процесса олигомеризации углеводородов фракции  $C_3-C_4$  позволяет существенно снизить материалоемкость и энергетические затраты на организацию отвода тепла между слоями реактора.

Для проведения расчетов приняты установка олигомеризации производительностью по сырью 50 000 т/год и блочно-модульная установка синтеза Фишера-Тропша установки по переработке природного газа производительностью 10 млн.  $m^3$ /год.

Стоимость основных производственных фондов определена в результате сводного сметного расчета. Расчет капитальных вложений произведен с учетом стоимости оборудования, производственной инфраструктуры и всех затрат, связанных с проектированием и СМР – 1 293 млн. руб. для установки олигомеризации, 396 млн. руб. для установки переработки природного газа, что и принято за объем первоначальных инвестиций.

Общий годовой доход составляет: 1415,7 млн. руб. для процесса олигомеризации, 263,9 млн. руб. для переработки природного газа.

Срок окупаемости технологического комплекса олигомеризации ББФ составляет 4 года 7 мес., установки переработки природного газа – 5 лет 4 мес.

Технико-экономическая оценка показала, что реализация предлагаемых технологических комплексов переработки углеводородов  $C_1-C_4$  является экономически эффективной, однако, стоит отметить, что в данной оценке не учтена общая прибыль предприятий от выработки дополнительных экологически чистых компонентов моторных топлив и снижение нагрузки по сжиганию углеводородных газов.

Анализ вариантов интеграции разработанных процессов в схемы действующих и перспективных предприятий нефтепереработки, нефте- и газохимии показал, что наиболее универсальной технологией переработки газовых потоков является комплекс с синтезом Фишера-Тропша, поскольку позволяет перерабатывать углеводородные газы практически любого состава, а получаемые продукты являются товарными.

Вариант интеграции установки олигомеризации ППФ и ББФ в схемы предприятий носит более сложный характер, поскольку продукты являются олефиновыми углеводородами, а использование их в качестве компонента товарного автобензина ограничено Техническим регламентом на уровне 18%.



Одной из наиболее эффективных комплексных схем для переработки нефтезаводских газов, содержащих фракции углеводородов  $C_3-C_4$ , является комбинация процессов этерификации, олигомеризации, алкилирования, изомеризации и дегидрирования в составе нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) или нефтехимических комплексов (НХК) (рис. 35).

Реализация предлагаемого варианта позволяет получать как топливные компоненты, так и ценное сырье для процессов более высоких переделов:

- МТБЭ, ЭТБЭ, изооктана, изооктена (высокооктановый компонент автобензинов, агент для алкилирования ароматики с целью получения фенольных ингибиторов или регулятора процесса полимеризации в производствах бутилкаучука и полиизобутилена);

- получение полиизобутилена полимеризацией изооктена, как компонента для современных сукцинимидных присадок к маслам и топливам;

- синтетических компонентов бензина – олигомеризат и алкилат.

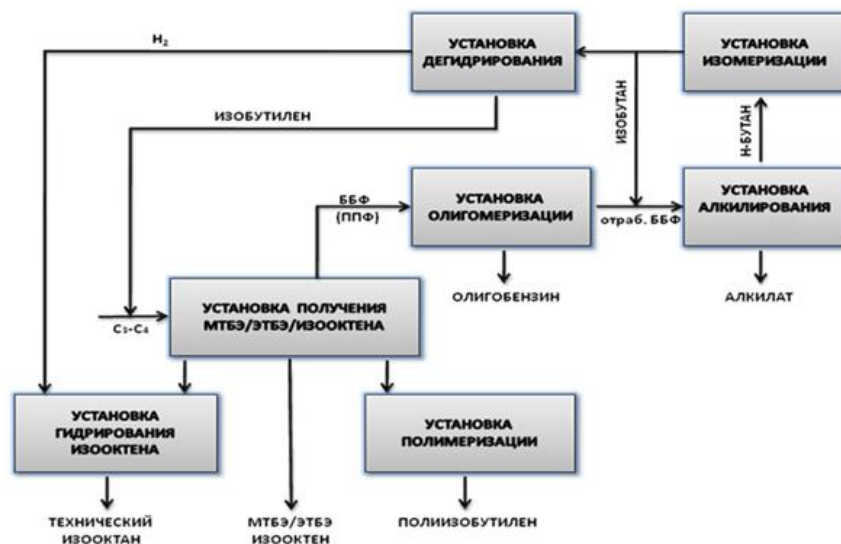


Рисунок 35 – Схема переработки нефтезаводских газов

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность комплексного направленного модифицирования каталитических структур на основе природного монтмориллонита для эффективной реализации процессов Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $C_3-C_4$ . Исследование 27 разработанных каталитических структур в данных процессах при варьировании технологических условий позволило выявить три оптимальные каталитические системы для процессов Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов  $C_3-C_4$ .

2. Разработаны методологические основы дизайна катализаторов синтеза Фишера-Тропша с получением топливных углеводородов изостроения последователь-

ным применением кислотной обработки природного монтмориллонита, интеркалированием поливалентными катионами циркония с последующим нанесением кобальта методом пропитки и промотированием рутением и цирконием прививкой их через органометаллсилоксаны.

3. Варьированием состава катализатора процесса Фишера-Тропша доказано, что максимальная эффективность синтеза изоалканов из CO и H<sub>2</sub> обеспечивается структурой монтмориллонита, содержащей 19,1 % масс. поливалентного катиона циркония, пропитанной 5,6 % масс. нитрата кобальта и содержащей 0,6 % масс. рутенийцирконофенилсилоксана. Выход компонентов автобензина составил 78,1 % масс., оптимальными параметрами являются: температура 210 °С, давление 2,0 МПа.

4. Разработаны методологические основы дизайна двух разновидностей катализаторов процесса олигомеризации олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> с получением изоолефинов C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, включающие кислотную обработку монтмориллонита и в первом случае интеркалирование поливалентными катионами циркония, а во втором случае – нанесением никеля и смешанных гетерополикислот 12 ряда структуры Кеггина методом пропитки.

5. Установлено, что катализатор, модифицированный путем нанесения смешанных ГПК 12 ряда структуры Кеггина и содержащий в составе 4,0 % масс. никеля, проявляет максимальную эффективность в реакциях олигомеризации при температуре 170 °С, объемной скорости 2 ч<sup>-1</sup> и давлении 8,0 МПа для ББФ и 6,0 МПа для ППФ. Выход углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>10+</sub> в процессе олигомеризации ББФ составляет 69,7 % масс., при олигомеризации ППФ составляет 70,4 % масс.

6. Определено, что катализатор, модифицированный путем нанесения анион-модифицированного оксида металла и содержащий в составе 25,4 % масс. ZrO<sub>2</sub> максимальную эффективность в реакциях олигомеризации проявляет при температуре 110 °С, объемной скорости 2 ч<sup>-1</sup> и давлении 8,0 МПа для ББФ и 6,0 МПа для ППФ. Выход углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>10+</sub> в процессе олигомеризации ББФ составляет 68,1 % масс., при олигомеризации ППФ – 52,3 % масс.

7. Методом молекулярной динамики впервые выполнено математическое моделирование и определено влияние размеров нанополостей, формируемых в процессе интеркалирования монтмориллонита в модельных силикатных структурах, на энергетику взаимодействия продуктов реакции со структурой катализатора. Показано, что в случае углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> (изоалканов и изоалкенов) зависимость энергии адсорбции целевых молекул исследованных процессов от размера пор имеет экстремальный характер. При этом минимальной энергией адсорбции и, соответственно, удерживающей способностью конечных продуктов должны обладать гетерогенные пористые

материалы на силикатной основе с диаметрами полостей в области 9,51 Å, что должно приводить к снижению диффузионного сопротивления при выводе продуктов реакции из каталитических систем и опосредовано интенсифицировать каталитический процесс в целом.

8. Определены условия низкотемпературной регенерации разработанных каталитических систем на основе природного монтмориллонита. Доказана возможность многократных регенераций катализаторов, что обеспечивает практическую применимость разработанных методов получения изокомпонентов автомобильных топлив в процессах Фишера-Тропша и олигомеризации олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, причем для синтеза Фишера-Тропша рекомендуется применение регенерации сверхкритическим CO<sub>2</sub> в течение 24 часов при температуре 50 °С и давлении 8,0 МПа, а для процесса олигомеризации растворителем БТК – в течение 24 часов при температуре 150 °С, давлении 1,0 МПа.

9. Пилотными испытаниями разработанных катализаторов на основе модифицированного природного монтмориллонита в течение 4000 часов в процессе Фишера-Тропша и 3000 часов в процессе олигомеризации в комплексе с многократной регенерацией доказана высокая эффективность разработанных методов регенерации, межрегенерационный период составляет до 30 дней. При этом в течение межрегенерационного периода активность катализаторов постепенно снижается на 8,3 % для катализатора СФТ и 26,0 % для катализатора олигомеризации, но после регенерации восстанавливаются до уровня свежего катализатора.

10. Разработана технология процесса получения углеводородов изостроения заданного состава из насыщенных углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> через стадию получения синтез-газа в процессе Фишера-Тропша прямым синтезом, основанная на сочетании технологического режима и процедуры регенерации каталитической системы сверхкритическим CO<sub>2</sub>, произведены технологические расчеты процесса и основного оборудования на производительность 10 млн. м<sup>3</sup>/год по сырью, в результате экономического расчета срок окупаемости проекта составляет 5 лет 4 мес.

11. Разработана технология процесса олигомеризации олефиновых углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, основанная на сочетании технологического режима и процедуры регенерации каталитической системы селективным растворителем, произведены технологические расчеты процесса и основного оборудования на производительность 50 тыс. т/год по сырью, в результате экономического расчета срок окупаемости проекта составляет 4 года 7 мес.

12. Предложена вариативность интеграции разработанных технологий в инфраструктуру предприятий нефтепереработки, нефте- и газохимии, позволяющих наиболее эффективно перерабатывать газовые потоки  $C_1-C_4$  с получением ценных продуктов высоких переделов, а также топливных углеводородов, соответствующих современным экологическим и эксплуатационным требованиям.

13. Разработанные технологии процессов получения углеводородов изостроения заданного состава на основе синтезированных катализаторов рекомендованы к внедрению на ряде предприятий страны руководством соответствующих холдингов.

**Содержание работы опубликовано в 57 научных трудах, в том числе:**

- в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки РФ:

1. Давлетшин, А.Р. Получение синтетических моторных топлив. Часть 1. Получение синтетических моторных топлив газохимической переработкой попутных нефтяных газов на наноструктурированных катализаторах / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 21. – № 7 – С.78-82. ROJ: jbc-01/10-21-7-78.
2. Давлетшин, А.Р. Олигомеризация олефинов  $C_3-C_4$  на нанокompозитном кислотно-активированном монтмориллоните модифицированном  $ZrO_2$  / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, Т.А. Хасанов, А.Т. Гильмутдинов, Е.А. Николаев // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 12 – С. 32-36.
3. Давлетшин, А.Р. Каталитическая переработка фракций  $C_3-C_4$  газа нефтепереработки в высокооктановые компоненты бензина. Часть 2. Исследование закономерностей процесса олигомеризации нефтезаводских газов на суперкислотных катализаторах / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, А.А. Ибрагимов, Т.А. Хасанов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29. – № 2. – С. 35-43. ROJ: jbc-01/08.11.2011.
4. Давлетшин, А.Р. Переработка газовых потоков нефтеперерабатывающих производств в экологически безопасные моторные топлива на катализаторах нового поколения / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Ф.Ш. Вильданов, Э.Г. Теляшев, М.Н. Рахимов, Е.А. Ипатова, Р.Р. Абдюшев, Ю.А. Хамзин. // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 6. – С. 14-19. (Scopus, WoS).
5. Давлетшин, А.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова, Р.Р. Абдюшев, Р.Р. Шириязданов // Нефтегазохимия. – 2015. – №1 – С. 17-20.
6. Давлетшин, А.Р. Анализ способов переработки попутного нефтяного газа / Р.Ф. Ахметов, Г.М. Сидоров, М.Н. Рахимов, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, Э.Г. Теляшев, А.Р. Каримова // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – №1. – С.39-45.
7. Давлетшин, А.Р. Олигомеризация пропан-пропиленовой фракции нефтезаводских газов на суперкислотных катализаторах на основе пиллар-глин / Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Ф.Ш. Вильданов, Е.А. Ипатова, М.Н. Рахимов, Э.Г. Теляшев, Р.Р. Абдюшев, Л.С. Дойницyna // Химия и технология топлив и масел. – 2015. – № 5. – С. 23-26. ( Scopus, WoS).
8. Давлетшин, А.Р. Экстрактивная регенерация скф-растворителем суперкислотных катализаторов переработки нефтезаводских газов / Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Ф.Ш. Вильданов, Е.А. Ипатова, М.Н. Рахимов, Э.Г. Теляшев, Р.Р. Абдюшев // Химия и технология топлив и масел. – 2015. – № 6. – С. 40-43. ( Scopus, WoS).
9. Давлетшин, А.Р. Совершенствование процесса регенерации гетерогенных катализаторов с применением сверхкритических технологий / Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, О.Н. Махмутова, Р.Р. Абдюшев, М.Ф. Кузьменко, Н.В. Якупов, Э.Г. Теляшев // Мир Нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – № 4. – С. 33-36.
10. Давлетшин, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 1. Сырье-

вая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, О.Н. Махмутова, Э.Г. Теляшев, М.Н. Рахимов // Башкирский химический журнал. – 2016. – №2. – Т.23. – С. 71-81.

11. Давлетшин, А.Р. Расчет термодинамических параметров процесса получения высокооктановых компонентов из бутан-бутиленовой фракции на основе термобарических зависимостей и информативной модели / Е.Ф. Трапезникова, Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, О.Н. Махмутова, Ф.Ш. Вильданов, М.Н. Рахимов // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №5. – С. 27-31. (Scopus, WoS).

12. Давлетшин, А.Р. Суперкислотные катализаторы на основе кислотно активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, А.Б. Мурзабекова // Нефтегазохимия. – 2017. – № 3. – С. 52-55.

13. Давлетшин, А.Р. Катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов для переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив / Ю.А. Хамзин, М.Н. Рахимов, А.Р. Давлетшин, Э.М. Мовсумзаде, А.Э. Шадрина // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Т. 9. – № 5. – С. 134-148. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148). (WoS).

14. Давлетшин, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 2. Развитие промышленных технологий получения синтетических жидких топлив с применением синтеза Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, М.Н. Рахимов, А.Р. Давлетшин, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. – 2017. – № 3. – Т. 24. – С. 64-76.

15. Давлетшин, А.Р. Промышленный вариант реализации технологии получения синтетических топлив в процессе Фишера-Тропша на модифицированных пиллар-глинах / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, А. Мурзабекова, Г.К. Гаекулова, А.М. Хабибуллин, Р.С. Фарухшин // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн.. 2018. № 1. С. 21-34. DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2018-1-69-83>.

16. Давлетшин, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера – Тропша. Сообщение 3. Применение катализаторов на основе кислотно активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, А. Мурзабекова, Г.К. Гаекулова, А.А. Уразаев // Башкирский химический журнал. – 2018. – № 1. – Т. 25. – С. 20-26.

17. Давлетшин, А.Р. Подбор и пилотные испытания эффективного метода регенерации катализатора процесса олигомеризации нефтезаводских газов / А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, А.Э. Шадрина, Р.Ф. Талипов // Нефтегазовое дело. – 2018. – Т. 16. – №4. – С. 127-134.

18. Давлетшин, А.Р. Сечение межслоевого пространства, как один из факторов определяющих селективность интеркалированных монтмориллонитов в реакциях олигомеризации / А.Р. Давлетшин, Ю. А. Хамзин, Е.А. Ипатова, Р.Р. Шириязданов, И.В. Вакулин, П.А. Пасько, Р.Ф. Талипов // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 55. – № 7. – С. 31-36. ROI: [jbc-01/18-55-7-31](http://jbc-01/18-55-7-31).

19. Давлетшин, А.Р. Исследование подходов регенерации катализатора на основе модифицированного монтмориллонита с целью разработки технологии получения топливных изокомпонентов в процессе синтеза Фишера-Тропша / Ю. А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, А.К. Шерстобитова, Г.К. Гаекулова, Р.Р. Шириязданов, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 55. – № 7. – С. 74-81. ROI: [jbc-01/18-55-7-74](http://jbc-01/18-55-7-74).

20. Давлетшин, А.Р. Связь селективности и структурных факторов интеркалированных монтмориллонитов в реакции Фишера-Тропша / А.Р. Давлетшин, Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов, И.В. Вакулин, П.А. Пасько, Р.Ф. Талипов // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. – 2018. – № 5. – С. 17-29. DOI: <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2018-5-17-29>.

*- в монографии:*

21. Давлетшин, А.Р. Современные методы получения компонентов моторных топлив конверсией углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> / А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, Ф.Ш. Вильданов, А.Р. Каримова, Р.Г. Теляшев. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – 248 с.

*- в прочих изданиях:*

22. Давлетшин, А.Р. Газохимия как перспектива для современного НПЗ, или особенности переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив / Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрудинов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Абдюшев // «Нефтегаз International», 2013. – № 5. – С. 54-57.

*- в патентах РФ:*

23. Давлетшин, А.Р. Многослойный реактор процесса олигомеризации углеводородов фракции C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> / А.Р. Давлетшин, Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Шириязданов // Пат. РФ №159808, заявл. 05.08.2015, опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2.

24. Шириязданов Р.Р., Хамзин Ю.А., Вильданов Ф.Ш., Махмутова О.Н., Гибадуллина З.К., Давлетшин А.Р., Трапезникова Е.Ф. Расчет термодинамических свойств на основе термобарических зависимостей и информативной модели // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, № 2017610217, дата выдачи 09.01.2017.

*- в материалах международных и Российских конференций:*

25. Давлетшин, А.Р. Формирование наноразмерных каталитических систем синтеза топливных изопарафинов / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // Научно-практическая конференция «ИННОВАЦИИ РАН - 2010». – г. Казань. Изд-во: Слово, 2010. – С. 84-86.

26. Давлетшин, А.Р. Конверсия синтез-газа в изопарафины на Со-содержащих бесцеолитных каталитических системах / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // Научно-практическая конференция «ИННОВАЦИИ РАН - 2010». – г. Казань Изд-во: Слово, 2010, С. 86-88.

27. Давлетшин, А.Р. Вариант технологии «Gas-To-Liquids» для переработки попутных нефтяных газов малых и средних месторождений / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова // Всероссийская научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». – г. Томск. Издательство ИОА СО РАН, 2010 – С. 78-81.

28. Давлетшин, А.Р. Использование пилларированного монтмориллонита в кислотно-катализируемых реакциях получения углеводородов изостроения / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // Всероссийская конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы». – г. Казань. Изд-во: КГТУ, 2010. – С. 23.

29. Давлетшин, А.Р. Нанопорошковые катализаторы конверсии СО и Н<sub>2</sub> / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова // Всероссийская конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы». – г. Казань. Изд-во: КГТУ, 2010. – С. 71.

30. Давлетшин, А.Р. Каталитические системы конверсии синтез-газа в синтетическое топливо / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова, Е.В. Ильинов // Всероссийская конференция «Экологические проблемы нефтедобычи». – г. Уфа. Изд-во: «Нефтегазовое дело», 2010. – С.279-280.

31. Давлетшин, А.Р. Основные проблемы утилизации попутных нефтяных газов и перспективы их переработки / А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, Е.А. Ипатова, Е.В. Ильинов // Всероссийская конференция «Экологические проблемы нефтедобычи». – г. Уфа. Изд-во: «Нефтегазовое дело», 2010. – С. 281-284.

32. Давлетшин, А.Р. Наноструктурированный носитель на основе монтмориллонита для катализаторов получения углеводородов изостроения / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // Всероссийская школа-семинар «Физхимия-2010». - г. Москва. Изд-во: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2010. – С.39-40.

33. Давлетшин, А.Р. Каталитические системы газохимической переработки ПНГ в моторные топлива / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, С.Л. Ларионов // Международная научно-практическая конференция «НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА – 2010». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – С. 177-178.

34. Давлетшин, А.Р. Переработка попутных нефтяных газов в изопарафиновые углеводороды / «Природное углеводородное сырье» в рамках 11-ого Международного Конгресса «Нефть. Газ. Геология. Экология: современное состояние, проблемы, новейшие разработки, перспективные исследования». – г. Томск: Издательство ТПУ, 2010. – С 75-76.

35. Davletshin, A.R. Non-zeolite catalytic systems for the Fisher-Tropsch synthesis / Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R. // Azerbaijan-Russian Symposium with international participation «Catalysis for solving the problems of petrochemistry and oil refining». - Baku, Azerbaijan Republic: Publishing House Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2010. – P.135-136.
36. Davletshin, A.R. Alkylation at heteropolyacids depositing on nanocomposite acid-activated montmorillonite / Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R. // Azerbaijan-Russian Symposium with international participation «Catalysis for solving the problems of petrochemistry and oil refining». – Baku, Azerbaijan Republic: Publishing House Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2010. – P.159-160.
37. Давлетшин, А.Р. Бесцеолитные каталитические системы для переработки природного газа и твердых горючих ископаемых / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова // Международная научно-практическая конференция «АШИРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ». – г. Самара. Изд-во: СамГТУ, 2010. – Том 1. – С. 223-224.
38. Davletshin, A.R. Nanocatalysis and forming ways of nanocatalytics of systems conversion of light hydrocarbons into motor fuels / Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R. // 2<sup>nd</sup> International conference «NANOSTRUCTURED MULTIFUNCTIONAL MATERIALS. NMM – 2010», Romania: Publishing House Al. I. Cuza University of Iasi, 2010. – P. 43.
39. Давлетшин, А.Р. Олигомеризация нефтезаводских газов на металлокомплексных катализаторах / Т.А. Хасанов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, А.Т. Гильмутдинов // II Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники». – г. Уфа. Изд-во: «Нефтегазовое дело», 2010. – с. 79-80.
40. Давлетшин, А.Р. Адаптация технологии «GTL» для месторождений Республики Башкортостан / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2011». – г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. – с. 51-52.
41. Давлетшин, А.Р. Скрининг катализаторов переработки нефтезаводских газов / Т.А. Хасанов, И.М. Фаттахов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, А.Т. Гильмутдинов, М.Н. Рахимов // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2011». – г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. – С. 137-138.
42. Давлетшин, А.Р. Влияние сверхкритических условий на выход углеводородов изостроения в синтезе Фишера-Тропша / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова // VI Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации», 2011. – С. 56-57.
43. Davletshin, A.R. Oligomerization olefins of gas oil refinery in catalytic systems «HFA/MCM-41» / Hasanov T.A., Gilmutdinov A.T., Davletshin A.R., Rahimov M.N. // International conference «Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development». Devoted to the Year of Spain in Russia and of Russia in Spain. - Novosibirsk, Russia, 2011. – p. 63.
44. Давлетшин, А.Р. Переработка нефтезаводских газов на базе процессов олигомеризации и алкилирования с использованием ионных жидкостей / А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, М.Н. Рахимов, Э.Г. Теляшев // Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – г. Москва, 2011. – С. 313.
45. Давлетшин, А.Р. Перспективные технологии в переработке углеводородного сырья и в получении синтетических нефтепродуктов / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрудинов, В.К. Смирнов, М.Н. Рахимов, А.Ф. Ахметов // 10-й Российский Нефтегазовый Конгресс «Модернизация нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России». – г. Москва, 2012. – С. 6-8.
46. Davletshin, A.R. Influence of supercritical conditions on the isometric structure of hydrocarbons in the Fischer-Tropsch synthesis / Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rahimov M.N. // Abstracts of International Conference «SynFuel-2012», Munich, Germany, 2012. – P. 174-175.
47. Davletshin, A.R. Oligomerization of refinery gas in catalytic systems «Ni<sub>6-x</sub>/2H<sub>x</sub>[SiW<sub>11</sub>NiO<sub>39</sub>]•23H<sub>2</sub>O /MCM-41» / Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Telyashev E.G., Ipatova E.A., Abdyshev R.R., Rahimov M.N. // 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Tokyo, Japan, 2013. – P.209.

48. Davletshin, A.R. Methods for the formation of nanocatalysts for converting light hydrocarbons to motor fuels / Shiriyazdanov R. R., Davletshin A.R., Telyashev E.G., Ipatova E.A., Abdyshev R.R., Rahimov M.N. // 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Tokyo, Japan, 2013. – P. 211.
49. Davletshin, A.R. Superacid catalytic systems  $WO_4^{2-}/BO_3^{3-}/\gamma-Al_2O_3$  for the process of refinery gases oligomerization / R.R. Shiriyazdanov, E.A. Ipatova, R.R. Abdyshev, M.N. Rahimov, A.P. Nikitina // 5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis, Segovia, Spain, 2013. – P.110.
50. Давлетшин, А.Р. Влияние сверхкритических условия на выход углеводородов изостроения в синтезе Фишера-Тропша / А.М. Батыркаева, А.Р. Каримова, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Ипатова, А.Т. Гильмутдинов, Р.Р. Абдюшев, А.Э. Теляшева // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2014». – г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2014. – С. 51-52.
51. Давлетшин, А.Р. Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции на активированном цирконийникельфенилсилоксаном цеолитосодержащем катализаторе / Р.Р. Абдюшев, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, М.Ф. Кузьменко // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. – С. 210-211.
52. Давлетшин, А.Р. Регенерация гетерогенных катализаторов в среде сверхкритических флюидов – изоалканов ряда  $C_5-C_7$  / В.Н. Хакимов, А.Р. Каримова, Л.С. Дойницына, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Р.Р. Абдюшев и др. // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. – С. 221-223.
53. Давлетшин, А.Р. Нецеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша, модифицированные органометаллсилоксаном / А.Р. Каримова, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Ю.А. Хамзин, Р.Р. Абдюшев, Л.С. Дойницына // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015». - г. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. – С. 223-224.
54. Давлетшин, А.Р. Влияние активации органометаллсилоксанами цеолитосодержащих катализаторов в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции / Р.Р. Абдюшев, А.Р. Давлетшин, Э.Г. Теляшев, Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов // 7-я Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы. – г. Звенигород 2015. – С. 182-183.
55. Давлетшин, А.Р. Носители для каталитических систем на основе монтмориллонита / А.Р. Каримова, Р.Р. Абдюшев, Э.Г. Теляшев, Ю.А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, В.Н. Хакимов, Л.С. Дойницына, Е.А. Ипатова, М.Н. Рахимов // V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». Республика Алтай 2015 г. – С.179 – 180.
56. Давлетшин, А.Р. Носители для каталитических систем на основе монтмориллонита / А.Р. Каримова, Р.Р. Абдюшев, Э.Г. Теляшев, Ю.А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, В.Н. Хакимов, Л.С. Дойницына, Е.А. Ипатова, М.Н. Рахимов // V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». Республика Алтай 2015. – С.179-180.
57. Davletshin, A.R. Superacid catalysts based on montmorillonite in the process of oligomerization of butane-butylene fraction / Abdyushev R.R., Khamzin Y.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Makhmutova O.N., Yakupov N.V. // II Scientific-Technological Symposium: Catalytic hydroprocessing in oil refining. Belgrade, Serbia, April 17-23, 2016. – P. 151-152.