

На правах рукописи



ДЖАЛИЛОВА СОФИЯ НАСИБУЛЛАЕВНА

**КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КОНВЕРСИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ
ГАЗОВ C₃-C₄ В АРЕНЫ**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Пропан-бутановая фракция (ПБФ) является одним из основных компонентов природных, попутных нефтяных газов и ценным органическим сырьем для получения алкенов C_2-C_4 , высокооктановых компонентов бензина, аренов и других ценных продуктов. Наиболее перспективными для конверсии ПБФ в алкены, арены могут быть катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа MFI, которые проявляют высокую активность и селективность в реакциях дегидрирования, крекинга, олигомеризации, изомеризации и дегидроциклизации различных органических соединений. Один из наиболее нерациональных способов использования попутных нефтяных газов (ПНГ) является сжигание его на промышленных факелах. Проблема использования ПНГ при разработке нефтяных месторождений в последние годы является в России наиболее актуальной.

В связи с этим особый интерес представляет каталитический синтез ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов бензина из газообразных парафинов и олефинов. Рациональное и экономически целесообразное с минимальными капитальными затратами является направление переработки попутных нефтяных газов C_3-C_4 в ароматические углеводороды, с созданием новых эффективных модифицированных цеолитных катализаторов и физико-химических методов их активации. Общепринято, что активность и селективность микропористых цеолитов типа MFI определяют их кислотные свойства, наличие и концентрация льюисовских и бренстедовских кислотных центров, которые можно регулировать различными способами.

Наиболее актуальны новые перспективные исследования по созданию новых высокоэффективных микропористых цеолитных катализаторов, модифицирующих добавок и физико-химических методов их активации для процессов переработки легкого углеводородного сырья в низшие олефины, арены и другие ценные продукты.

Степень разработанности темы исследования. Фундаментальные исследования в области катализа и каталитических систем на основе микропористых цеолитов типа MFI проведены многими исследователями: Миначев Х.М., Романовский Б.В., Ионе К.Г., Ечевский Г.В., Иванова И.И., Кутепов Б.И., Ерофеев В.И., Дергачев А.А., Рахимов М.Ф., Даминев Р.Р., Григорьева Н.Г., Ахметов А.Ф., Восмерилов А.В., Восмерилова Л.Н., Tabak S. A., Wang D. и другие. Однако, до настоящего времени закономерности превращения пропан – бутановой фракции и низших алканов на различных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах изучены недостаточно, необходимы новые перспективные исследования зависимости кислотных характеристик цеолитного катализатора от природы модифицирующих добавок и их каталитических свойств.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности ВАК РФ 2.6.12 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», а также в области исследований, соответствующей пункту 3 паспорта специальности –

«Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья», пункту 4 паспорта специальности – «Подготовка продуктов переработки нефти и газа для нефтехимического синтеза», пункту 5 паспорта специальности – «Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа».

Целью диссертационной работы является исследование влияния модифицирующих добавок, а также низкотемпературного плазменного метода активации на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе превращения низших алканов в жидкие углеводороды.

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

1. Изучение физико-химических и кислотных свойств нового микропористого цеолита Н-ЦКЕ-ХМ, аналога цеолита типа MFI.
2. Исследование влияния модифицирующих добавок ZnO, Fe₂O₃, гетерополисоединения Mo: молибдовисмутата никеля и нанопорошка железа на кислотные и каталитические свойства высококремнеземного цеолита Н-ЦКЕ-ХМ в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции. Исследование влияния железоалюмосиликатного катализатора на кислотные и каталитические свойства.
3. Исследование влияния низкотемпературной плазмы на кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в процессе конверсии пропан-бутановой фракции ПНГ в арены.
4. Разработка технологической схемы и материального баланса процесса конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных микропористых цеолитных катализаторах.

Научная новизна

1. Изучены физико-химические, кислотные и каталитические свойства микропористого цеолита Н-ЦКЕ-ХМ, синтезированного с использованием новой органической структурообразующей добавки «Х-масла», с силикатным модулем 45 в процессе превращения пропан-бутановой фракции в арены. Установлено, что цеолит Н-ЦКЕ-ХМ, синтезированный с использованием многокомпонентной органической структурообразующей добавки «Х-масла», относится к микропористому высококремнеземному цеолиту типа MFI.

2. Цеолитные катализаторы Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированные оксидами цинка, железа, нанопорошком железа, ГПС молибдовисмутатом никеля получены впервые. Таким образом выявлено, что введение этих добавок в цеолит Н-ЦКЕ-ХМ приводит к увеличению концентрации в основном слабокислотных центров и к повышению выхода аренов из ПБФ на 3-9%.

3. Впервые показано, что предварительная активация низкотемпературной плазмой цеолитных катализаторов, модифицированных оксидом цинка и ГПС молибдовисмутатом никеля, меняет их кислотные свойства и активность катализаторов в процессе ароматизации ПБФ. Зафиксировано, что предварительная активация модифицированных цеолитных катализаторов низкотемпературной плазмой приводит к увеличению концентрации слабокислотных центров цеолитного катализатора и к повышению выхода аренов на 8-9% по сравнению с Н-ЦКЕ-ХМ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе результаты по конверсии пропан-бутановой фракции

попутных нефтяных газов на микропористом высококремнеземном цеолите H-ЦКЕ-ХМ, типа MFI, модифицированного добавками 0,5–2,0% нанопорошка Fe, 0,5–2,0% гетерополисоединений Mo (молибдовисмутата никеля) и предварительная активация катализаторов низкотемпературной плазмой позволяют значительно повысить их активность и селективность в образовании ароматических углеводородов и представляют большой интерес для специалистов, занимающихся переработкой легкого углеводородного сырья в низшие олефины и ароматические углеводороды. Использование аналогичных модифицированных цеолитных катализаторов в процессе конверсии легкого углеводородного сырья улучшают технико-экономические показатели процесса. Необходимо отметить, что прямая зависимость между кислотными и каталитическими свойствами модифицированных цеолитных катализаторов позволяет целенаправленно вести поиск новых цеолитов, способов их модификации и активации для разработки эффективных катализаторов. Разработка технологической схемы производства ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции производительностью 5 тыс. т/год по сырью предполагается использовать в практической деятельности ООО «Газпромнефть-Восток».

Методология и методы исследования. Методология исследований заключалась в системном изучении эффективности модифицированных цеолитных катализаторов в процессе превращения пропан-бутановой фракции в жидкие углеводороды с применением плазменного метода активации и стандартных методов анализа полученных продуктов. Эффективность каталитических систем исследовалась в ходе длительных испытаний на лабораторной прямоточной каталитической установке.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимость кислотных и каталитических свойств цеолитных катализаторов от природы, концентрации и способов введения модифицирующих добавок.
2. Влияние предварительной активации модифицированных цеолитных катализаторов низкотемпературной плазмой на их кислотные и каталитические свойства в процессе конверсии пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в арены.
3. Закономерностей процесса конверсии пропан-бутановой фракции и дезактивации модифицированных цеолитных катализаторов.
4. Технологическая схема и материальный баланс процесса конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных микропористых цеолитных катализаторах.

Степень достоверности и апробация результатов. Массив экспериментальных данных, полученный посредством ряда современных методов исследования (ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ, термопрограммированная десорбция аммиака, активация низкотемпературной плазмой ЦСК) подтверждает выводы и основные положения, представленные в работе. Результаты конверсии ПБФ попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды на модифицированных

цеолитных катализаторах подтверждены экспериментальными данными, полученными на каталитической установке.

Результаты диссертационной работы докладывались на XIV - XXI Международных симпозиумах имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2017 – 2020 гг.), V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (г. Томск, 2016 г.), IX-X Всероссийских научных молодежных конференциях с международным участием с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина (г. Томск, 2016 – 2017 гг.), V Научных чтениях, посвященных памяти академика А.Е. Фаворского (г. Иркутск, 2017), XVIII - XX Всероссийских научно-практических конференциях имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2017 – 2019 гг.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (г. Новосибирск, 2017 г.), VI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации» (г. Чебоксары, 2017 г.), VII Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2018 г.), 72-й - 73-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018 - 2019» (г. Москва, 2018 – 2019 гг.), VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018 г.), Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 2018 г.), Международной научной конференции «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (г. Томск, 2018 г.), Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания Института химии нефти «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science). Опубликовано 14 работ в материалах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа представлена на 141 странице машинописного текста. Работа содержит введение, четыре главы, выводы, список используемой литературы, который состоит из 131 источника, приложение, работа содержит 40 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении аргументирован выбор темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, обоснована актуальность работы, научная новизна, а также практическая значимость и отражены выносимые на защиту положения.

В первой главе проведен обзор литературных данных о строении и кислотных свойствах высококремнеземных цеолитов, представлен критический анализ литературных источников о роли влияния различных добавок на конверсию пропана и н-бутана в присутствии H – форм цеолитов типа ZSM-5. Показано, что в ароматизации алканов C₂ – C₄ лучшими оказались цеолитные катализаторы ZSM-5, модифицированные оксидами галлия и цинка. На основании сопоставительного анализа опубликованных данных было высказано предположение о том, что промотирующее действие добавок галлия и цинка в ароматизации н-бутана на ZSM-5 связано с его влиянием на процесс ароматизации его промежуточных соединений. Рассмотрены промышленные процессы переработки легких углеводородов.

Во второй главе приводится методика получения высококремнеземных цеолитов, условия модифицирования полученных образцов методом пропитки, а также режимы активации цеолитсодержащих катализаторов. Описан метод исследования кислотных свойств полученных модифицированных цеолитных катализаторов с помощью термодесорбции аммиака.

Каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов изучали на проточной установке со стационарным слоем катализатора, давлении 1 атм, температурах в области 525–600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч⁻¹. Анализ исходной ПБФ и продуктов реакции конверсии ПБФ проводили газохроматографическим методом с использованием газового хроматографа марки «Хроматэк-Кристалл 5000М».

В главе 2 изучены микропористые высококремнеземные цеолиты типа MFI, синтезированные с использованием новой и дешевой многокомпонентной органической структурообразующей добавки «Х-масла» (побочного продукта производства капролактама). Синтез высококремнеземных цеолитов проводили гидротермальным способом в автоклавах из высоколегированной нержавеющей стали при 170–175 °С в течение 6 суток (ЦКЕ-ХМ). Исходную реакционную смесь состава: 5,43R · 14,65Na₂O · Al₂O₃ · (40 – 50) SiO₂ · 2209H₂O, где R – Х-масло, готовили путем добавления к жидкому стеклу Na₂SiO₃ (29% SiO₂; 9% Na₂O; 62% H₂O) водного раствора соли Al(NO₃)₃ · 9H₂O марки «ч.д.а.» и темплат, рН реакционной смеси регулировали добавлением 0,1 м. раствора HNO₃. Для «затравки» процесса кристаллизации в реакционную смесь вводился порошок высококремнеземного цеолита (1,5 г).

Декатионирование Na-формы ЦКЕ-ХМ проводилось 1 М водным раствором NH₄NO₃ из расчета 100 г раствора на 10 г цеолита. Раствор выдерживали на водяной бане при температуре 90 °С и постоянном перемешивании в течение двух часов. После этого осадок (NH₄/ЦКЕ) отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили 2 часа при 110 °С и прокаливали при

температуре 600 °С в течение 6 ч. В качестве исходного образца исследовался катализатор Н-ЦКЕ-ХМ с силикатным модулем (M=45).

Модифицирование высококремнеземного цеолита проводили двумя методами (метод пропитки по влагоемкости цеолита и метод сухого смешения).

Методом пропитки приготовлены образцы Н-ЦКЕ-ХМ с содержанием: 1-5 мас.% ZnO, 0,5 – 2,0% Fe₂O₃, 0,5 – 2,0% ГПС молибдоввисмутата никеля.

Наноразмерные частицы металлов – модификаторов были получены методом электрического взрыва проводника в среде инертного газа (азот, аргон). Получен следующий порошок наноразмерного металла: железо, размер частиц металла находился в интервале 20 – 300 нм. Средний размер частиц железа – от 80 до 130 нм. Катализаторы готовили сухим смешением наноразмерных порошков металлов и порошка Н – ЦКЕ – ХМ в шаровой вибрационной мельнице на воздухе в течение 12 ч, были получены Fe-содержащие катализаторы. После модифицирования порошки катализаторов прессовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию катализатора 0,5 – 0,25 мм.

На Рисунке 1 представлен ИК – спектр цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-ХМ.

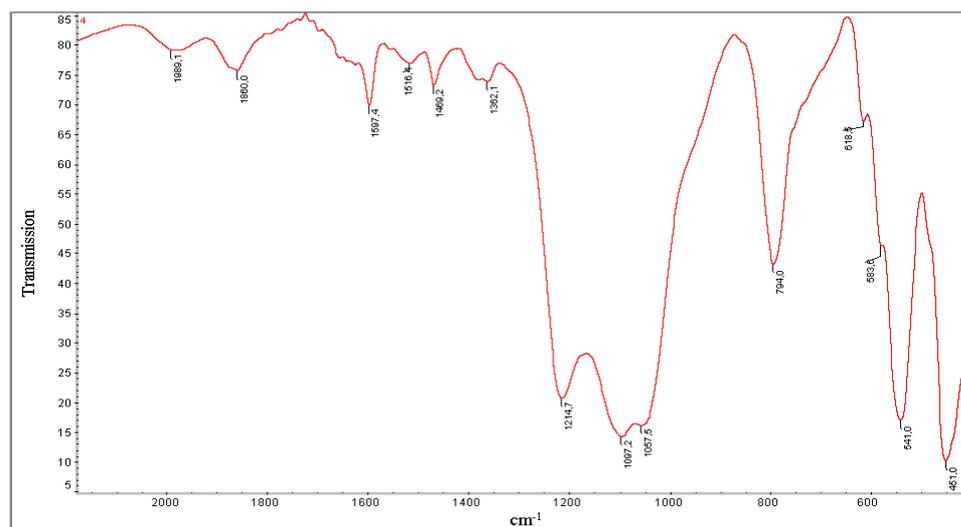


Рисунок 1 – ИК – спектр цеолитного катализатора Н – ЦКЕ – ХМ

По данным ИК-спектроскопии полученный образец цеолита в деканированной форме Н-ЦКЕ-ХМ относится к микропористым высококремнеземным цеолитам типа MFI (ZSM-5).

На Рисунке 2 представлена микрофотография частиц высококремнеземного цеолита Н-ЦКЕ-ХМ, полученного с помощью «Х-масла». Частицы цеолита имеют форму 3-х типов: гексагональной призмы размером: длина – до 25, ширина – до 14, высота – до 8 мкм; параллелепипеда размером: длина – до 24, ширина – до 6, высота – до 6 мкм; из «гроздьев» сферополлиэдров размером: длина – до 14, ширина – до 5, высота – до 6 мкм; размер «грозди» может достигать до 30 мкм. Образование частиц высококремнеземного цеолита в 3-х видах в процессе гидротермального синтеза можно, по-видимому, объяснить наличием в составе «Х-масла» 3-х основных компонентов: циклогексанона (до 5%), димеров

циклогексанона (до 40-60%) и олигомеров циклогексанона и сложных моно- и дикарбоновых кислот (остальное).

В работе также изучали образец железоалюмосиликата, который был синтезирован по той же методике, что и высококремнеземный цеолит ЦКЕ-ХМ, но только часть алюминия была замещена в реакционной смеси на железо в процессе гидротермального синтеза и имел следующий конечный состав: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$; $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 550$. Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,27\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,34\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,1\%$; остальное SiO_2 .

Частицы высококремнеземного цеолита железоалюмосиликата (ЦКЕ-железоалюмосиликат) преимущественно состоят из гроздьев полиэдров размером: длина – до 3, ширина – до 1, высота – до 2 мкм; размер «грозди» может достигать до 7 мкм (Рисунок 3).

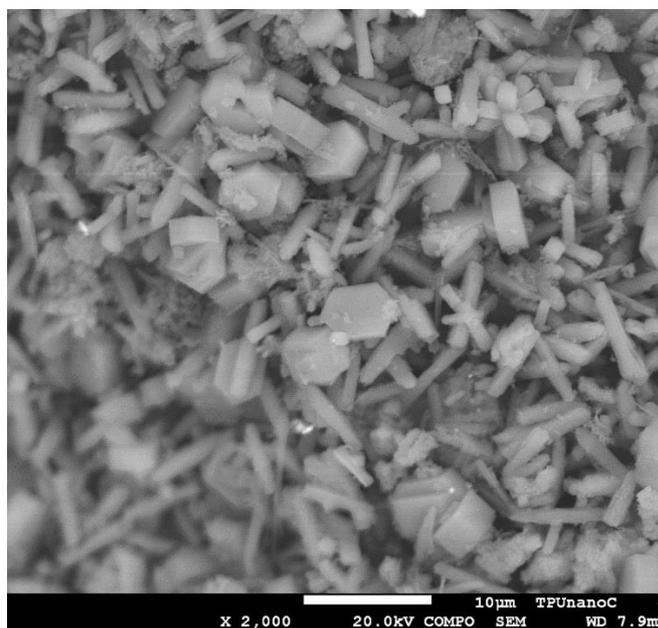


Рисунок 2 – Микрофотография
высококремнеземного цеолита
H-ЦКЕ-ХМ

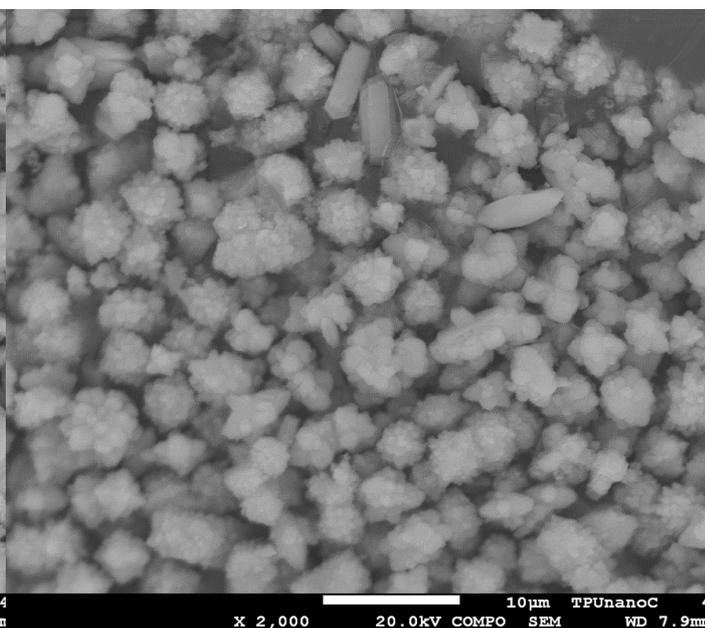


Рисунок 3 – Микрофотография
высококремнеземного цеолита
FeЦКЕ-ХМ

В качестве сравнения был исследован промышленный катализатор, марка T-455. Структурный тип: цеолит типа ZSM-5. Силикатный модуль равен 50. Удельная поверхность $285 \text{ м}^2/\text{г}$. Диаметр гранул 1,6 – 2,0 мм. Производитель Германия.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение.

Предварительную активацию высококремнеземных модифицированных цеолитов (ВКЦ) H-ЦКЕ-ХМ, проводили низкотемпературной плазмой диффузного разряда, создаваемой в атмосфере воздуха при подаче 4-х наносекундного импульса напряжения амплитудой 25 кВ от генератора NPG-3500N на острый катод с малым радиусом кривизны, равным 0,2 мм.

Диффузный тип разряда низкотемпературной плазмы образуется при подаче очень короткоживущих высоковольтных импульсов напряжения наносекундной длительности на электрод с малым радиусом кривизны. В результате этого

происходит значительное усиление электрического поля и электроны в разрядном промежутке начинают переходить в режим убегания (так называемые «убегающие электроны»). По мере движения от катода к аноду за счет столкновений с другими молекулами газовой атмосферы «убегающие электроны» образуют дополнительные лавины «убегающих электронов», пересекающиеся между собой, таким образом осуществляя предыонизацию разрядного промежутка.

Образцы гранул модифицированных ВКЦ Н-ЦКЕ-ХМ в кварцевой кювете помещались на заземленный анод газоразрядной камеры на расстоянии 8 мм от острия катода, после чего подвергались плазменной обработке в течении 10 минут с частотой 100 Гц, что соответствует 60000 импульсам в секунду.

В ходе предварительной низкотемпературной плазменной обработки образцов катализаторов происходит сильная ионизация молекул кислорода и паров воды газовой атмосферы высоковольтной камеры плазменной установки, с образованием ионов O^{2-} , OH^- и H^+ . Затем образующиеся ионы O^{2-} , OH^- и H^+ взаимодействуют с различными кислотными центрами катализатора, в результате чего образуются дополнительные слабокислотные и сильнокислотные центры на поверхности цеолитных катализаторов, модифицированных и активированных низкотемпературной плазмой.

Результаты исследования продуктов конверсии пропан-бутановой фракции ПНГ на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом цинка и подвергнутых плазменной обработке, приведены на Рисунках 5 – 7.

Изучение реакции превращения ПБФ на чистом цеолите Н-ЦКЕ-ХМ показало, что с повышением температуры с 525 до 600 °С выход жидких продуктов увеличивается с 50,8 до 56,0% за счет повышения степени превращения ПБФ с 74,6 до 81,6% (Рисунок 5-6).

Введение в исходный цеолит Н-ЦКЕ-ХМ 1–5% оксида цинка (1–5% ZnO / 99–95% Н-ЦКЕ-ХМ) приводит с ростом температуры реакции конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к повышению выхода жидких углеводородов (аренов). Наибольший выход жидких продуктов конверсии ПБФ достигается при 600 °С на катализаторах 1% ZnO / 99% Н-ЦКЕ-ХМ и 3% ZnO/97% Н-ЦКЕ-ХМ и составляют 63,7% и 64,4% соответственно при 600 °С и объемной скорости подачи ПБФ 240 ч⁻¹. (Рисунок 6, 1–5% ZnO / 99–95% Н-ЦКЕ-ХМ). С ростом температуры реакции превращения пропан-бутановой фракции среди газообразных продуктов увеличивается выход низших олефинов C₂–C₃, суммарное содержание олефинов C₂–C₃ повышается с 6,6 до 12,7% (Рисунок 7), что обусловлено преимущественным протеканием реакций дегидрирования и крекинга алканов C₃–C₄ с образованием олефинов C₂–C₃ и алканов.

Предварительная низкотемпературная плазменная активация цеолитсодержащих катализаторов 1–5% ZnO / 99–95% Н-ЦКЕ-ХМ приводит с ростом температуры реакции конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к значительному повышению степени превращения ПБФ с 86,5 до 94,0% и выходу жидких продуктов (аренов) по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-ХМ (Рисунок 5-7, 1–5% ZnO / 99–95% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма)).

Схема активации ВКЦ Н-ЦКЕ-ХМ, низкотемпературной плазмой, представлена на Рисунке 4.

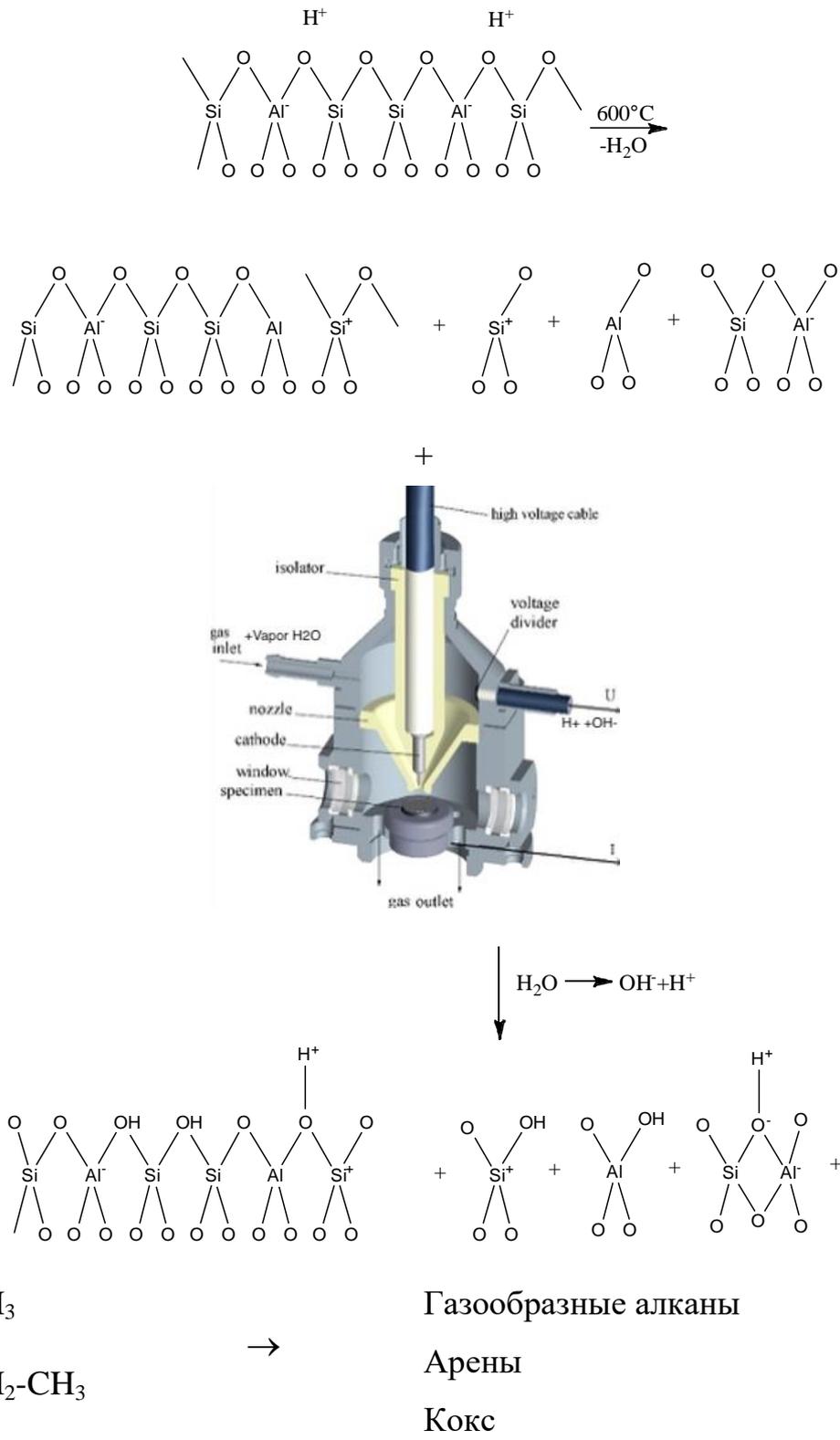
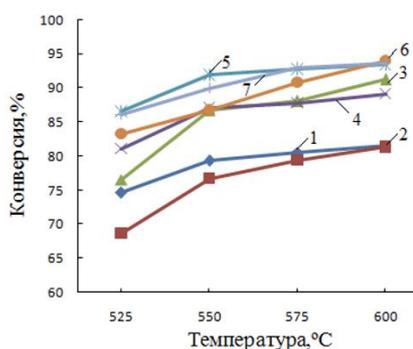
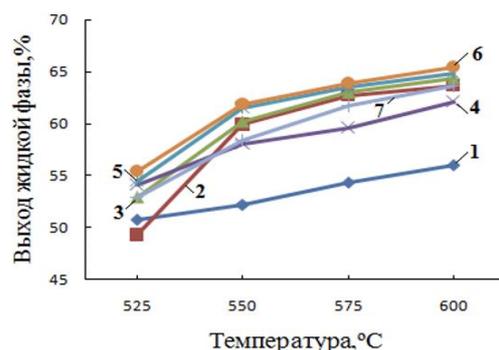


Рисунок 4 – Схема активации цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-ХМ, низкотемпературной плазмой

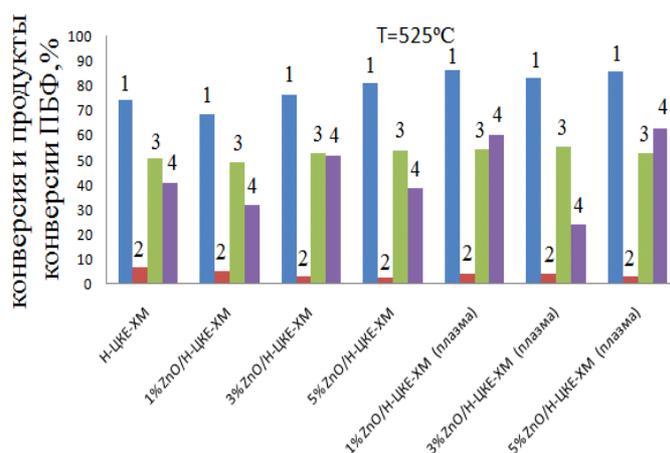


1 – H-ЦКЕ-ХМ, 2 – 1,0% ZnO / 99,0% H-ЦКЕ-ХМ, 3 – 3,0% ZnO / 97,0% H-ЦКЕ-ХМ, 4 – 5,0% ZnO / 95,0% H-ЦКЕ-ХМ, 5 – 1,0% ZnO / 99,0% H-ЦКЕ-ХМ (плазма), 6 – 3,0% ZnO / 97,0% H-ЦКЕ-ХМ (плазма), 7 – 5,0% ZnO / 95,0% H-ЦКЕ-ХМ (плазма)
Рисунок 5 – Зависимость конверсии ПБФ в арены от температуры на цеолитных катализаторах



1 – H-ЦКЕ-ХМ, 2 – 1,0% ZnO / 99,0% H-ЦКЕ-ХМ, 3 – 3,0% ZnO / 97,0% H-ЦКЕ-ХМ, 4 – 5,0% ZnO / 95,0% H-ЦКЕ-ХМ, 5 – 1,0% ZnO / 99,0% H-ЦКЕ-ХМ (плазма), 6 – 3,0% ZnO / 97,0% H-ЦКЕ-ХМ (плазма), 7 – 5,0% ZnO / 95,0% H-ЦКЕ-ХМ (плазма)
Рисунок 6 – Зависимость выхода жидкой фазы из ПБФ от температуры на цеолитных катализаторах

На Рисунке 7, представлена сравнительная характеристика каталитической активности Zn – содержащих катализаторов в процессе конверсии ПБФ в жидкие углеводороды при T=525 °C.

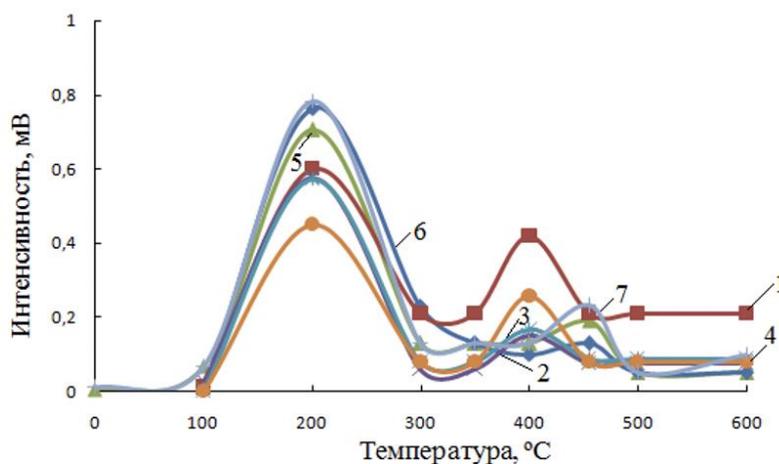


1 – Конверсия, %; 2 – Выход алкенов C₂-C₃, %; 3 – Выход ароматических углеводородов, %; 4 – Выход алканов C₁-C₂

Рисунок 7 – Сравнительная характеристика каталитической активности Zn – содержащих катализаторов в процессе конверсии ПБФ в жидкие углеводороды при 525 °C

Исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов, модифицированных ZnO, показало, что повышение концентрации обоих типов кислотных центров в цеолитах, модифицированных 1-5% ZnO и активированных плазменной обработкой, а также и значительное увеличение выхода жидких углеводородов из ПБФ с 56,0% для Н-ЦКЕ-ХМ до 65,5% для цеолитного катализатора 3% ZnO/97 % Н-ЦКЕ-ХМ можно объяснить тем, что в процессе проведения предварительной низкотемпературной плазменной активации происходит сильная ионизация молекул кислорода и паров воды, которые присутствуют в воздухе камеры плазменной установки, и получающиеся ионы O^2 , OH^- и H^+ взаимодействуют с различными кислотными центрами катализатора (Рисунок 4), что приводит к возрастанию концентрации как слабокислотных, так и сильнокислотных форм десорбции аммиака (Рисунок 8).

В результате чего образуются дополнительные слабокислотные и сильнокислотные центры на поверхности модифицированных и активированных низкотемпературной плазмой цеолитных катализаторов, что и приводит к значительному повышению их активности и увеличению выхода жидких углеводородов (аренов) в процессе конверсии пропан-бутановой фракции.



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 1,0% ZnO / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 3,0% ZnO / 97,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 5,0% ZnO / 95,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 5 – 1,0% ZnO / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма), 6 – 3,0% ZnO / 97,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма), 7 – 5,0% ZnO / 95,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма)

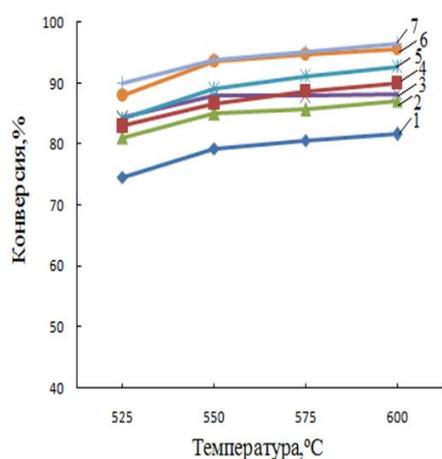
Рисунок 8 – Кривые термодесорбции аммиака из цеолитов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1-5% ZnO и активированных плазмой:

Модифицирование исходного цеолита Н-ЦКЕ-ХМ 0,5–2,0% ГПС (Mo-Bi-Ni) (0,5–2,0% ГПС (Mo-Bi-Ni) / 99,5–98,0% Н-ЦКЕ-ХМ) приводит с ростом температуры реакции конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к повышению выхода жидких углеводородов (аренов) и степени превращения ПБФ с 81,1 до 87,2% для 0,5% ГПС (Mo-Bi-Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-ХМ (Рисунок 9-10, 0,5–2,0% ГПС (Mo-Bi-Ni) / 99,5–98,0% Н-ЦКЕ-ХМ). Предварительная низкотемпературная плазменная активация цеолитсодержащих катализаторов 0,5–2,0% ГПС (Mo-Bi-Ni) / 99,5–98,0% Н-ЦКЕ-ХМ приводит с

ростом температуры реакции конверсии ПБФ с 525 до 600 °С к значительному повышению степени превращения ПБФ с 90,1 до 96,6% и выходу жидких продуктов (аренов) по сравнению с исходным Н-ЦКЕ-ХМ (Рисунок 9 – 10; 0,5 %–2,0 % ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,5–98,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма).

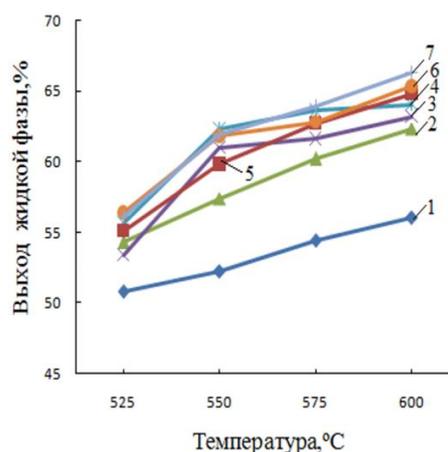
Максимальный выход жидких продуктов конверсии ПБФ наблюдается на цеолитном катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированном 2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni), и составляет 66,3% при 600 °С, что значительно больше, по сравнению с 56,0% аренов C_{7+} , образующихся на исходном Н-ЦКЕ-ХМ при 600 °С.

Модифицирование Н-ЦКЕ-ХМ 0,5–2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) приводит к изменению их кислотных характеристик. Концентрация слабокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ составляет 675 мкмоль/г, с повышением содержания от 0,5 до 2,0% ГПС в Н-ЦКЕ-ХМ происходит увеличение концентрации слабокислотных центров с 675 до 712 мкмоль/г. Концентрация сильнокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ составляет 421 мкмоль/г и с повышением содержания от 0,5 до 2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) в Н-ЦКЕ-ХМ понижается концентрация сильнокислотных центров с 299 до 215 мкмоль/г (Таблица 1).



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 0,5% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 1,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 5 – 0,5% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма), 6 - 1,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма), 7 – 2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма)

Рисунок 9 - Зависимость конверсии ПБФ в арены от температуры на цеолитных катализаторах



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 0,5% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 1,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 5 – 0,5% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма), 6 - 1,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма), 7 – 2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ (плазма)

Рисунок 10 - Зависимость выхода жидкой фазы из ПБФ от температуры на цеолитных катализаторах

Кислотные характеристики для Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Bi–Ni) и подвергнутых низкотемпературной плазменной активации,

значительно отличаются от кислотных характеристик Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni). Низкотемпературные пики десорбции аммиака из цеолитов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) и активированных плазмой, смещаются в область более высоких температур и составляют T_m пиков 215 и 225 °С для 0,5% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ и 2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ соответственно, по сравнению с исходным цеолитом Н-ЦКЕ-ХМ. Также высокотемпературные пики десорбции аммиака из цеолитов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) и активированных плазмой, значительно смещаются в область более высоких температур с T_m пиков 405 °С для Н-ЦКЕ-ХМ и до 460 и 470 °С для образцов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) и активированных низкотемпературной плазмой соответственно (Таблица 1).

Таблица 1 – Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов

Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль / г		
	I форма	II форма	I форма	II форма	сумма
0,5% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ	210	460	675	299	974
1,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ	210	450	697	286	983
2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ	210	440	712	215	927
0,5% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, плазма	215	460	695	313	1008
1,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, плазма	220	465	710	320	1030
2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, плазма	225	470	725	335	1060

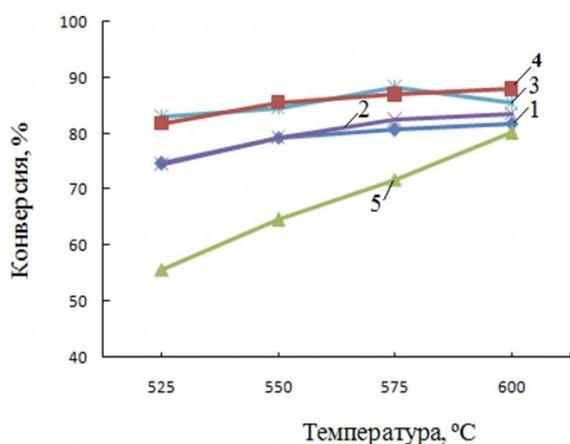
Примечание - T_I , T_{II} – температура максимумов пиков для I и II формы десорбции аммиака и концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная соответственно.

Суммарные концентрации кислотных центров Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) и подвергнутых плазменной активации, с ростом концентрации ГПС в цеолите от 0,5 до 2,0% повышаются с 1008 до 1060 мкмоль/г. Необходимо отметить, что кислотные характеристики цеолитных катализаторов, модифицированных 0,5–2,0% ГПС (Мо–Ві–Ni) и подвергнутых активации низкотемпературной плазмой, хорошо согласуются с их каталитической активностью.

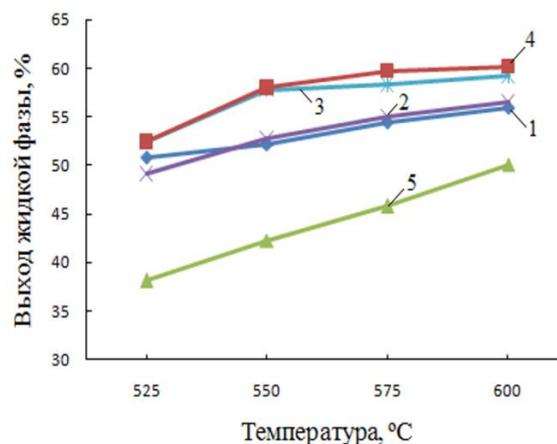
Результаты исследования процесса конверсии ПБФ на Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных оксидом железа, приведены на Рисунках 11 – 12.

Из приведенных данных следует, что степень конверсии пропан – бутановой фракции повышается с увеличением температуры для всех образцов катализатора с модификатором Fe_2O_3 и промышленного катализатора. Повышение конверсии ПБФ приводит к увеличению выхода низших алканов (метан), а также моноароматических углеводородов (бензол, толуол). Степень конверсии на модифицированном цеолите 2,0% Fe_2O_3 / 98,0% ЦКЕ-ХМ достигает максимума 87,9% при 600 °С по сравнению с немодифицированным и промышленным катализатором.

Концентрация слабокислотных центров для промышленного катализатора уменьшается до 280 мкмоль/г по сравнению с 600 мкмоль/г для Н-ЦКЕ-ХМ и до 682 мкмоль/г для 0,5% Fe_2O_3 / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ. С дальнейшим повышением содержания от 0,5 до 2,0% Fe_2O_3 в Н-ЦКЕ-ХМ происходит увеличение концентрации слабокислотных центров с 682 до 786 мкмоль/г. Концентрация сильнокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ составляет 421 мкмоль/г и с повышением содержания от 0,5 до 2,0% Fe_2O_3 в Н-ЦКЕ-ХМ происходит повышение концентрации сильнокислотных центров с 203 до 276 мкмоль/г (Таблица 2).



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 0,5% Fe_2O_3 / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 1,0% Fe_2O_3 / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 2,0% Fe_2O_3 / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ,
5 – промышленный катализатор
Рисунок 11 – Зависимость конверсии ПБФ в арены от температуры на цеолитных катализаторах



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 0,5% Fe_2O_3 / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 1,0% Fe_2O_3 / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 2,0% Fe_2O_3 / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ,
5 – промышленный катализатор
Рисунок 12 – Зависимость выхода жидкой фазы из ПБФ от температуры на цеолитных катализаторах

Таблица 2 - Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов с различными добавками оксида железа по данным ТД NH_3

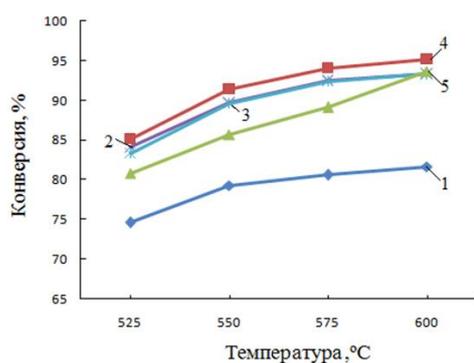
Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль / г		
	I форма	II форма	I форма	II форма	сумма
0,5% Fe_2O_3 / 95,5% Н-ЦКЕ-ХМ	215	455	682	203	885
1,0% Fe_2O_3 / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ	220	460	755	250	1005
2,0% Fe_2O_3 / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ	220	460	786	276	1062
Промышленный катализатор	200	400	280	145	425

Также были исследованы каталитические свойства железоалюмосиликата FeЦКЕ-ХМ ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3=50$; $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3=550$) и Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированного 0,5–2,0% нанопорошками железа. Результаты, представлены на Рисунках 13-14:

Из рисунка 13 видно, что степень конверсии пропан – бутановой фракции повышается с увеличением температуры для всех образцов катализатора с модификатором 0,5–2,0% n-Fe / 99,5-98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, а у железоалюмосиликата составляет 93,6% при 600 °С.

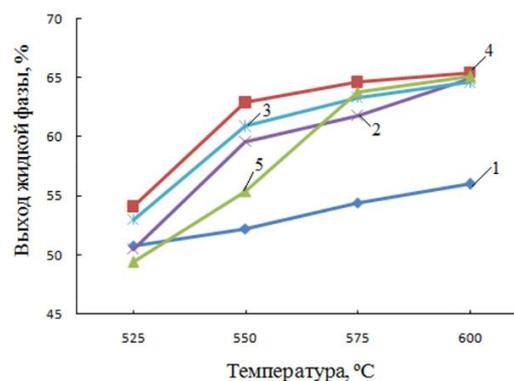
Степень конверсии на Н-ЦКЕ-ХМ модифицированном 2,0% n - Fe / 98% ЦКЕ-ХМ выше, чем на образцах 0,5% и 1,0% n - Fe / 98% ЦКЕ-ХМ и достигает максимума 95,2% при 600 °С.

С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 2,0% n – Fe / 98,0% ЦКЕ-ХМ выход жидких продуктов становится максимальным (65,4 мас.%) среди всех модифицированных образцов 0,5-2,0% n-Fe при температуре 600 °С. На железоалюмосиликате также увеличивается выход жидких продуктов из ПБФ с повышением температуры и составляет 65,1% при 600 °С.



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 0,5% n-Fe / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 1,0% n-Fe / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 2,0% n-Fe / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 5 – FeЦКЕ-ХМ ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3=50$; $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3=550$)

Рисунок 13 – Зависимость конверсии ПБФ в арены от температуры на цеолитных катализаторах



1 – Н-ЦКЕ-ХМ, 2 – 0,5% n-Fe / 99,5% Н-ЦКЕ-ХМ, 3 – 1,0% n-Fe / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 4 – 2,0% n-Fe / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, 5 – FeЦКЕ-ХМ ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3=50$; $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3=550$)

Рисунок 14 – Зависимость выхода жидкой фазы из ПБФ от температуры на цеолитных катализаторах

Концентрация сильнокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ составляет 421 мкмоль/г и с повышением содержания от 0,5– 1,0% n-Fe в Н-ЦКЕ-ХМ происходит небольшое снижение концентрации сильнокислотных центров с 248 до 257 мкмоль/г. Необходимо отметить, что суммарные концентрации кислотных центров Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных n-Fe, с ростом концентрации от 0,5 до 2,0% n-Fe, понижаются с 989 до 980 мкмоль/г, преимущественно за счет уменьшения концентрации слабокислотных центров (Таблица 3).

Таблица 3 - Кислотные свойства железоалюмосиликата и цеолитного катализатора с различными добавками нанопорошка железа, по данным ТД NH₃

Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль / г		
	I форма	II форма	I форма	II форма	сумма
0,5% n-Fe / 95,5% Н-ЦКЕ-ХМ	215	455	741	248	989
1,0% n-Fe / 99,0% Н-ЦКЕ-ХМ	220	460	723	257	980
2,0% n-Fe / 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ	220	460	703	244	947
FeЦКЕ-ХМ	210	435	769	244	1013

Концентрация сильнокислотных центров для Н-ЦКЕ-ХМ составляет 421 мкмоль/г и с повышением содержания от 0,5– 1,0% n-Fe в Н-ЦКЕ-ХМ происходит повышение концентрации сильнокислотных центров с 248 до 257 мкмоль/г. Необходимо отметить, что суммарные концентрации кислотных центров Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных n-Fe, с ростом концентрации от 0,5 до 2,0% n-Fe, понижаются с 989 до 947 мкмоль/г, преимущественно за счет уменьшения концентрации слабокислотных центров. В целом необходимо отметить, что кислотные характеристики хорошо коррелируют с их каталитической активностью. Цеолитные катализаторы, модифицированные 0,5; 1,0 и 2,0% n-Fe, и имеющие близкие суммарные концентрации кислотных центров 989 и 947 мкмоль/г, также на них имеются близкие выходы жидких углеводородов 64,9% и 63,3% соответственно. Максимальный выход жидких углеводородов из ПБФ наблюдается на железоалюмосиликате FeЦКЕ–ХМ (SiO₂ / Al₂O₃=50; SiO₂ / Fe₂O₃ =550) при 600 °С и составляет 65,1%, а суммарная концентрация кислотных центров 1013 мкмоль/г. Таким образом, цеолитные катализаторы, модифицированные нанопорошками железа, являются активными и селективными в реакциях дегидрирования, крекинга, олигомеризации и ароматизации низших алканов C₃–C₄ пропан-бутановой фракции, за счет чего на них наблюдается более высокий выход ароматических углеводородов из низших алканов.

В четвертой главе была разработана принципиальная технологическая схема установки получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на цеолитсодержащих катализаторах и рассчитан материальный баланс блока получения ароматических углеводородов из ПБФ.

При разработке технологии процесса получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на ЦСК необходимо считать, что наиболее перспективным направлением является использование в качестве

Продолжение таблицы 4

5	арены $C_6 - C_9$
6	углеводородные газы
7	топливный газ $C_1 - C_2$
8	газы регенерации

Экспликация оборудования

Таблица 5 – Экспликация оборудования

Позиция	Наименование	Кол-во
П-1, П-2	Печь-подогреватель	2
Р-1, Р-2	Реактор	2
К-1	Колонна ректификационная	1
Т-1-Т-3	Теплообменник	3
АВО-1, АВО-2	Аппарат воздушного охлаждения	2
Н1-Н4	Насос	4
НЦ-1	Насос циркуляционный	1
В-1	Воздуходувка	1
Е-2, Е-3	Емкость продуктовая	2
Е-4	Емкость для сжиженных газов	1
Е-1	Емкость для сырья	1
КП-1	Компрессор	1

Пропан-бутановой фракция (ПБФ) из емкости Е-1, насосом Н-1 (Н-2) под давлением 0,5 - 1,0 Мпа подается в теплообменники Т-3, Т-2, Т-1, подогревается катализатором (Рисунок 15). Далее ПБФ в подогревателе-печи П-2 разогревается до температуры реакции (550 – 600 °С) и поступает на слой катализатора в реактор

P-1 (P-2). Катализат через теплообменник Т-1 поступает на ректификационную колонну К-1. В низу колонны К-1 конденсируется фракция аренов $C_{10} - C_{12}$ (нафталиновые углеводороды), которая далее через теплообменник Т-2 собирается в емкость Е-3 аренов $C_{10} - C_{12}$ (нафталиновые углеводороды). Смесь углеводородных газов и аренов $C_6 - C_9$ с верха колонны К-1 через Т-3, водяной холодильник и аппарат воздушного охлаждения АВО-1, где происходит охлаждение до температуры 30 - 40 °С, подается в емкость-сепаратор ЕС. В емкости-сепараторе ЕС происходит отделение аренов $C_6 - C_9$ от углеводородных газов $C_1 - C_4$. Часть аренов $C_6 - C_9$ подается в виде флегмы на орошение в колонну К-1.

Из низа емкости-сепаратора ЕС насосом Н-3 (Н-4) стабильная фракция аренов $C_6 - C_9$ подается в емкость Е-2 товарной фракции аренов $C_6 - C_9$.

Остаточная фракция нафталиновых углеводородов $C_{10} - C_{12}$ с низа колонны К-1 через теплообменник Т-2, охлаждается в аппарате воздушного охлаждения АВО-2 и затем поступает в товарную емкость фракции аренов $C_{10} - C_{12}$.

Углеводородная фракция $C_1 - C_4$ компрессором КП-1 сжимается до давления 1,5 Мпа и затем сжиженная остаточная ПБФ собирается и хранится в емкости-сепараторе Е-4 и направляется в Е-1, а фракция углеводородов $C_1 - C_2$ используется в виде топлива для печей П-1 и П-2 или других целей.

После окончания цикла работы катализатора, подачу сырья переключают на другой реактор P-2 (P-1). Поток газобразного азота адсорбированные углеводороды вытесняются из слоя катализатора реактора P-1 (P-2) и поступают на факел. Затем газобразный азот циркуляционным насосом НЦ-1 подается на циркуляцию. Температура циркуляционного газа подогревателем П-1 поднимается до температуры регенерации (550 °С). Далее в циркуляционном газе увеличивается концентрация кислорода за счет подачи воздуха воздуходувкой В-1. По окончании регенерации реактор P-1 (P-2) продувается потоком газобразного азота.

В ходе проведения каталитического процесса превращения пропан-бутановой фракции (ПБФ) в ароматические углеводороды происходит отложение кокса на поверхности цеолитсодержащего катализатора, что приводит к потере его активности и изменению селективности за счет снижения степени превращения исходного сырья, поэтому с целью восстановления активности необходимо проводить регенерацию дезактивированного катализатора. В зависимости от степени отработки катализатора регенерацию и активацию цеолитсодержащего катализатора на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 проводят в 4 стадии.

Проведенные испытания цеолитсодержащего катализатора в конверсии пропан-бутановой фракции в арены показали, что межрегенерационный пробег катализатора составляет 240 часов, а количество циклов регенерации цеолитсодержащего катализатора не менее 6 циклов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При введении в цеолит модифицирующей добавки 0,5–2,0 мас.% Fe_2O_3 с повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем для образца с 2,0% Fe_2O_3 / ЦКЕ-ХМ выход жидкой фазы становится максимальным (60,2 мас.%) среди всех образцов при температуре 600 °С.

2. Исследовано влияние способов модифицирования цеолита Н-ЦКЕ-ХМ добавками железа: методом пропитки цеолита, сухим смешением 0,5–2,0 масс.% нанопорошков железа и цеолита и изоморфным замещением части катионов Al в решетке цеолита на катионы Fe (III) в процессе гидротермального синтеза. Влияние различных способов модифицирования цеолита Н-ЦКЕ-ХМ добавками железа показало, что максимальный выход аренов превращения ПБФ наблюдается на катализаторе 2,0% n - Fe / 99,0% ЦКЕ-ХМ и железоалюмосиликате FeЦКЕ-ХМ ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3=50$; $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 =550$) и составляют 65,4 и 65,1% соответственно, что хорошо согласуется с их кислотными свойствами.

3. Впервые исследовано влияние предварительной обработки низкотемпературной плазмой цеолитных катализаторов Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1, 3 и 5% ZnO, на кислотные и каталитические свойства в процессе конверсии ПБФ в арены. Установлено, что введение 1 и 3% ZnO в цеолит Н-ЦКЕ-ХМ и последующая предварительная активация цеолитных катализаторов низкотемпературной плазмой позволяет значительно повысить концентрацию преимущественно слабокислотных центров катализаторов и увеличить выход аренов до 64,9 и 65,5% из ПБФ при 600 °С, что на 8-9% больше, чем на исходном Н-ЦКЕ-ХМ.

4. Впервые изучены кислотные и каталитические свойства цеолита Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных молибдоввисмутатом никеля. Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-ХМ 0,5–2,0% ГПС (Mo–Bi–Ni) и предварительная активация катализаторов низкотемпературной плазмой приводит с ростом температуры конверсии ПБФ к значительному повышению содержания аренов до 65,3% и 66,3% при 600 °С на катализаторах 1,0% и 2,0% ГПС (Mo–Bi–Ni) / 99,0% и 98,0% Н-ЦКЕ-ХМ, что значительно больше, чем на исходном Н-ЦКЕ-ХМ (56,0%).

5. Разработаны технологическая схема и материальный баланс процесса конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных микропористых цеолитных катализаторах.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях

1. Джалилова, С.Н. Исследование и корректировка технологических режимов процессов подготовки нефтяного сырья / С.Н. Джалилова, Н.В. Ушева, В.И. Ерофеев // Успехи современного естествознания. – 2017. - № 4. - С. 19-23.

2. Dzhililova, S. N. Acidic and Catalytic Properties of Zeolite Modified by Zinc in the Conversion Process of Lower C_3 – C_4 Alkanes / V. I. Erofeev, V. V. Khasanov, S. N. Dzhililova, W. P. Reschetilowski, A. A. Syskina, L. A. Bogdankova // Catalysts. - 2019. - Vol.9. – P. 421 – 431.

3. Dzhaliilova, S. N. Conversion of the propane-butane fraction into arenes on MFI zeolites activated by diffuse discharge plasma / M. Erofeev, V. Ripenko, V. Erofeev, S. Dzhaliilova, V. Tarasenko // XIV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications. – International Society for Optics and Photonics. - 2019. – Т. 11322. – С. 113222W.

4. Dzhaliilova, S. N. Conversion of the Propane-Butane Fraction into arenes on MFI Zeolites Modified by Zinc Oxide and Activated by Low-Temperature Plasm / V. I. Erofeev, S. N. Dzhaliilova, M. V. Erofeev, V. S. Ripenko, W. P. Reschetilowski // *Molecules*. - 2020. - Vol.25(11) – P. 2704.

5. Джалилова С.Н. Получение жидких углеводородов из попутных нефтяных газов C₃-C₄ на цеолитсодержащих катализаторах / С. Н. Джалилова, Д. С. Мигачева, В. И. Ерофеев // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии», Новосибирск, 5-9 июня 2017. - Новосибирск, 2017. - С.179.

6. Джалилова, С. Н. Синтез ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах / С. Н. Джалилова, В. В. Хасанов, В. И. Ерофеев // *Современные проблемы химической науки и фармации: сб. материалов VI всероссийской конференции с международным участием (к 50-летию Чувашского государственного университета им. И. Н. Ульянова)*. – Чебоксары: Изд-во Чуваш.ун-ва, 2017. - С.28-29.

7. Джалилова, С. Н. Конверсия попутных нефтяных газов в арены на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом галлия / С. Н. Джалилова // *Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов VII всероссийской конференции с международным участием*. – Чебоксары: Изд-во Чуваш.ун-ва, 2018. - С.102 - 103.

8. Джалилова, С. Н. Получение ароматических углеводородов из низших алканов на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом галлия / С. Н. Джалилова // *Сборник трудов 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2018»*. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. - С. 315.

9. Джалилова, С. Н. Конверсия пропан-бутановой фракции в арены на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом галлия / С. Н. Джалилова // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых*. Томск, 21 - 24 мая 2018. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. - С. 295 - 296.

10. Джалилова, С. Н. Превращение пропан-бутановой фракции в жидкие углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом цинка / С. Н. Джалилова // VIII Всероссийская цеолитная конференция. «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», Уфа, 18 - 20 июня 2018. - С. 169 - 170.

11. Джалилова, С. Н. Превращение пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах / С. Н. Джалилова // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири*. В 2-х томах. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – С. 311-313.

12. Джалилова, С. Н. Получение ароматических углеводородов из низших алканов на цеолитных катализаторах модифицированных оксидом галлия / С. Н. Джалилова // *Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» 1 - 5 октября 2018*, Томск: Издательский Дом ТГУ, 2018. – С. 803

13. Джалилова, С. Н. Каталитические свойства цеолита, модифицированного гетерополисоединениями состава Co-Mo-Vi / С. Н. Джалилова // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XX Международной научно-практической конференции*

имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых, 20–23 мая 2019, Томск: Изд-во ТПУ, 2019. - С. 358 - 359.

14. Джалилова, С. Н. Превращение низших алканов в высокооктановые компоненты, на цеолитном катализаторе H-ЦКЕ-ХМ / Ga₂O₃ / С. Н. Джалилова // Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития: сборник научных трудов международной научной конференции, г. Томск, 12–16 ноября 2018, Томск: Изд-во ТПУ, 2018. — С. 205 - 206.

15. Джалилова, С. Н. Кислотные и каталитические свойства галлий содержащего цеолита в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции / С. Н. Джалилова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина. В 2-х томах. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. —С. 272 -274.

16. Джалилова, С. Н. Кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM- 5, модифицированного цинком, в процессе конверсии низших алканов в ароматические углеводороды / С. Н. Джалилова // Сборник трудов 73-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2019». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2019. - С. 72-73.

17. Джалилова, С. Н. Влияние природы цинка на селективность образования аренов из пропан-бутановой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах, активированных плазмой / С. Н. Джалилова, В. И. Ерофеев, М. В. Ерофеев, В. С. Рипенко // Тезисы докладов International Workshop «Multiscale Biomechanics and Tribology T29 of Inorganic and Organic Systems», Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания института химии нефти «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» 1– 5 октября 2019. - Томск: Издательский Дом ТГУ, 2019. - С. 746.

18. Джалилова С. Н. Конверсия попутных нефтяных газов C3 – C4 в жидкие углеводороды на цеолитах, модифицированных ГПС (МО-ВІ-NI) / С. Н. Джалилова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. — С. 227.

Автор выражает особую признательность и благодарность научному руководителю заслуженному деятелю науки РФ, доктору технических наук, профессору Ерофееву Владимиру Ивановичу. Автор также благодарит кандидата химических наук, доцента Егорову Лидию Александровну, кандидата физико-математических наук, доцента Ерофеева Михаила Владимировича и Хасанова Вячеслава Викторовича за ценные советы и помощь в проведении исследований.