

УДК 541.128 : 661.183.6 :
: 665.656.2

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-23 В ПРОЦЕССЕ ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

© 2013 г. **Д.Н. Герасимов,**
В.В. Фадеев, А.Н. Логинова,
С.В. Лысенко

000 «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва

Введение

Каталитическая депарафинизация и изодепарафинизация — промышленные гидрокаталитические процессы, направленные на понижение температуры текучести масел и дизельных топлив. Каталитическая депарафинизация позволяет улучшать низкотемпературные свойства за счет селективного гидрокрекинга *n*-парафинов сырья. Недостатком процесса является относительно невысокий выход целевого продукта вследствие того, что *n*-парафины крекируются до легких углеводородов. Основным компонентом катализаторов депарафинизации, как правило, является цеолит ZSM-5 [1].

Основой процесса изодепарафинизации являются реакции гидроизомеризации *n*-парафинов. Получаемые при этом *изо*-парафины остаются в составе целевого продукта, что обеспечивает получение депарафинированных масел и топлив с более высокими выходами по сравнению с процессом каталитической депарафинизации. Согласно литературным данным, наиболее высокую активность в процессах гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов нормального строения проявляют бифункциональные катализаторы на основе цеолитов специфичной структуры. Такие цеолиты обладают одномерной системой каналов и десятичленными — SAPO-41 [2–4], SAPO-11 [1–3, 5–8], ZSM-22 [2, 3, 8–10], ZSM-23 [2, 3, 8, 11] — или малыми двенадца-

тичленными кольцами — SAPO-31 [3, 12]. Размеры устьев каналов, составленных из десяти- или двенадцати членных колец, варьируются от 4 до 7 Å. В состав катализаторов гидроизомеризации на основе этих цеолитов вводят такие металлы, как платина, палладий, никель и др.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению гидроизомеризации с использованием катализаторов, представляющих собой активный металл, нанесенный на порошок цеолита. При этом в качестве сырья, как правило, используются индивидуальные парафины или их смеси. Относительно небольшое количество исследований посвящено изучению процесса изодепарафинизации реального масляного сырья на формованных катализаторах, близких по своим характеристикам (пористая структура, размер и форма гранул, прочность и др.) к промышленным образцам [7, 10].

В настоящей работе исследованы показатели гранулированных катализаторов на основе цеолита ZSM-23 (Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃)) в процессе изодепарафинизации фракции 280 °С-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля.

В состав исследованных катализаторов входили: кислотный компонент — цеолит ZSM-23, металлический компонент — платина, связующее — γ -Al₂O₃. Согласно данным [2, 3, 11], ZSM-23 является одним из наиболее эффективных цеолитов в процессе гидроизомеризации *n*-парафинов. Использование платины позволяет получать более активные бифункциональные катализаторы по сравнению с такими металлами, как палладий и никель. Использование в качестве связующего γ -Al₂O₃ обусловлено его доступностью, развитой системой пор, высокими зна-

Герасимов Д.Н. — магистр техники и технологии, науч. сотрудник лаборатории нефтепереработки. Тел.: (495) 730-61-01.
E-mail: gerasimovdn@yrd.ru

Фадеев В.В. — канд. хим. наук, зам. зав. лабораторией нефтепереработки. Тел. тот же. E-mail: fadeevv@yrd.ru

Логинова А.Н. — канд. хим. наук, зав. лабораторией нефтепереработки. Тел. тот же. E-mail: loginovaan@yrd.ru

Лысенко С.В. — д-р хим. наук, советник. Тел. тот же. E-mail: lysenkosv@yrd.ru

чениями удельной площади поверхности, высокой прочностью, термической стабильностью до температур 550—600 °С.

В работе изучено влияние состава катализаторов Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃) и условий проведения процесса на основные показатели изодепарафинизации реального масляного сырья: на температуру текучести и выходы продуктов. Кроме того получены данные, позволяющие сравнить показатели работы катализаторов изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 и депарафинизации на основе цеолита ZSM-5.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Для приготовления катализаторов использовали цеолиты ZSM-23 и ZSM-5. Мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ для этих цеолитов составляло 45,9 и 50,0 соответственно. В процессе приготовления катализаторов расчетное количество порошка цеолита смешивали с необходимым количеством псевдобемита и растирали в ступке до однородности. После этого к полученной смеси небольшими порциями приливали раствор, состоящий из дистиллированной воды, азотной кислоты (1—5 об.%) и триэтиленгликоля (5—10 об.%). Полученную массу перемешивали до состояния однородной пасты и формовали с помощью лабораторного поршневого экструдера (диаметр фильеры 1,5 мм). Полученные экструдаты сушили при ступенчатом подъеме температуры (60, 80, 110 °С) и выдержке при каждой температуре в течение 2 ч, а затем дробили до гранул длиной 1,5—2,5 мм. Полученные гранулы прокаливали при температуре 550 °С в течение 10 ч в токе воздуха. Прокаленные носители пропитывали раствором H₂PtCl₆ для внесения расчетного количества платины. Состав синтезированных образцов катализаторов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав катализаторов

Номер образца катализатора	Содержание Pt, мас. %	Состав носителя, мас. %		
		ZSM-23	ZSM-5	γ -Al ₂ O ₃
1	0,30	40	—	60
2	0,30	20	—	80
3	0,30	10	—	90
4	0,45	20	—	80
5	0,15	20	—	80
6	0,30	—	40	60

Методы исследований

Образцы катализаторов и цеолитов были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов выполняли на приборе X'Pert PRO MPD с использованием излучения CuK α .

Определение пористой структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота проводили на приборе ASAP 2020. До начала анализа при остаточном давлении 50 мкм рт. ст. была проведена дегазация: образец нагревали со скоростью 10 °С/мин до 300 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2,5 ч. При обработке результатов анализа и расчете параметров пористой структуры образцов молекулу азота принимали за твердую сферу диаметром 3,86 Å, которая занимает площадь 0,162 нм².

Определение кислотных свойств катализаторов проводили методом термопрограммируемой десорбции аммиака на лабораторной установке ТПД при постоянном токе гелия. Навеску порошкообразного образца помещали на подложку из пористого кварцевого материала в ячейку, представляющую собой полую кварцевую трубку. Образец нагревали до 550 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1,5 ч. Затем температуру снижали до 100 °С и обрабатывали образец смесью гелия и аммиака. Отдув физически сорбированного аммиака проводили при той же температуре и увеличенном токе гелия в течение 1 ч. Затем температуру образца снижали до комнатной. Съемку спектра ТПД проводили при увеличении температуры образца со скоростью 5 °С/мин до 550 °С. Сигнал фиксировали, используя детектор по теплопроводности.

Механическую прочность гранул катализаторов на раздавливание между двумя параллельными пластинами определяли с использованием универсальной настольной испытательной машины для определения механических и физических свойств материалов H5K-S фирмы «Hounsfield Test Equipment».

Температуру текучести сырья и продуктов определяли в соответствии с ASTM D 97. Распределение углеводородов по количеству атомов углерода и содержание *n*-парафинов определяли, исходя из данных газо-жидкостной хроматографии (Wax-анализ). Метод Wax-анализа разработан в аналитической лаборатории ООО «Объединенный центр исследований и разработок» и предназначен для определе-

ния нормальных, *изо*-парафиновых углеводородов и олефинов в смеси. Следует отметить, что в связи со сложным углеводородным составом сырьевой фракции и получаемых продуктов количественное определение содержания *изо*-парафинов исходя из данных Wax-анализа, не представлялось возможным. Косвенным показателем, указывающим на преимущественное протекание реакций гидроизомеризации по сравнению с реакциями гидрокрекинга, является значительное снижение температуры текучести депарафинированных продуктов при высоких значениях выхода. Исходя из этого и на основании литературных данных [3, 8, 11] катализаторы на основе цеолита ZSM-23 могут быть отнесены к классу катализаторов изодепарафинизации.

Методика каталитических испытаний

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке с проточным реактором. Внутренний диаметр реактора — 16 мм, объем — 80 см³. Образец катализатора объемом 10 см³ помещали в центр реактора между двумя слоями кварцевых шаров. В ходе испытаний реактор находился внутри трехзонной электрообогреваемой печи, что обеспечивало изотермический режим работы катализатора. Температуру процесса контролировали с помощью термопары, помещенной в слой катализатора. Давление в системе поддерживали с помощью регулятора давления марки «Tescom», а необходимый расход водорода — с использованием регуляторов расхода газа фирмы «Brooks». Расход сырья контролировали с помощью аналитических весов фирмы «Mettler Toledo».

Перед проведением испытаний загруженный в реактор катализатор восстанавливали в токе водорода при ступенчатом подъеме температуры до 250 и 450 °С с выдержкой на каждой ступени в течение 1 и 3 ч соответственно. После стадии восстановления реактор охлаждали до первой рабочей температуры и начинали проведение испытаний, подавая сырье и водород с заданными расходами. При каждой рабочей температуре через 1 ч после подачи сырья отбирали промежуточную (неанализируемую) пробу, после чего проводили накопление целевой пробы в течение 3 ч.

Влияние состава катализатора на показатели процесса изучали при следующих условиях: давление — 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья (v) — 1,5 ч⁻¹, соотношение водород/сырье — 500/1 нл/л, температурный диапазон — 220—400 °С. При изучении влияния условий проведения реакции на пока-

затели процесса давление изменяли в пределах 1,0—3,0 МПа, значение v — 0,5—3,0 ч⁻¹. В качестве сырья использовали фракцию 280 °С-КК, выделенную из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля.

Все полученные в ходе каталитических испытаний продукты изодепарафинизации подвергали стабилизации с целью отделения легких углеводородов. Стабилизацию проводили на роторном вакуумном испарителе в течение 1 ч при температуре 95 °С и остаточном давлении 1 мбар.

Каталитические свойства образцов характеризовали выходом депарафинированных продуктов и значением депрессии температуры текучести продуктов (далее — депрессии). Под депрессией подразумевали разницу между температурами текучести сырья и продукта процесса изодепарафинизации. Выход депарафинированных продуктов (β , мас.%) рассчитывали по формуле

$$\beta = [M_{с.п}/M_{п.с}] \cdot 100 \%,$$

где $M_{с.п}$ — масса стабильного продукта, г; $M_{п.с}$ — масса поданного сырья, г.

Результаты и их обсуждение

Анализ сырья

По данным Wax-анализа, в сырьевой фракции 280 °С-КК присутствовали углеводороды с числом атомов углерода 15—33; содержание *n*-парафинов в сырье составляло около 30 мас.%. Некоторые физико-химические характеристики исходного сырья представлены в табл. 2.

Охарактеризование катализаторов

Дифрактограммы цеолитов, связующего (γ -Al₂O₃) и платиновых катализаторов на их основе приведены на рис. 1. Результаты анализа (с использованием базы данных pdf-2) показали, что образцы цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 не содержат примесных кристаллических фаз, а катализаторы представляют собой смесь двух кристаллических фаз — цеолита и γ -Al₂O₃.

Из данных ТПД аммиака для образцов цеолитов, γ -Al₂O₃, и катализаторов (рис. 2, 3) следует, что все образцы содержат два типа кислотных центров: слабые — с максимумом десорбции при температуре около 200 °С и сильные — с максимумом около 400 °С. Цеолиты ZSM-5 и ZSM-23 близки как по количеству, так и по силе кислотных центров, тогда как γ -Al₂O₃ отличается меньшим количеством как слабых, так и сильных кислотных центров. Для ка-

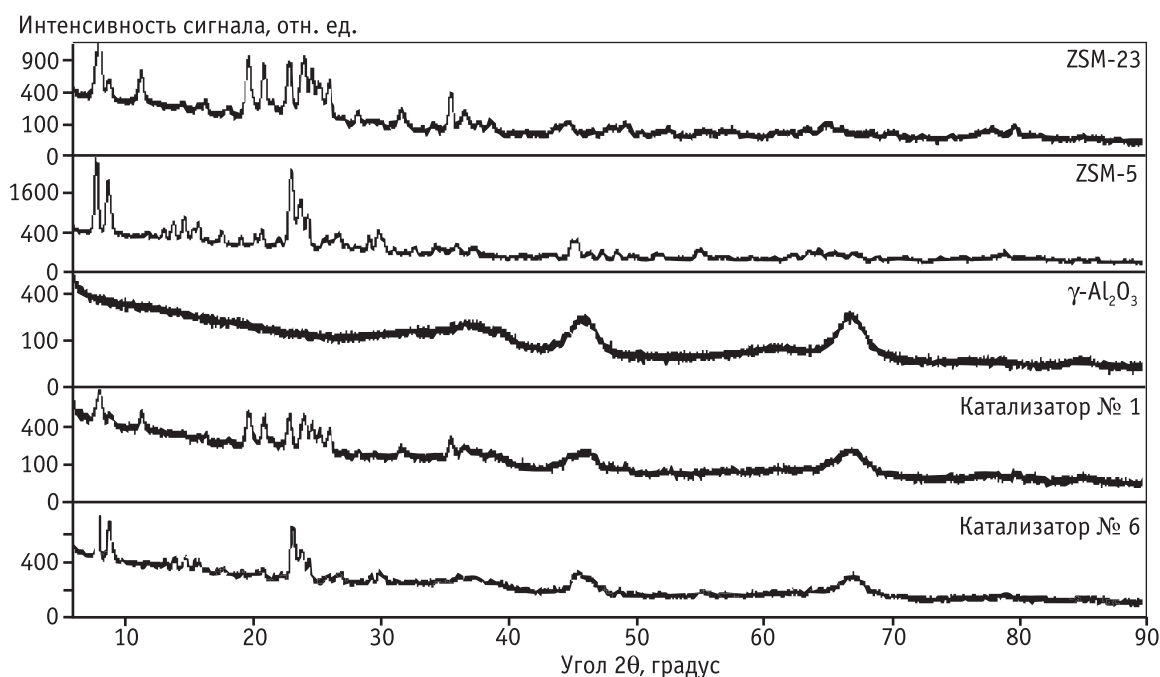


Рис. 1. Дифрактограммы образцов цеолитов, связующего ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и катализаторов на их основе

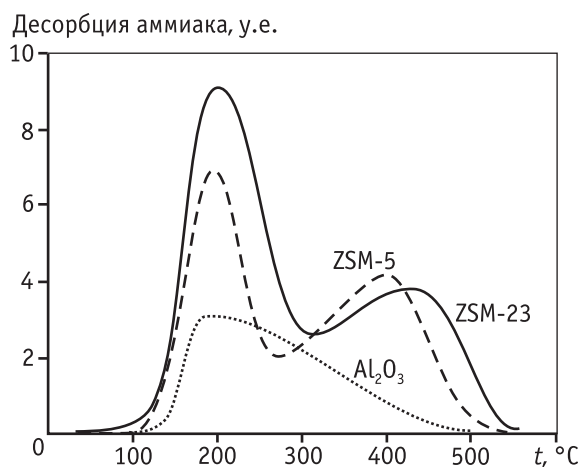


Рис. 2. Спектры ТПД аммиака для образцов цеолитов (ZSM-5 и ZSM-23) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

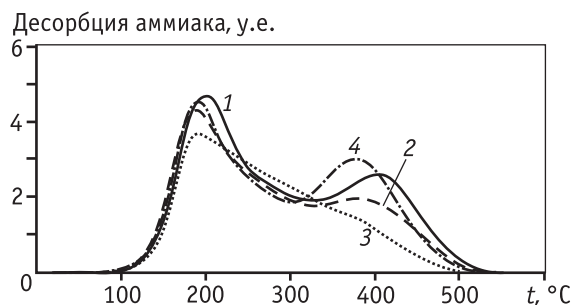


Рис. 3. Спектры ТПД аммиака для образцов катализаторов: 1 – катализатор № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 6

катализаторов на основе цеолита ZSM-23 общее количество кислотных центров уменьшается в ряду катализаторов № 1 > № 2 > № 3. В этой же последовательности снижается и содержание цеолита в катализаторах. Спектры ТПД для образцов катализаторов № 1 (на основе ZSM-23) и № 6 (на основе ZSM-5) близки.

Показатели пористости структуры образцов катализаторов, цеолитов и связующего, а также значения механической прочности гранул катализаторов представлены в табл. 3. Цеолит ZSM-5 по сравнению с ZSM-23 характеризуется в несколько раз большей удельной площадью поверхности и большим количеством микропор. Образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет очень малое количество микропор и большую площадь поверхности, что указывает на развитую систему мезопор. Образцы катализаторов, представляющие собой смесь одного из цеолитов и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладают развитой поверхностью и высокой механической прочностью.

Результаты каталитических испытаний

Влияние содержания цеолита ZSM-23 и платины в образцах катализаторов на показатели процесса изодепарафинизации

Влияние содержания цеолита ZSM-23. Увеличение содержания цеолита ZSM-23 в образцах катализаторов с одинаковым содержанием Pt (0,30 мас.%)

Таблица 2

Физико-химические свойства фракции 280 °С-КК

Показатель	Результат измерения	Метод измерения
Вязкость кинематическая, мм ² /с при температуре:		ASTM 445
20 °С	16,5	
40 °С	8,4	
50 °С	6,4	
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,008	ГОСТ 5985
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствуют	ГОСТ 6307
Содержание механических примесей, %	Отсутствуют	ГОСТ 6370
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	146,5	ASTM D 93
Температура текучести, °С	12	ASTM D 97
Содержание азота, ppm	Отсутствует	ASTM 5823
Содержание серы, ppm	Отсутствует	ASTM 3120
Содержание ароматических углеводородов, мас. %	0,2	IP 391/95
Плотность, кг/м ³	841,2	ГОСТ 3900
Фракционный состав, °С:		
НК (начало кипения)	236	ASTM D 2887
5 %	268	
10 %	282	
20 %	301	
30 %	314	
40 %	329	
50 %	344	
60 %	355	
70 %	369	
80 %	383	
90 %	398	
95 %	411	
Цвет	<0,5	ASTM 1500

приводит к снижению выходов депарафинированных продуктов (рис. 4, а) и росту активности образцов, о чем свидетельствует тот факт, что для получения одних и тех же значений депрессии требовались более низкие температуры процесса (рис. 4, б).

Для оценки показателей процесса изодепарафинизации на сравниваемых катализаторах использовали такой критерий эффективности, как соотношение депрессии и выхода депарафинированного

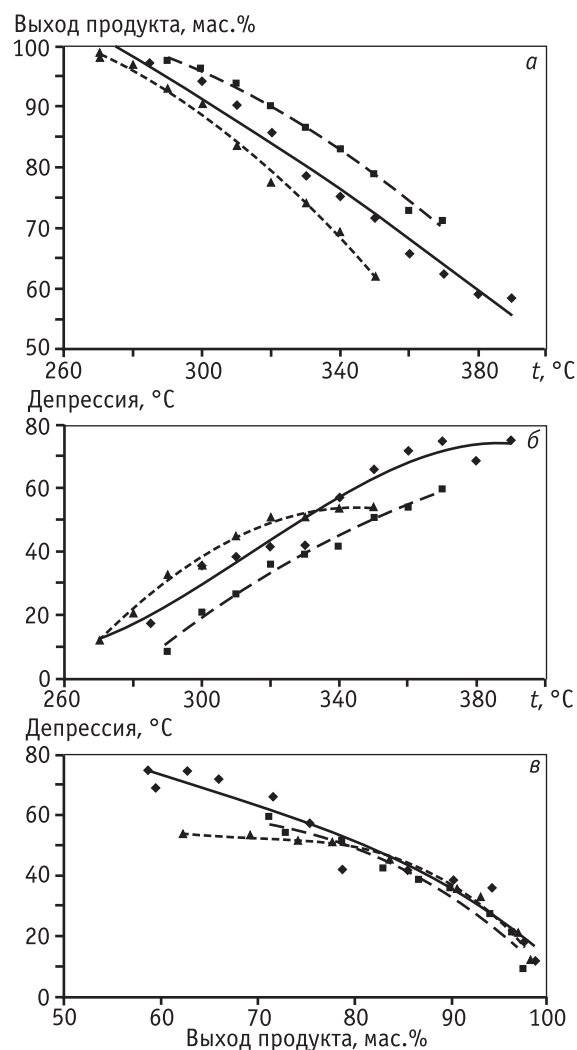


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры и соотношение депрессия/выход продукта (в) в реакции изодепарафинизации для катализаторов с содержанием ZSM-23, мас. %: 40 – № 1 (▲); 20 – № 2 (◆); 10 – № 3 (■). Условия реакции: 3,0 МПа, $v = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

продукта. Как видно из графиков, представленных на рис. 4, в, при получении продуктов со значениями депрессии менее 48 °С, эффективность сравниваемых катализаторов практически одинакова.

При получении продуктов с более низкой температурой текучести (с депрессией более 48 °С) наиболее высокие выходы получены на катализаторе № 2 (20 мас. % ZSM-23), наименьшие — на катализаторе № 1 (40 мас. % ZSM-23).

Влияние содержания платины. При одинаковом содержании цеолита ZSM-23 (20 мас. %) увеличение содержания платины в катализаторах от 0,15 до 0,30 мас. % практически не сказалось на выходе де-

Таблица 3

Показатели пористости структуры и значения механической прочности цеолитов, связующего (γ - Al_2O_3) и платиновых катализаторов

Образец	Площадь поверхности по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Площадь поверхности микропор, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Механическая прочность гранул на раздавливание, кгс/гранула
ZSM-23	107,6	0,19	58,0	0,03	–
ZSM-5	380,8	0,22	285,2	0,13	–
γ - Al_2O_3	231,7	0,43	5,0	0,00	–
Катализатор № 1	197,7	0,37	30,4	0,01	5,4
Катализатор № 2	200,0	0,39	14,6	0,01	5,2
Катализатор № 3	224,1	0,39	5,4	0,01	4,8
Катализатор № 6	278,4	0,37	100,0	0,05	5,0

парафинированных продуктов, но обеспечило получение продуктов с более низкой температурой текучести (рис. 5, а, б). Повышение содержания платины от 0,30 до 0,45 мас.% привело к некоторому снижению выхода продуктов, при этом значения депрессии практически не изменились. По эффективности в процессе изодепарафинизации, оцениваемой по соотношению депрессии и выхода продуктов, катализаторы № 2, 4, 5 различались мало.

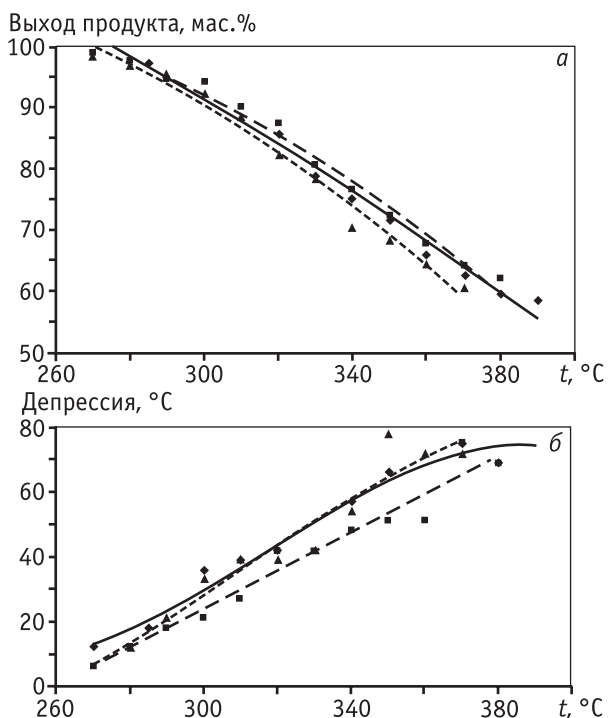


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры в реакции изодепарафинизации для катализаторов с содержанием Pt, мас. %: 0,30 – № 2 (◆); 0,45 – № 4 (▲); 0,15 – № 5 (■). Условия реакции: 3,0 МПа, $\nu = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

Из всех сравниваемых образцов, различавшихся содержанием цеолита ZSM-23 и платины, наибольшую эффективность в процессе изодепарафинизации показал катализатор № 2. Этот результат можно объяснить тем, что содержание платины 0,30 мас.% при содержании 20 мас.% цеолита ZSM-23 обеспечивает оптимальный баланс кислотных и металлических центров катализатора.

Влияние условий проведения процесса на показатели изодепарафинизации

Снижение давления при изодепарафинизации от 3,0 до 1,0 МПа привело к увеличению выхода продуктов (рис. 6, а). Кроме того, при температурах выше 330 °C снижение давления способствовало получению продуктов с более низкой температурой текучести (рис. 6, б). Таким образом, более низкое давление позволяет получать продукты с одинаковыми значениями температуры текучести с большим выходом, т.е. согласно выбранному критерию эффективности благоприятно сказывается на показателях процесса изодепарафинизации (рис. 6, в).

Считается, что первой стадией гидроизомеризации *n*-парафинов является их дегидрирование до олефинов на металлических центрах катализатора. Далее образующиеся олефины протонируются до карбокатионов и изомеризуются на кислотных центрах катализатора [8]. Исходя из этих положений, полученные зависимости можно объяснить тем, что снижение давления облегчает протекание реакций дегидрирования *n*-парафинов сырья до олефинов, увеличивая таким образом скорость протекания процесса гидроизомеризации.

Увеличение значения ν привело к снижению глубины протекания процесса, что выражалось в более

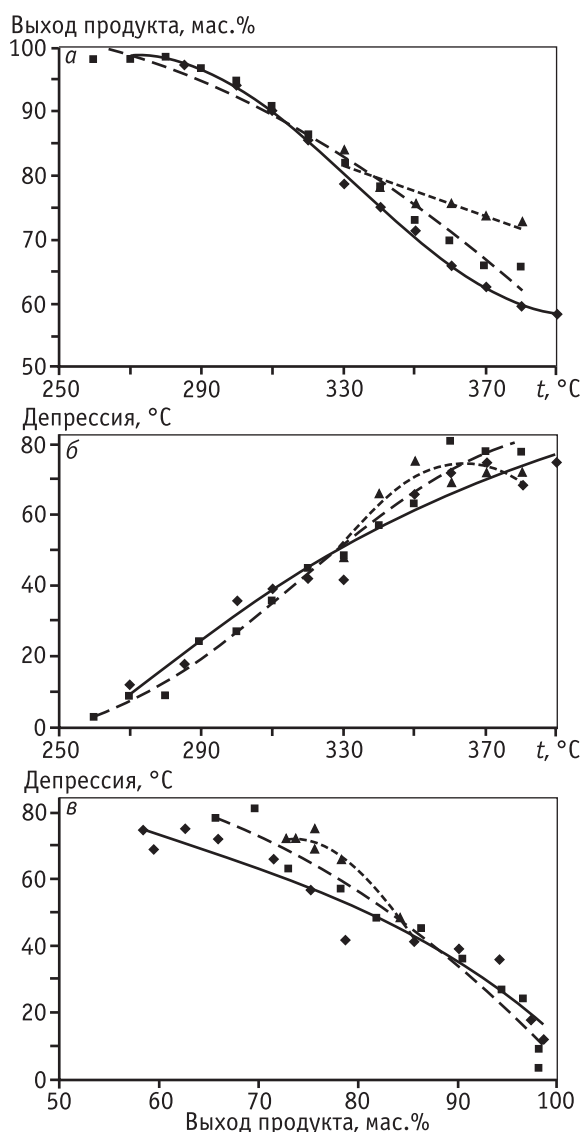


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры и соотношение депрессия/выход продукта (в) в реакции изодепарафинизации для катализатора № 2 при давлениях, МПа: 1,0 ($\blacktriangle$); 2,0 ($\blacksquare$); 3,0 ($\blacklozenge$). Условия реакции: $\nu = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

высоком выходе продуктов и меньших значениях депрессии (рис. 7, а, б).

Исходя из зависимостей, представленных на рис. 7, в, можно констатировать, что увеличение ν с 1,5 до $3,0 \text{ ч}^{-1}$, хотя и сдвинуло процесс изодепарафинизации в область более высоких температур, практически не сказалось на соотношении депрессии и выхода депарафинированного продукта. Уменьшение ν с 1,5 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ привело к явному ухудшению этого соотношения и снижению эффективности процесса изодепарафинизации. Это может быть связано с тем, что более низкие значения ν эквива-

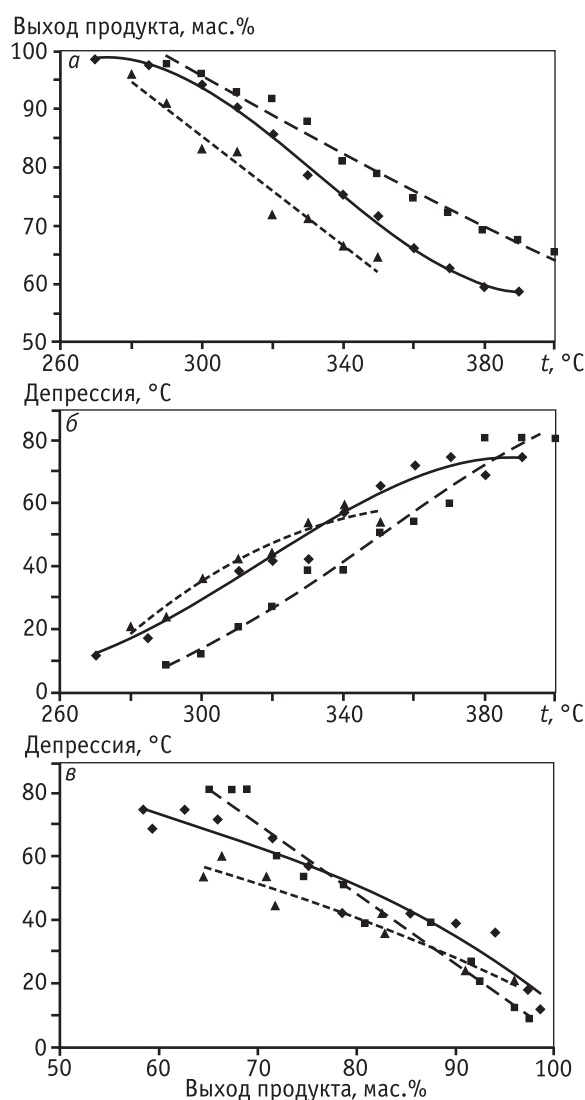


Рис. 7. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры и соотношение депрессия/выход продукта (в) в реакции изодепарафинизации для катализатора № 2 при объемной скорости подачи сырья, ч^{-1} : 0,5 ($\blacktriangle$); 1,5 ($\blacklozenge$); 3,0 ($\blacksquare$). Условия реакции: 3,0 МПа, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

лентны более высоким значениям времени контакта сырья с катализатором, которые могли привести к большей доле побочных реакций гидрокрекинга.

Сравнение показателей катализаторов на основе цеолитов ZSM-23 и ZSM-5

Как видно из данных, представленных в табл. 4, одинаковые значения температуры текучести были достигнуты на катализаторе № 6, содержащем цеолит ZSM-5, при значительно более низких температурах процесса, чем на катализаторах № 1—3, содержащих цеолит ZSM-23. При этом, по данным

Таблица 4

Показатели работы катализаторов на основе цеолитов ZSM-23 (№ 1–3) и ZSM-5 (№ 6)

Катализатор	Температура опыта, °C	Депарафинированный продукт		
		Выход, мас. %	Температура текучести, °C	Депрессия температуры текучести, °C
№ 1	300	90,5	–24	36
	340	69,2	–42	54
	350	62,1	–42	54
№ 2	300	94,1	–24	36
	340	75,2	–45	57
	350	71,5	–54	66
№ 3	320	89,8	–24	36
	360	72,9	–42	54
	370	71,1	–48	60
№ 6	230	79,1	–27	39
	240	71,8	–42	54
	245	69,1	–57	69

ТПД аммиака, сила и количество кислотных центров на поверхности этих цеолитов различались мало. Можно предположить, что столь значительное различие температурных диапазонов работы катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 связано с разницей в их структуре.

Следует отметить, что промышленный катализатор депарафинизации СГК-5 на основе цеолита ЦВМ, являющегося структурным аналогом ZSM-5, обеспечивает получение продуктов с температурой текучести –45 °C с выходом около 70 мас.%, что близко к показателям, полученным на лабораторном катализаторе № 6.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что катализаторы изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 позволяют получать депарафинированные продукты с более высоким выходом, чем катализаторы депарафинизации на основе цеолита ZSM-5 до значений температуры текучести продуктов около –42 °C. При получении более низкозастывающих продуктов значения выхода для катализаторов на основе цеолитов ZSM-23 и ZSM-5 близки.

Подобная зависимость может быть обусловлена тем, что для получения низкозастывающих продуктов требуется высокая степень конверсии *n*-парафинов сырья, достигаемая повышением температуры в реакционной зоне. При повышении температуры селективность катализаторов на основе ZSM-23 по отношению к реакциям гидроизомеризации резко

снижается и начинают преобладать реакции гидрокрекинга, приводящие к существенному уменьшению выхода целевого продукта.

Выводы

1. Изучено влияние состава гранулированных катализаторов Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃) на показатели процесса изодепарафинизации масляной фракции 280 °C-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля. Показано, что наиболее высокий выход продуктов с одинаковыми значениями температур текучести получен на катализаторе, содержащем 0,30 мас.% платины, нанесенной на носитель, состоящий из 20 мас.% цеолита ZSM-23 и 80 мас.% γ -Al₂O₃.

2. Катализаторы изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 позволяют получать более высокий выход депарафинированных продуктов по сравнению с лабораторными и промышленными образцами катализаторов депарафинизации на основе цеолита ZSM-5 до значений температуры текучести около –42 °C. Такие температуры текучести характерны для базовых масел, из чего следует, что катализаторы Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃) могут быть эффективны при получении именно этого типа продуктов.

Литература

1. Lynch T.R. Process chemistry of lubricant base stocks. Misisauga: CRC Press, 2008.
2. Schenk M. Shape selectivity in zeolites. Department of Chemical Engineering. Faculty of Science. University of Amsterdam, 2003.
3. Deldari H. // Applied Catalysis A. 2005. Vol. 293. P. 1–10.
4. Me'riaudeau P., Tuan V.A., Lefebvre F., Nghiem V.T., Nacache C. // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. Vol. 26. P. 161–173.
5. Zhang S., Chen S-L, Dong P. // Catalysis Letters. 2010. Vol. 136. P. 126–133.
6. Fan Y., Xiao H., Shi G., Liu H., Bao X. // Journal of Catalysis. 2012. Vol. 285. P. 251–259.
7. Walendziewski J., Pniak B. // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 250. P. 39–47.
8. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition. WILEY-VCH, 2008.
9. Choudhury I.R., Hayasaka K., Thybaut J.W., Laxmi Narasimhan C.S., Denayer J.F., Martens J.A., Marin G.B. // Journal of Catalysis. 2012. Vol. 290. P. 165–176.

10. Muñoz Arroyo J.A., Martens G.G., Froment G.F., Marin G.B., Jacobs P.A., Martens J.A. // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 192. P. 9—22.
11. Huybrechts W., Vanbutsele G., Houthoofda K.J., Bertin-champs F., Laxmi Narasimhan C.S. etc. // Catalysis Letters. 2005. Vol. 100. P. 235—242.
12. Kikhtyanin O.V., Toktarev A.V., Ayupov A.B., Echevsky G.V. // Applied Catalysis A: General. 2010. Vol. 378. P. 96—106.

УДК 662.61

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕСПЛАМЕННЫХ ГОРЕЛОК НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ

© 2013 г. **Д.Л. Астановский,**
Л.З. Астановский,
П.В. Кустов

ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ», г. Москва

Введение

Большое разнообразие потребителей тепловой энергии и видов сжигаемого топлива, а также различные требования к температуре теплоносителей, технологии сжигания топлива, энергосбережению и защите окружающей среды вызывают необходимость индивидуального подхода к выбору камер сгорания топлива (горелок).

Традиционно применяемые горелки для сжигания топлива и теплообменные аппараты для утилизации тепловой энергии по ряду причин не могут в значительной мере решить вопросы энергосбережения и защиты окружающей среды.

Как правило, отходящий дымовой газ от разных потребителей тепловой энергии имеет температуру 140—200 °С и выше [1, 2]. Огромное количество сбрасываемого в окружающую среду дымового газа приводит к большим потерям тепловой энергии.

Сжигание топлива в факельных и другого типа горелках при температуре, превышающей 1100—1200 °С, вызывает образование значительного количества CO, NO_x и, кроме того, не обеспечивает полного сжигания топлива; в результате большое количество

вредных компонентов выбрасывается с отходящими дымовыми газами в окружающую среду [1—3].

Для целого ряда потребителей тепла, таких как газовые турбины, трубчатые печи, каталитические реакторы, подогреватели нефтепродуктов и др., имеет место ограничение температуры дымового газа (продуктов сгорания), поступающего на теплоиспользование. Это ограничение обусловлено, главным образом, жаропрочностью применяемых материалов и особенностями технологических процессов, как например коксообразование при подогреве нефтепродуктов и др.

Как правило, понижение температуры продуктов сгорания, используемых в качестве теплоносителя, осуществляют путем подачи избыточного воздуха на горение [2]. В процессе сжигания топлива независимо от коэффициента избытка воздуха для окисления потребляется только стехиометрическое количество подаваемого воздуха, а остальная его часть идет на разбавление продуктов сгорания. При этом адиабатическая температура горения в факеле горелки (до разбавления) остается высокой и составляет 1800—2100 °С в зависимости от вида сжигаемого топлива, что приводит к образованию большого количества вредных компонентов (CO и NO_x) в продуктах сгорания [3]. Чем больше коэффициент избытка воздуха, тем больше количество сбрасываемого в окружающую среду горячего дымового газа,

Астановский Д.Л. – канд. техн. наук, президент ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ». Тел.: (495) 718-81-96. E-mail: da2707@mail.ru

Астановский Л.З. – вице-президент той же организации. Тел. тот же. E-mail: femoscow@mail.ru

Кустов П.В. – нач. конструктор. отд. той же организации. Тел. тот же. E-mail: femoscow@mail.ru