Левченко Дарья Алексеевна. Превращения алканов с3-с4 в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах типа mfi: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.13 / Левченко Дарья Алексеевна;[Место защиты: Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева Российской академии наук].- Москва, 2016.- 145 с.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**

**ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА**

**(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**имени И. М. ГУБКИНА**

На правах рукописи

**Левченко Дарья Алексеевна**

**ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ С3-С4 В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА MFI**

02.00.13 – Нефтехимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор

Локтев А. С.

Москва - 2016

2

**Условные обозначения, сокращения**

ПГ – природный газ

ПНГ – попутный нефтяной газ

ВКЦ – высококремнеземные цеолиты

ZSM-5 – Zeolite Sokoni Mobil образец № 5

MFI – Mordenite Framework Inverted

АрУ – ароматические углеводороды

ИК – инфракрасный

РФА – рентгенофазовый анализ

БТК – бензол-толуол-ксилольная фракция

ТПД– термопрограммированная десорбция аммиака

КМ – кремнеземный модуль

ГПЗ – газоперерабатывающий завод

ШФЛУ – широкая фракция легких углеводородов

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПТ – смесь алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующая

промышленной смеси «Пропан технический» по ГОСТ 20448-90

СПБ – смесь алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующая

промышленной смеси «Смесь пропана и бутана технических» по ГОСТ

20448-90

БТ – смесь алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующая

промышленной смеси «Бутан технический» по ГОСТ 20448-90

**з**

**Оглавление**

[**Введение**  5](#bookmark0)

[**Глава 1. Литературный обзор**  8](#bookmark1)

1. [Способы синтеза и модифицирования цеолитов типа MFI 8](#bookmark2)
2. [Катализаторы ароматизации легких алканов на основе цеолитов MFI……………………………………………………………………………10](#bookmark3)
3. [Механизм превращения легких алканов на цеолитных катализаторах………………………………………………………………...31](#bookmark4)
4. [Подходы к промышленной реализации процесса ароматизации легких алканов 38](#bookmark5)

**Глава 2. Экспериментальная часть**  42

1. [Исходное сырьё для ароматизации, использованное в работе 42](#bookmark6)
2. [Методика проведения каталитических экспериментов 42](#bookmark7)

[2.2.1. Анализ исходных веществ и продуктов реакции 44](#bookmark8)

[2.3. Синтез катализаторов 48](#bookmark9)

1. [Методика гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза цеолитов MFI 49](#bookmark10)
2. [Методика синтеза композита на основе цеолита MFI и мезопористого оксида кремния 51](#bookmark11)
3. [Методика введения промоторов в цеолиты 51](#bookmark12)
4. [Методика создания дополнительной системы мезопор 52](#bookmark13)
5. [Методы исследования катализаторов 53](#bookmark14)
6. [Оценка величины погрешности обработки данных каталитических экспериментов 55](#bookmark15)
7. [Результаты превращений алканов С3-С4 в присутствии катализаторов, использованных в работе 56](#bookmark16)

**Глава 3. Обсуждение результатов**  75

[3.1. Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по](#bookmark17)

[углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Бутан
технический» 75](#bookmark17)

[3.1.1. Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по](#bookmark18)

[углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Бутан
технический» на катализаторах, содержащих цеолит типа MFI,
синтезированных гидротермально-микроволновым методом 75](#bookmark18)

[3.1.2. Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по](#bookmark19)

[углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Бутан
технический» на промотированных цеолитных катализаторах типа MFI,
синтезированных гидротермально-микроволновым методом 77](#bookmark19)

[3.1.3. Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по](#bookmark20)

[углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Бутан
технический» на десиликатизированном цеолите MFI 79](#bookmark20)

[3.2. Исследование превращений смеси алканов С3-С4, по
углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Смесь](#bookmark21)

4

[пропана и бутана технических» на промотированном цеолите MFI,](#bookmark21)

[синтезированном гидротермально-микроволновым методом 82](#bookmark21)

[3.3. Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по
углеводородному составу соответствующей промышленной смеси
«Пропан технический» 84](#bookmark22)

1. [Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический» на непромотированных цеолитах MFI 84](#bookmark23)
2. [Исследование ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический» на промотированных цеолитах MFI, синтезированных различными методами 87](#bookmark24)

[3.4. Физико-химические свойства синтезированных и исследованных катализаторов и их влияние на результаты ароматизации алканов С3-С4 .. 91](#bookmark25)

1. [Исследование кристаллической структуры катализаторов, использованных в работе 91](#bookmark26)
2. [Исследование кислотных свойств катализаторов, использованных в работе 96](#bookmark27)
3. [Исследование морфологических характеристик катализаторов, использованных в работе 106](#bookmark28)
4. [Исследование удельной поверхности и пористой структуры катализаторов, использованных в работе 109](#bookmark29)
5. [Исследование методом ИК-спектроскопии катализаторов,](#bookmark30)

[использованных в работе 115](#bookmark30)

[3.5. Кинетическое описание процесса ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси](#bookmark31)

[«Пропан технический» 118](#bookmark31)

[3.5.1. Анализ экспериментальных данных и кинетическое описание ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу](#bookmark32)

[соответствующей промышленной смеси «Пропан технический» 119](#bookmark32)

[Заключение 124](#bookmark33)

[**Выводы**………………………………………………………………………125](#bookmark34)

[**Список литературы**  127](#bookmark35)

[**Приложение А**  141](#bookmark36)

5

**Введение**

Легкие углеводороды, входящие в состав природного, попутного газов и газов нефтепереработки, являются доступным сырьем, которое целесообразно перерабатывать в продукты нефтехимии. В России природный и попутный газы в основном используют в качестве энергоносителя, тогда как создание комплексов по их переработки в ценные продукты рассматривается как одна из стратегических задач [1-4]. По мнению экспертов транснациональной консалтинговой компании Technavio, мировой спрос на продукты нефтехимии должен ежегодно увеличиваться примерно на 6,5%. Одновременно отмечено, что «*в нефтехимическом рейтинге российская отрасль занимает двадцатое место, выпуская символический один процент мирового объема и находясь позади Бразилии, Таиланда и Ирана*».

Углеводородные газы, получаемые на газоперерабатывающих и
нефтеперерабатывающих заводах, заводах стабилизации газового

конденсата, в основном используются в качестве топлива. В состав этих
газов входят алканы С3-С4, которые могут являться сырьем для
производства продуктов с высокой добавленной стоимостью -

ароматических углеводородов (АрУ). В составе АрУ особую ценность
представляет бензол-толуол-ксилольная (БТК) фракция. Так, в США

импорт БТК с 2003 по 2013 гг. возрос на 300 миллионов литров [5]. БТК используется и как компонент моторных топлив и, после разделения, как сырье для получения синтетических каучуков, пластмасс, лекарственных средств, лакокрасочных изделий и др.

Разработке и изучению активных и селективных катализаторов процесса получения ароматических углеводородов (АрУ) из легких алканов посвящены многочисленные исследования ряда научных групп в России и за рубежом [6-24].Однако практическая реализация этого процесса

6
сдерживается рядом факторов, в числе которых недостаточная

селективность и стабильность используемых катализаторов.

Целью данной работы являлась разработка подходов к повышению выхода и селективности образования ароматических углеводородов при каталитической конверсии алканов С3-С4на цеолитных катализаторах типа MFI. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез катализаторов для конверсии алканов С3-С4, обеспечивающих выход и селективность образования ароматических углеводородов, превосходящие известные аналоги.
2. Изучение процесса конверсии алканов С3-С4 в присутствии синтезированных катализаторов.
3. Исследование физико-химических свойств синтезированных катализаторов, влияния способа получения, природы промотирующих добавок и щелочной обработки на каталитическую активность.
4. Наработка массива экспериментальных данных для кинетического описания процесса конверсии алканов С3-С4 в ароматические углеводороды.

Научная новизна.

1. Впервые проведена каталитическая конверсия алканов С3-С4 с использованием катализаторов на основе цеолитов структуры MFI (ZSM-5), синтезированных гидротермально-микроволновым методом. Показано, что применение микроволновой обработки при синтезе цеолита позволяет получать катализатор более активный и селективный в каталитической конверсии легких алканов С3-С4, чем катализатор, полученный традиционным гидротермальным методом.
2. Впервые синтезированный гидротермально-микроволновым методом микро-мезопористый композит MFI/MCM-41 исследован в превращениях алканов С3-С4, конверсия сырья составила 73%.

7 Показано, что его селективность в образовании ароматических углеводородов связана с содержанием цеолита MFI.

Практическая значимость.

1. Полученные результаты и кинетическое описание использованы при разработке регламента на проектирование пилотной установки ароматизации пропан-бутановой фракции для ОАО «Газпром» (Москва) и составлении технических условий на катализатор процесса ароматизации легких алканов, выделяемых при переработке газового сырья («РГУНГ-А» ТУ 2171-001-02066612-2012, дата введения в действие – 2012 – 04 – 01).
2. Подана заявка на патент РФ на новый способ получения микро-мезопористого композита MFI/MCM-41, проявившего активность в получении ароматических углеводородов из алканов С3-С4.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Локтеву А. С. за постоянное внимание к работе, ценные советы и помощь при выполнении работы и обсуждении результатов и чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Дедову А. Г. за ценные советы и помощь при обсуждении результатов.

**Выводы**

1. Впервые исследована каталитическая конверсия алканов С3-С4 с использованием цеолитов типа MFI, полученных гидротермально-микроволновым методом. Установлено, что катализаторы на основе цеолитов, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, демонстрируют более высокую селективность образования ароматических углеводородов, чем катализаторы на основе цеолитов, полученных традиционным гидротермальным методом.
2. При исследовании ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический», показано, что на непромотированном цеолите MFI, синтезированном гидротермально-микроволновым методом, выход ароматических углеводородов составляет 27% (Р=1 атм, Т=596°С, время контакта 4 с). На аналогичном цеолите, полученном традиционным гидротермальным методом, при тех же условиях, выход ароматических углеводородов составил 16%.
3. При исследовании ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический», установлено, что на совместно промотированном 1% Zn и 1% Cr цеолите MFI, полученном гидротермально-микроволновым методом, выход ароматических углеводородов достигает 68% в расчете на поданное и 72% в расчете на превращенное сырьё (Р=1 атм, Т=614 °С, время контакта 19,1 с).
4. При превращении смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Бутан технический», выход ароматических углеводородов на совместно промотированном 1% Zn и 1% Cr цеолите MFI, полученном гидротермально-микроволновым методом составил 52% в расчете на поданное и 64% в расчете на превращенное сырьё (Р=1 атм, Т=606 °С, время контакта 10,3 с). Показано, что промотирование цинком и хромом более эффективно, чем промотирование только цинком или галлием.

126

1. Показано, что катализатор, полученный путём щелочной обработки (десиликатизации) промышленного цеолита MFI, обладает большей активностью в ароматизации смеси алканов С3-С4, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический», -выход ароматических углеводородов увеличился с 37% на исходном цеолите MFI до 58% на десиликатизированном цеолите MFI.
2. Разработан новый способ синтеза микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 (заявка на патент РФ №2016102971 от 29.01.2016). Показано, что полученный композит проявляет активность в получении ароматических углеводородов из смеси алканов С3-С4.
3. Результаты проведенных исследований и их математическое описание использованы для разработки регламента на проектирование пилотной установки ароматизации пропан-бутановой фракции для ОАО «Газпром» и для составления Технических условий на катализатор процесса ароматизации легких алканов, выделяемых при переработке газового сырья («РГУНГ-А» ТУ 2171-001-02066612-2012. Дата введения в действие – 2012 – 04 – 01).