**Лаврентьева Татьяна Алексеевна. Разработка пентасилсодержащих катализаторов пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 Астрахань, 2006 225 с. РГБ ОД, 61:07-5/444**

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ

Диссертационный Совет КМ 307.001.04 по химическим и техническим

наукам

На правах рукописи

**Г**

УДК 541.0.541.12.661.665.6.661

ЛАВРЕНТЬЕВА ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

**РАЗРАБОТКА НЕНТАСИЛСОДЕРЖАЩНХ**

**КАТАЛНЗАТОРОВ ННРОЛНЗА**

**ННЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ**

**ФРАКЦИЙ**

05.17.07. - химия и техиология топлив и специальиых

иродуктов

Научный руководитель

Д.Т.Н., доцент

**Каратун** О.Н.

*Диссертация на соискание ученой степени*

*кандидата технических наук*

Астрахань

2006

**2**

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

**ВВЕДЕНИЕ 6**

**ГЛАВА1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР** 10

1.1. Сырьевая база процесса пиролиза 10

1.2. Теоретические основы осуществления пиролиза легких

углеводородных фракций 14

1.2.1. Термодинамика процесса 14

1.2.2. Влияние технологических параметров на выход основных

продуктов процесса 15

1.2.3. Механизм процесса 19

1.3. Технологические особенности осуществления процесса

пиролиза в промышленном массштабе 27

1.4. Современные тенденции развития процесса пиролиза 29

1.4.1. Применение инициаторов для генерирования

радикальных цепей 29

1.4.2. Методы борьбы с коксообразованием 31

1.4.3. Основные направления изменения конструктивных

особенностей реакционных аппаратов 34

1.4.4. Использование каталитических систем в процессе 36

1.4.5. Структура и активные центры перспективных

каталитических систем процесса 41

Выводы к главе **1** 50

**ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ** 52

2.1. Характеристика сырья и веществ, использованных

в процессе исследований 52

2.2. Характеристика исходных цеолитов 52

2.3. Методика приготовления и характеристика исследуемых

катализаторов 53

**3**

2.3.1. Методика приготовления катализаторов для исследований 53

2.3.2. Характеристика исследованных катализаторов 54

2.4. Выбор и описание методов исследования, методики проведения

опытов, анализа продуктов превращения низкомолекулярных

углеводородных фракций 57

2.4.1. Обоснование выбора метода исследования и описание

экспериментальной установки 57

2.4.2. Описание методики проведения опытов 60

2.4.3. Анализ продуктов превращений низкомолекулярных

углеводородных фракций 62

2.5. Обработка полученных результатов и проверка точности

опытных данных 63

2.5.1. Критерий оценки активности катализаторов 63

2.5.2. Оценка точности опытных данных 64

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

НРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИН 66

3.1. Влияние температуры и времени контактирования на

термические превращения пропан-бутановой фракции 66

3.2. Превращения пропан-бутановой фракции в присутствии

немодифицированных пентасилсодержащих катализаторов 69

3.2.1. Влияние температуры 69

3.2.2. Влияние природы цеолита 71

3.2.3. Влияние времени контактирования 73

3.2.4 Влияние соотношения водяной пар : сырье 80

3.2.5. Влияние количества цеолита в катализаторе 83

3.3. Превращения пропан-бутановой фракции в присутствии

модифицированных одним металлом пентасилсодержащих

катализаторов 88

3.3.1. Влияние цинка 88

3.3.2. Влияние железа 91

**4**

3.3.3. Влияние магния 93

3.3.4. Влияние марганца 95

3.3.5. Влияние никеля 97

3.3.6. Влияние кобальта 99

3.3.7. Влияние калия 101

3.3.8. Влияние хрома 103

3.4. Превращения пронан-бутановой фракции в присутствии

модифицированных одним неметаллом пентасилсодержащих

катализаторов 110

3.4.1 Влияние бора 110

3.4.2 Влияние фосфора 111

3.4.3 Влияние фтора 112

Выводы к главе 3 114

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ПРИСУТСТВИЯ ДВУХ

МОДИФИКАТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ

АКТИВНОСТЬ ПЕНТАСИЛСОДЕРЖАЩИХ

КАТАЛИЗАТОРОВ 118

4.1 Влияние совместного введения двух металлических

модификаторов 118

4.1.1 Влияние хрома и цинка 118

4.1.2 Влияние хрома и никеля 119

4.1.3 Влияние кобальта и никеля 119

4.2 Влияние совместного введения металлического и

неметаллического модификаторов 120

4.2.1 Влияние хрома и фтора 120

4.3 Влияние продолжительности безрегенерационной

работы пентасилсодержащих катализаторов на выход

целевых продуктов 125

Выводы к главе 3 129

5

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО

ИИРОЛИЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВО-

ДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ

НЕНТАСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И НЕКОТОРЫЕ ВОНРОСЫ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА 132

5.1. Динамика образования нродуктов каталитического пиролиза

низкомолекулярных углеводородных фракций в присутствии

пентасилсодержащих катализаторов 132

5.2. Некоторые вопросы механизма каталитического пиролиза

низкомолекулярных углеводородных фракций на

пентасилсодержащих катализаторах 136

Выводы к главе 5 140

ГЛАВА 6. ПРИНЦИНЫНРОМЫШЛЕННОГО ОСУЩЕСТВ-

ЛЕНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ

ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЕНТАСИЛСО-

ДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ 141

6.1. Материальный баланс процесса 141

6.2. Технологические особенности оформления процесса

каталитического пиролиза низкомолекулярных углеводородных

фракций в присутствии пентасилсодержащих катализаторов 142

6.3. Расчет технико-экономических показателей строительства

установки каталитического пиролиза низкомолекулярных

углеводородных фракций в присутствии

пентасилсодержащих катализаторов 146

6.3.1. Расчет производственной программы 146

6.3.2. Расчет показателей по труду 147

6.3.3. Расчет себестоимости продукции 153

6.3.4. Оценка эффективности проекта 157

Выводы к главе 6 162

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 163

ЛИТЕРАТУРА 165

ПРИЛОЖЕНИЯ

**6**

ВВЕДЕНИЕ

В мировой нефтехимической промышленности основным поставщиком

низших олефинов является процесс пиролиза газообразного и жидкого углево-

дородного сырья в печах трубчатого типа. Процесс пиролиза является наиболее

жесткой из всех деструктивных процессов формой крекинга и осуществляется

обычно при температурах 650 - 900°С с целью получения углеводородного газа

с высоким содержанием непредельных углеводородов. Процессы пиролиза всех

видов сырья являются источником не только этилена, но и пропилена, бутенов,

бутадиена - 1,3, которые, в свою очередь, тоже являются основными строи-

тельными блоками при получении различных нефтехимических продуктов и

топлив. Наряду с газом образуется некоторое количество жидкого продукта -

смолы, которая служит источником для получения ароматических углеводоро-

дов - бензола, толуола, ксилола, нафталина, антрацена, фенантрена и их произ-

водных.

Процесс пиролиза в настоящее время является востребованным произ-

водством, обеспечивающим сырьем многие нефтехимические процессы. В свя-

зи с этим развитию процесса пиролиза с целью увеличения выхода целевых

продуктов уделяется в мире большое внимание и разработка методов усовер-

шенствования процесса является задачей актуальной.

В настоящее время на большинстве установок пиролиз углеводородного

сырья осуществляется термическим путем. Основными направлениями совер-

шенствования процесса пиролиза, на сегодняшний день, являются: применение

более жаропрочных материалов для змеевиков пиролиза, которые позволяют

увеличить температуру процесса; подбор эффективных инициаторов, которые

ускоряют реакции пиролиза, позволяя быстрее генерировать необходимые для

их протекания радикалы; разработка эффективных, стабильных и селективных

гетерогенных катализаторов, которые позволяют снизить температуры процес-

са.

**7**

Настоящая работа посвящена разработке эффективных, селективных и

стабильных катализаторов процесса пиролиза низкомолекулярного углеводо-

родного сырья, что несомненно является актуальной задачей современности. В

качестве основы для создания катализаторов были взяты цеолиты семейства

пентасила, которые из-за уникальности своей структуры позволяют создать ак-

тивные катализаторы, устойчивые к процессу коксообразования.

Основная цель работы заключалась в разработке эффективного, селек-

тивного и стабильного пентасилсодержащего катализатора (ПСК), а также оп-

ределение оптимальных технологических параметров для осуществления про-

цесса каталитического пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций.

Решение этой задачи потребовало выяснения схемы и механизма процесса ка-

талитического пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций в при-

сутствии пентасилсодержащих катализаторов, теоретического обоснования ус-

тановленных явлений и закономерностей.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, общих выводов

и приложения.

В главе 1 представлен обзор научной и патентной литературы, в котором

приводятся сведения об основных способах получения низкомолекулярных

олефиновых углеводородов и направления их использования в народном хозяй-

стве. Рассмотрены вопросы о ресурсах и перспективных направлениях развития

процесса пиролиза. Проанализированы современные представления о строении

и природе каталитической активности пентасилов различных типов. Обсужде-

ны имеющиеся в литературе сведения о превращениях низкомолекулярных па-

рафиновых углеводородов в олефины Сг - С4 в присутствии гетерогенных ка-

тализаторов, а так же о возможных механизмах этих превращений.

В главе 2 приведены характеристики сырья и веществ, использованных

при выполнении настоящей диссертации, а также исходных цеолитов. Описаны

методы приготовления и определения физико-химических свойств изученных

образцов катализаторов. Обоснован выбор и описаны методики проведения

опытов, анализа сырья и продуктов превращений.

8

В главе 3 приведены результаты высокотермических превращений про-

пан-бутановой фракции (ПБФ) Астраханского газоперерабатывающего завода

(АГПЗ), Проведено сопоставление результатов термических и каталитических

превращений ПБФ. В качестве катализаторов процесса пиролиза низкомолеку-

лярных углеводородных фракций рассмотрены ПСК типа ЦВМ и ЦВН, моди-

фицированные Zn, Сг, Ni, Со, К, Fe, Mg, Mn, F, В, P. В главе проанализирова-

но влияние условий проведения опытов и состава катализаторов на процесс ка-

талитического пиролиза ПБФ в присутствии ПСК, Обоснована перспективность

применения ПСК типа ЦВП и ЦВМ, модифицированных хромом, в процессе

каталитического пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций. По-

казано, что модифицирование хромом приводит к повышению активности и се-

лективности ПСК в процессе образования низкомолекулярных олефиновых уг-

леводородов из парафинов Сз - С4. Однако необходим поиск модификаторов

или метод приготовления катализаторов, чтобы снизить процесс коксообразо-

вания хромсодержащих катализаторов.

В главе 4 представлены данные по совместному влиянию двух модифика-

торов на каталитическую активность ПСК в процессе каталитического пироли-

за низкомолекулярных углеводородных фракций. Было обосновано, что наибо-

лее активными и стабильными катализаторами процесса пиролиза низкомоле-

кулярных углеводородов являются ПСК типа ЦВМ и ЦВН модифицированные

одновременно хромом и фтором. Приведены данные о влиянии продолжитель-

ности безрегенерационной работы на каталитическую активность ПСК в про-

цессе пиролиза ПБФ. Показано, что разработанные активные и селективные

ПСК процесса пиролиза, модифицированные одновременно хромом и фтором

оказались достаточно стабильными.

В главе 5 рассмотрены особенности высокотемпературных превращений

низкомолекулярных парафинов в присутствии ПСК. Обсужден вопрос о веро-

ятном механизме превращений низкомолекулярных парафинов в присутствии

ПСК.

**9**

В главе 6 рассмотрены принципы промышленного осуществления про-

цесса каталитического пиролиза низкомолекулярных парафинсодержащих

фракций в присутствии ПСК типа ЦВМ и ЦВН, модифицированных хромом и

фтором. Определены основные технико-экономические показатели данного

процесса и показана его экономическая эффективность.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, док-

тору технических наук, доценту Каратун О.Н., которая принимала участие в об-

суждении полученного материала. Кроме этого, автор выражает благодарность

кандидату химических наук, доценту Кирилловой Л.Б. за помощь в проведении

хроматографических анализов продуктов превращений.\_\_

**ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

1. Разработаны способы синтеза ПСК путем одновременного введе-

ния двух модификаторов (хрома и фтора) перед стадией грануляции, кото-

рые позволили получить активные, селективные и стабильные катализато-

ры процесса каталитического пиролиза низкомолекулярных углеводород-

ных фракций.

2. Установлено, что наиболее активным, селективным и стабильным

из всех изученных катализаторов оказался 2Cr/2F-IJBH-2 (хром и фтор

введены в цеолит методом пропитки, содержание цеолита в катализаторе

80 %(масс.)). Определены оптимальные условия для получения низкомо-

лекулярных олефиновых углеводородов из пропан-бутановой фракции в

присутствии данного катализатора: температура - 750°С, время контакта

0,1 - 0,25 с и соотношение водяной пар : сырье = 0,4 : 1.

3. Проведены систематические исследования превращений низкомо-

лекулярных парафинсодержащих фракций в процессе каталитического пи-

ролиза с использованием в качестве катализаторов цеолиты семейства пен-

тасила типа ЦВМ и ЦВН.

4. Установлено, что изменение времени контакта сырья с катализа-

тором от 0,1 до 0,25 с существенно не влияло на процесс каталитического

пиролиза низкомолекулярных углеводородов в присутствии ПСК. Умень-

шение времени контакта ниже 0,1 с. приводило к резкому снижению ско-

рости реакций пиролиза, а повышение времени контакта выше 0,25 с спо-

собствовало увеличению выхода кокса и снижению селективности образо-

вания низкомолекулярных олефиновых углеводородов.

5. Доказано, что на активность, селективность и стабильность ПСК в

процессе каталитического пиролиза низкомолекулярных парафинсодер-

жащих фракций влияет природа модификатора и его концентрация.

6. Изучены закономерности процесса каталитического пиролиза про-

пан-бутановой смеси в присутствии ПСК типа ЦВМ и ЦВП в интервале

164

температур 600 - 9ОО''С и времени контакта 0,1 - 0,5 с. Показано, что со-

вместное введение в цеолит хрома и фтора позволило создать активный,

селективный и стабильный катализатор процесса каталитического пироли-

за низкомолекулярных углеводородов.

7. Показано, что с помощью катализатора 2Сг/2Р-ЦВП-2, одновре-

менно модифицированного хромом и фтором, можно повысить выход оле-

финовых углеводородов Сг - С4 при 750°С, времени контакта 0,25 с и со-

отношении водяной пар : сырье до 60, 11 %(масс.) по сравнению с 33,80

%(масс.) при термическом превращении ПБФ при тех же технологических

параметрах. При этом выход этилена в присутствии катализатора

2Cr/2F-IJBH-2 составил 39,75 %(масс.) по сравнению с 18,96 %(масс.) при

термическом пиролизе.

8. Предложен синхронный механизм процесса каталитического пи-

ролиза низкомолекулярных углеводородов в присутствии ПСК на основа-

нии сопоставления скоростей накопления и расходования продуктов про-

цесса пиролиза.

9. Предложены основные принципы промышленного осуществления

и принципиальная технологическая схема процесса каталитического пиро-

лиза низкомолекулярных углеводородов в присутствии ПСК типа ЦВМ и

ЦВП, модифицированных хромом и фтором.

10. Определены основные технико-экономические показатели и по-

казана экономическая эффективность процесса каталитического пиролиза

низкомолекулярных углеводородных фракций в присутствии ПСК. Уста-

новлено, что единовременные затраты на строительство установки катали-

тического пиролиза низкомолекулярных углеводородных фракций в при-

сутствии ПСК окупятся за короткий срок.\_\_