**Восмерикова Людмила Николаевна. Конверсия пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13.- Томск, 2001.- 145 с.: ил. РГБ ОД, 61 02-2/229-1**

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ**

**На правах рукописи**

*ВОСМЕРИКОВА ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА*

**КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ**

Специальность 02.00.13. - Нефтехимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:



кандитат химических наук, с.н.с. Иванов Г.В.

**Томск - 2001**

кандитат химических наук с.н.с. Восмериков А.В.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1Л. Высококремнеземные цеолиты и их применение в процессе конверсии

низкомолекулярных парафинов 8

1Л.1. Получение, состав и строение высококремнеземных цеолитов типа

пентасила 9

1. Кислотные свойства высококремнеземного цеолита и катализаторов на

его основе 11

1. [Механизм превращения низших алканов на декатионированном и модифицированных цеолитных катализаторах 15](#bookmark5)
2. Ультрадисперсные порошки металлов, полученные электрофизическими методами, и катализаторы на их основе различных химических процессов . . 21
3. [Состояние проблемы применения цеолитных катализаторов в процессе ароматизации низших алканов и пути ее решения 26](#bookmark8)
4. [Современные технологии получения ароматических углеводородов из низших алканов на цеолитах, их преимущества и недостатки 29](#bookmark9)
5. [ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 36](#bookmark11)
6. [Синтез высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 36](#bookmark12)
7. [Получение катализаторов на основе ВКЦ 36](#bookmark13)
8. Физико-химические исследования свойств высококремнеземных

цеолитов 37

1. [Исследование кислотных свойств ВКЦ методом программированной термодесорбции аммиака 42](#bookmark15)
2. [Определение удельной поверхности цеолитных катализаторов 44](#bookmark16)
3. [Исследование процесса превращения низших алканов С3-С4 на цеолитных катализаторах 45](#bookmark18)
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 53
5. Изучение кислотных свойств цеолитных катализаторов 53
6. Кислотные свойства ВКЦ, содержащего наноразмерные порошки Zn, Pt

и Ni 53

1. [Кислотные свойства Ga-содержащих цеолитов 57](#bookmark22)
2. [Изучение каталитических свойств модифицированных ВКЦ в процессе превращения низших алканов С3-С4 61](#bookmark23)
3. [Каталитические свойства ВКЦ, содержащего наноразмерные порошки металлов 61](#bookmark24)
4. [Pt-содержащие цеолиты 62](#bookmark25)
5. [Zn-содержащие цеолиты 64](#bookmark26)
6. [Ni-содержащие цеолиты 81](#bookmark27)
7. [Каталитические свойства Ga-содержащих цеолитов 88](#bookmark28)
8. [Галлоалюмосиликаты 88](#bookmark29)
9. [Галлосиликаты 96](#bookmark32)
10. [Галлоалюмосиликаты со связующим веществом 101](#bookmark33)
	1. [Исследование влияния предварительных методов активации на свойства Ga-содержащих цеолитов 108](#bookmark34)
		1. [Механохимическая обработка 108](#bookmark35)
		2. [Высокотемпературная обработка 113](#bookmark36)
	2. [Сравнительная характеристика свойств лабораторных и промышленных цеолитсодержащих катализаторов 118](#bookmark37)
	3. [Практические рекомендации по превращению низших алканов С3-С4 на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах 128](#bookmark38)

ВЫВОДЫ 132

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 134

**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема синтеза нефтехимических продуктов из природных, попутных и отхо­дящих газов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих производств является весьма актуальной. В последние годы, несмотря на сокращение в России добычи неф­ти и газа, проблема рационального использования компонентов природного газа и попутных нефтяных газов - углеводородов С2-С5, остается неразрешенной. С учетом

о о

масштабов добычи природного газа (2500 млрд.м /год в мире, 500-600 млрд.м /год в России), содержащиеся в нем предельные углеводороды С2-С5 (до 10%, а в ряде ме­сторождений и более) безусловно, можно считать важным потенциальным источни­ком углеводородного сырья для химической промышленности. Доля сбрасываемых в атмосферу или сжигаемых углеводородных газов при добыче природного газа дости­гает 4%. Только в России, по ряду оценок, суммарный объем сжигаемых в факелах газов при извлечении метана достигает 20 млрд.м3/год. Причем сжигаемые газы со­держат от 30 до 75% углеводородов С3-С5, а из одной тонны этих газов можно полу­чить полезных продуктов на сумму до 750 долларов США. Кроме этого, на нефте­промыслах лишь 70% газов, извлекаемых из скважин вместе с нефтью, утилизируют­ся, остальные же сгорают в факелах. Так в 2000 г. в России доля попутных нефтяных газов составила 34 млрд.м , из которых только 12,3 млрд.м (36%) использовалось

о

эффективно, а остальные 21,7 млрд.м сожжены в топках тепловых электростанций (35%) и в факелах (29%). Сжигание газообразных углеводородов является самым простым и дешевым способом их утилизации, но при этом безвозвратно теряется ценное углеводородное сырье и ухудшается экологическая обстановка в местах до­бычи природного газа, газового конденсата и нефти. Поэтому более рациональным и экономически оправданным вариантом использования отходящих газов С2-С5 нефте­добычи и нефтепереработки является их химическое превращение на катализаторах в стабильную фазу - жидкость или сухой газ.

Важной областью научных исследований является поиск катализаторов селек­тивного превращения низших алканов в более ценные продукты, а также катализато­ров и носителей с большой поверхностью, работающих в жестких условиях процесса. В последние годы наметилась положительная тенденция, заключающаяся в том, что отечественные предприятия и компании, ориентированные на нефтехимические про­цессы, все больше осознают, что устойчивое развитие их производств существенно зависит от разработки новых и улучшения существующих каталитических процессов. Особенно актуальным для нефтеперерабатывающего комплекса России является соз­дание новых каталитических систем для каталитической переработки нефтезавод­ских, природного и попутного нефтяного газов.

Согласно прогнозам спрос на катализаторы в химической и нефтеперерабаты­вающей промышленности будет ежегодно возрастать на 6,5% и в 2003 г. достигнет 3,2 млрд. долл. Основные требования, предъявляемые к свойствам катализаторов, ос­таются прежние - это высокая активность, длительный срок службы и хорошая реге- нерируемость.

Особенности химического состава и структуры кристаллической решетки цео­литов семейства пентасил придают им специфические адсорбционные и каталитиче­ские свойства, отличные от свойств цеолитов первого поколения и делают их пер­спективными для практического применения в качестве компонентов высокоэффек­тивных гетерогенных катализаторов процессов нефтепереработки, нефтехимии и промышленного органического синтеза. Поэтому создание новых высокоэффектив­ных процессов нефтепереработки и нефтехимии определяется, в первую очередь, ус­пехами в области катализа на цеолитах.

Таким образом, поиск новых перспективных способов получения высококремне­земных цеолитов с заданными свойствам и изучение их физико-химических свойств является важной и актуальной задачей в создании активных, селективных и стабиль­ных катализаторов переработки газообразных углеводородов С2-С5 в ценные химиче­ские продукты.

Основной целью диссертационной работы являлось установление характера превращений, выхода и состава продуктов конверсии смеси алканов С3-С4 на высоко­кремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа пентасила в зависимости от способов приготов­ления и модификации катализаторов.

Для достижения поставленной цели потребовалось:

- определить физико-химических свойства, а также характеристики кислотности высококремнеземного цеолита и катализаторов на его основе;

* установить влияние природы, концентрации и способа введения модифицирую­щей добавки в цеолитный катализатор на выход и состав продуктов превращения ПБФ;
* вскрыть влияние условий проведения (температуры и времени контакта) процесса превращения пропан-бутановой фракции на активность и селективность цеолитсо­держащих катализаторов;
* выявить влияние предварительных механохимической и высокотемпературной обработок на активность, селективность и стабильность высококремнеземных це­олитов в конверсии пропан-бутановой фракции;
* изучить природу продуктов уплотнения (ПУ), образующихся на поверхности цео­литных катализаторов в процессе коксообразования.

Научная новизна. Впервые показано влияние модифицирования цеолита нано- размерными порошками (НРП) металлов Pt, Zn и Ni, полученных методом электриче­ского взрыва проводников в среде аргона, на состав продуктов превращения смеси низших алканов С3-С4. Установлено, что промотирование цеолита НРП Pt и Zn при­водит к повышению его активности и селективности в образовании ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции, а добавка НРП Ni приводит к росту се­лективности образования метана. Впервые установлено более эффективное промоти­рующее действие НРП Zn по сравнению с традиционными способами промотирова- ния.

Установлено, что продолжительность стабильного действия галлийсодержащих катализаторов в ароматизации пропан-бутановой фракции зависит от содержания галлия в кристаллической решетке цеолита. Найдена концентрация оксида галлия, при которой межрегенерационный пробег катализатора достигает максимального значения.

Установлена корреляция между кислотными и каталитическими свойствами це­олитсодержащих катализаторов в процессе превращения низших алканов С3-С4.

Показано, что с помощью механохимической активации и предварительной тер­мообработки можно целенаправленно регулировать кислотные и каталитические свойства приготовленных цеолитных катализаторов. Впервые получены данные о концентрации и силе кислотных центров цеолитов, содержащих различное количест­во НРП Pt, Zn и Ni.

Изучено превращение пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах, полученных различными способами, предложены наиболее эффективные катализато­ры и определены оптимальные условия проведения каталитического процесса.

Разработаны практические рекомендации по применению цеолитсодержащих катализаторов в процессе переработки пропан-бутановой фракции.

Научная и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты представляют интерес для специалистов, занимающихся переработкой газообразного углеводородного сырья. Разработаны способы модифицирования и методы предвари­тельной обработки цеолитных катализаторов, позволяющие повысить их активность, селективность и стабильность в ароматизации пропан-бутановой фракции. Результа­ты работы могут быть использованы для разработки технологического регламента производства цеолитсодержащего катализатора и для составления исходных данных на проектирование опытной (демонстрационной) установки получения высокоокта­новых добавок к моторным топливам из газообразного углеводородного сырья соста­ва С3-С4.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии нефти СО РАН по темам «Исследование селективных процессов переработки нефтяного сырья на цеолитсодержащих катализаторах» (№ ГР 01.960.007508), «Изучение возможности использования наноразмерных порошков металлов для улучшения свойств катализа­торов нефтехимических процессов» (ГР № 01.200.011864) и с заданием по гранту Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF Reference Num­ber REO - 10811 - NREL) на 2000-2001 гг. «Каталитическое превращение фракции С3- С4 в жидкие продукты».

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом термопрограммируемой десорбции аммиака изучены кислотные свойства пентасила, модифицированного НРП Pt, Zn и Ni, а также галлоалюмо-и галлосиликатов. Определены концентрации кислотных центров, их сила и энергия активации десорбции аммиака. Показано, что при введении в цеолит промотирую­щих добавок происходит перераспределение кислотных центров по силе и концен­трации, а также образование новых активных центров с большей энергией удержи­вания аммиака.
2. Изучено превращение пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на пентасилах, содержащих различное количество НРП Pt и Zn. Установлено, что максимальный выход целевого продукта - 50% и более, достигается на цеолитных катализаторах, модифицированных 0,5% Pt или Zn. Показано, что пентасилы с до­бавкой НРП Zn обладают более высокой каталитической активностью и стабильно­стью в ароматизации низших алканов С3-С4, чем традиционные цинксодержащие катализаторы.
3. Изучено влияние концентрации НРП Ni, добавленного к цеолиту, и природы носи­теля, содержащего НРП Ni, на каталитические свойства полученных контактов в превращении алканов С3-С4. Показано, что при достижении концентрации Ni на носителе 3,0% основным продуктом конверсии ПБФ на катализаторе является ме­тан. Установлено, что природа носителя (цеолит, псевдобемит, кварц) при нанесе­нии 3,0% НРП Ni практически не оказывает влияние на направление протекания процесса, выход метана при 500°С достигает более 95%.
4. Изучено влияние концентрации оксида галлия и количества связующего вещества на каталитические свойства цеолита в процессе ароматизации алканов С3-С4, а также на дезактивацию катализатора вследствие зауглероживания. Установлено, что кристаллические галлоалюмосиликаты со структурой пентасила обладают бо­лее высокой каталитической активностью и стабильностью в данном процессе, чем галло- и алюмосиликаты. Наиболее эффективным катализатором является цеолит, содержащий 2,2% оксида галлия, введенного на стадии гидротермального синтеза, и 1,3% оксида алюминия, и смешанный с 20% псевдобемита, как связующего ве­щества. Селективность образования на нем ароматических углеводородов достига­ет 55%, а продолжительность межрегенерационного пробега 250 ч.
5. Установлено влияние предварительных методов активации (механохимической и высокотемпературной обработок) на физико-химические и каталитические свойст­ва Ga- и Zn-содержащих пентасилов в ароматизации алканов С3-С4. Показана эф­фективность использования методов предварительной обработки в целенаправлен­ном регулировании свойств цеолитных катализаторов.
6. Проведено сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств промышленных цеолитсодержащих катализаторов и цеолитов, полученных в лабораторных условиях. Установлено, что промышленные образцы имеют более прочную кристаллическую решетку и обладают меньшей кислотностью по сравне­нию с НВКЦ. Показано, что катализаторы по ароматизирующей активности и вре­мени стабильной работы в превращение ПБФ можно расположить в следующий ряд: ГАС-3> ГАС-3/А1203>БАК-70»ИК-30>ИК-30/А1203.

 На основании полученных данных комплексных исследований рекомендованы оп­тимальные условия проведения процесса превращения алканов С3-С4 в ценные хи­мические продукты на модифицированных пентасилах и возможные пути повыше­ния времени стабильной работы катализаторов.