УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

На правах рукописи

05200901331

ВОСМЕРИКОВ Александр Владимирович

ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00.13 - нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Томск - 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА I. ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ ЦЕОЛИТЫ - КАТАЛИЗАТОРЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 11

1.1. Химический состав и структура высококремнеземных цеолитов 11

1.2. Синтез высококремнеземных цеолитов 14

1.3. Кислотные свойства высококремнеземного цеолита и катализаторов на его ос¬нове 18

1.4. Химизм, физико-химические основы процесса получения ароматических угле¬водородов из низших алканов С3-С4 на цеолитсодержащих катализаторах 24

1.4.1. Химизм процесса по стадиям 24

1.4.2. Механизм превращения низкомолекулярных парафиновых углеводородов на

цеолитсодержащих катализаторах 27

1.5. Химизм, физико-химические основы каталитических процессов получения -> высших углеводородов из метана (природного газа) 37

1.5.1. Состав природного газа и физико-химические свойства его основного компо¬нента—метана 37

1.5.2. Механизм превращения метана в этилен и разложения метана на углерод и во¬дород 39

1.5.3. Механизм превращения метана в ароматические углеводороды 40

1.6. Наноразмерные порошки металлов - катализаторы различных химических

процессов 48

1.7. Современные технологии получения химических продуктов из низкомолеку¬лярных парафинов, их преимущества и недостатки 55

1.8. Перспективные пути решения проблемы рационального использования при¬родного и попутного нефтяного газа 60

1.9. Постановка задачи исследования 68

ГЛАВА II. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСО¬КОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ 70

2.1. Синтез высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 70

2.2. Получение катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов 71

2.3. Физико-химические исследования свойств высококремнеземных цеолитов 72

з

2.4. Исследование кислотных свойств высококремнеземных цеолитов 76

2.5. Исследование каталитических свойств высококремнеземных цеолитов 78

ГЛАВА III. ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОПУТНОГО НЕФТЯ¬НОГО ГАЗА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 92

3.1. Дегидроциклоолигомеризация низших алканов С3-С4 на кристаллических алю-

мосиликатных катализаторах 93

3.1.1. Влияние модифицирования цеолитов на состав и выход образующихся на них

продуктов превращения низших алканов С3-С4 93

3.1.2. Влияние термопаровой обработки цеолитных катализаторов на состав и выход

образующихся на них продуктов превращения низших алканов С3-С4 104

3.1.3. Исследование свойств Ga-содержащих пентасилов в режиме работы «реакция-

регенерация» 108

3.2. Дегидроциклоолигомеризация низших алканов С3-С4 на кристаллических гал-

лоалюмосиликатных катализаторах 112

3.2.1. Влияние силикатного модуля на свойства галлоалюмосиликатов 112

3.2.2. Влияние концентрации оксида галлия на свойства галлоалюмосиликатов 120

3.2.3. Синтез галлоалюмосиликатов с бикарбонатом аммония в качестве структуро-

образователя иисследование их свойств; 129

3.2.4. Влияние механохимической и высокотемпературной обработок на свойства

галлоалюмосиликата 137

3.2.5. Влияние связующего вещества на свойства галлоалюмосиликата 146

3.2.6. Каталитические свойства галлоалюмосиликатов, содержащих добавки нанопо¬рошков Zn и Pt 152

3.2.7. Влияние способа введения и концентрации нанопорошка Zr на активность и

селективность галло- и алюмосиликатов 159

3.2.8. Ароматизация.низших алканов С3-С4 на элементоалюмосиликатах структурно¬го типа ZSM-5 165

3.3. Исследование процесса превращения низших алканов С3-С4 на цеолитсодер¬жащих катализаторах с использованием стендовой установки 172

3.4. Сравнительные испытания образцов лабораторных и промышленных цеолит¬содержащих катализаторов в конверсии низших алканов 176

3.5. Синтез ароматических соединений из широкой фракции легких углеводородов. 182

3.6. Практические рекомендации по каталитической переработке попутного нефтя¬ного газа в ароматические углеводороды 189

ГЛАВА IV. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 194

4.1. Неокислительная дегидроароматизация метана 194

4.1.1. Превращение метана на Мо-содержащих цеолитах 194

4.1.2. Особенности активных центров Мо-содержащих цеолитных катализаторов де-гидроароматизации метана и их дезактивации 213

4.1.3. Превращение метана на Ni-Мо-содержащих цеолитных катализаторах 227

4.1.4. Превращение метана на W-содержащих цеолитах 239

4.1.5. Особенности активных центров W-содержащих цеолитных катализаторов де¬гидроароматизации метана 252

4.2. Ароматизация компонентов природного газа 257

4.2.1. Получение ароматических углеводородов из природного газа на монометалли¬ческих цеолитных катализаторах 258

4.2.1.1. Превращение природного газа на Ga-содержащих пентасилах 258

4.2.1.2. Превращение природного газа на W-содержащих пентасилах 264

4.2.2. Получение ароматических углеводородов из природного газа на биметалличе¬ских цеолитных катализаторах 271

ВЫВОДЫ 285

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 289

ПРИЛОЖЕНИЕ 313

ВЫВОДЫ

г



 РазработаныспособысинтезавысококремнеземныхцеолитовтипапозволяющиеварьироватьмольноеотношениевинтервалеотдоипредложенспособприготовлениякатализаторовароматизациинизшихалкановССнаихосновевкоторомактивныекомпонентывводятсявцеолитнепосредственновкамереэлектрическоговзрывапроводниковУстановленочтоароматизирующаяспособностьсозданныхкатализаторовопределяетсявеличиноймольногоотношенияБіОгАІгОзвцеолитеприродойиконцентрациеймодифицирующейдобавкиНаибольшееколичествоароматическихуглеводородовизалкановССобразуетсянацеолитахссиликатныммодулемсодержащихилиидостигаетвзависимостиотсоставаисходногоуглеводородногосырья

 ВыявленазависимостьконверсиииселективностиобразованияпродуктовпревращениягазообразныхуглеводородовнамодифицированныхцеолитахоттемпературыреакциииобъемнойскоростиподачисырьяУстановленочтотемператураявляетсярешающимфакторомопределяющимглубинуинаправлениепревращениянизшихалкановнацеолитныхкатализаторахсповышениемтемпературыстепеньпревращенияалкановСвозрастаетиззаувеличенияскоростиреакцийкрекингаидегидрированияВзависимостиотсоставаисходнойсмесигазообразныхуглеводородовзначительноеувеличениеихконверсиинаблюдаетсявтемпературноминтервале°Сприэтомосновнымипродуктамивжидкойфазеявляютсябензолтолуолксилолыинафталин

—СростомобъемнойскоростиподачисырьяснижаетсяконверсияисодержаниевпродуктахреакциибензолаинафталинаиповышаетсявыходолефиновССзиалкилароматическихуглеводородовПринизкихстепеняхпревращенияосновнымиреакцияминамодифицированныхпентасилахявляютсядегидрированиеикрекинганаисходнойНформецеолита—крекингсобразованиемзначительныхколичествалкановССтенаметаллсодержащихцеолитахсущественноускоряетсяпроцессдегидрированиянизшихалкановПрисниженииобъемнойскоростивыходолефиновуменьшаетсяврезультатеинтенсивногоихучастиявовторичныхреакцияхолигомеризацииидегидроциклизацииприводящихкобразованиюцелевогопродукта—ароматическихуглеводородов

 Установленовлияниеспособовпредварительнойподготовкикатализаторов—термопаровоймеханохимическойивысокотемпературнойобработокнафизикохимическиеикаталитическиесвойстванаиболееактивныхисодержащихпентасиловвпроцессеароматизацииалкановССивыявленаихрольвповышенииактивностиистабильности

катализаторовврезультатецеленаправленноговоздействиянаструктурныеикислотныехарактеристикицеолитов

 РазработаныновыеспособыгидротермальногосинтезагаллоалюмосиликатовсиспользованиемвкачествеструктурообразующихдобавокгексаметилендиаминаибикарбонатааммонияУстановленовлияниеконцентрацииоксидагаллиявцеолитенараспределениеисилукислотныхцентровобуславливающихкаталитическуюактивностьгаллоалюмосиликатовНаибольшееколичествоароматическихуглеводородовизсмесиалкановССобразуетсянагаллоалюмосиликатесодержащеммасСіагОзисоставляетболеечтовразапревышаетихколичествополучаемоенаалюмосиликатеУстановленочтодлительностьмежрегенерационногоциклаработыгаллоалюмосиликатовсинтезированныхсГМДАвразвышемежрегенерационногопериодаработыиханалоговполученныхсБКА

 Установленочтометаллсодержащиецеолитыкатализируютнеокислительнуюконверсиюметанасобразованиембензолатолуолаинафталинапритемпературереакциивыше°СВыявленазависимостьароматизирующейактивностикатализатораотвеличиныалюмосиликатногомодуляцеолитаприродыиспособавведениямодифицирующейдобавкиНаибольшаяконверсияметаназаодинпроходсырьяимаксимальныйвыходароматическихуглеводородовдостигаютсянацеолитесмольнымотношениемКіСЬАІгОзсодержащемнанопорошкаМоисоставляютсоответственноипри°СичУстановленследующийрядактивностикатализатороввпроцесседегидроароматизацииметанаМоНРПВКЦМопропиткаВКЦМоОзсмешениеВКЦ

 УстановленочтопоказателипроцессадегидроароматизацииметанасущественнозависятотсоотношенияАиМовметаллсодержащихцеолитныхсистемахМаксимальнаяконверсияметананаибольшийвыходароматическихуглеводородоввтомчислебензолаинаибольшаяпродолжительностьмежрегенерационногопробегакатализаторовдостигаютсяприсоотношенииА

 ВыявленазависимостьактивностииселективностиМоисодержащихцеолитовотпродолжительностиреакциидегидроароматизацииметанаиустановленоналичиехарактерногоиндукционногопериодаобусловленноеобразованиемактивныхформметалловкакнавнешнейповерхноститакивканалахцеолитовПоказаночтонаначальнойстадиипроцессамолибденивольфрамвкатализаторахстабилизируютсякакминимумвдвухформахгрубодисперснойввидечастицихкарбидовразмеромнмрасположенныхнаповерхностицеолитовивысокодисперснойсразмеромчастицнеболеенмлокализованныхвканалахцеолитовипредставляющихсобойкластерыокисленныхформМо

иУстановленочтоцентрамиактивацииметанаявляютсяпреимущественнообъемныекластерыокисленныхМоиадимеризацияипоследующиепревращенияпромежуточныхпродуктовидутсучастиембренстедовскихкислотныхцентровцеолитовкаквканалахтакинаихповерхностиОбразованиекоксаприработеактивныхМоисодержащихцентровкластерноготипапроисходитгораздомедленнеечемнаповерхностичастицихкарбидныхфазчтообеспечиваетболссстабильнуюработукатализатороввпроцесседегидроароматизацииметана

 УстановленыхарактерныеособенностипроцессакоксообразованиянаповерхностиМоисодержащихцеолитоввходереакцииконверсииметанаиопределенаприродаобразующихсяпродуктовуплотненияУстановленоформированиеуглеродныхотложенийтрехтиповслабоконденсированныхструктурсвысокойстепеньюдисперсностииразупорядоченностиобъемногококсаспарамагнитнымидефектамиструктурыиграфитоподобныхотложенийуглеродаПоказаночтоначастицахкарбидакоксформируетсяирастетввидеуглеродныхнитейтолщинойдонмидлинойболеенм

 УстановленообразованиевпористойтекстуреМосодержащегоцеолитавпроцессеегоприготовленияиконверсииметанадвухвидовмезопорпротяженныхмезопорсдиаметромотдонмимеющихвыходнавнешнююповерхностьцеолитаимезопоробразующихсяврезультатедеалюминированияцеолитавходереакцииспоследующимобразованиемалюминатамолибденалибоегокарбидированныхформРазвитиемезопористойструктурыцеолита—важнілифакторспособствующийповышениюактивностикатализаторавреакцияхобразованиявысокомолекулярныхароматическихсоединений

 СозданрядновыхбиметаллическихцеолитныхкатализаторовиустановленочтовведениевторогоэлементасущественноповышаетихкаталитическуюактивностьистабильностьвпревращениигазообразныхуглеводородовМаксимальноеколичествоароматическихуглеводородовизалкановССиприродногогазаобразуетсясоответственнонакатализаторахСгВКЦиМоНРПВКЦисоставляетболееиВведениенанопорошковисоответственновиМосодержащиецеолитыприводиткзначительномуувеличениюпродолжительностимежрегенсрационногоциклаработыкатализатороввпроцессахконверсииалкановССиметана

 ПроведенсравнительныйанализактивностисозданныхкатализаторовиизвестныхпромышленнопроизводимыхкаталитическихсистемвароматизациисмесиалкановССиШФЛУПоказаночторазработанныекатализаторынеуступаютпоэффективностиработыотечественнымизарубежныманалогамапонекоторымпоказателямихпревосходятНаоснованииданныхкомплексныхисследованийрекомендованынаиболееперепективныекатализаторыиоптимальныеусловияпроцессовпревращенияразличныхсмесейгазообразныхуглеводородоввценныехимическиепродуктыРезультатыполученныепривыполнениидиссертационнойработыпослужилиосновойдляразработкиисходныхданныхнапроектированиепилотнойопытнопромышленнойипромышленнойустановокпроизводительностьюсоответственноитоннгодпопропанбутановойфракциидляОАОТомскгазпромОООУКСоюзПромИнвестОАОСевернефтегазпромиИнститутакатализаимГКБоресковаСОРАН

ВыражаюглубокуюпризнательностьзаценныесоветыитворческоеучастиевработедтнЕрофеевуВИдхнЕчевскомуГВдхнАнуфриенкоВФдфмнЕрмаковуАЕдтнСедомукхнКоробицынойЛЛкфмнЗайковскомуВИкхнВосмериковойкхнКовальЛМкхнВеличкинойЛМкхнЖуравковуСПкхнИвановуГВкхнКнязевуАСБарбашинуЯЕВагинуАИ