**Егорова Светлана Робертовна. Ароматизация алифатических углеводородов с использованием модифицированных цеолитсодержащих катализаторов : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.04.- Казань, 2001.- 149 с.: ил. РГБ ОД, 61 02-2/47-7**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕ1ШЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

**ЕГОРОВА СВЕТЛАНА РОБЕРТОВНА**

**АРОМАТИЗАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ**

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор технических наук ЛАМБЕРОВ A . A .

Научный консультант

доктор технических наук, профессор ЛИАКУМОВИЧ А.Г.

Казань - 2001 г.

2

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АУ - ароматические углеводороды

УВ - углеводороды

0 4 - октановое число

ВКЦ - высококремнистые цеолиты

БТК - бензол-толуол-ксилольная фракция

ВСГ - водородсодержащий газ

п.п. - полосы поглощения

В-центры - бренстедовские кислотные центры

Ь-центры - льюисовские кислотные центры

ТО - термообработка

ТПО - термопаровая обработка

Н - модуль загрузки цеолита в камеру электролизера

х д - химическое декатионирование

ЭА - электрохимическая анодная обработка

ЭК - электрохимическая катодная обработка

**3**

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 2

СОДЕРЖАНИЕ 3

ВВЕДЕНИЕ 5

Глава 1. Литературный обзор 8

*1Л.* Гетерогенные каталитические системы на основе цеолитов в технологии

8

органических веществ

1.1.1. Получение продуктов органического синтеза ароматизацией

8

индивидуальных углеводородов

1.1.2. Ароматизация смесей углеводородов 13

1.2, Свойства цеолитов, определяющие их каталитическую активность 16

1.2.1. Строение, молекулярно-ситовой эффект, ионообменные свойства 17

1.2.2. Кислотно-основные свойства цеолитов 18

1.3. Методы модифицирования цеолитов 21

1.3.1. Метод катионного обмена. Декатионирование 21

1.3.2. Термическая и гидротермальная обработка цеолитов 25

1.3.3. Деалюминирование цеолитов 27

1.3.4. Изоморфное замещение каркасного алюминия 28

1.3.5. Модифицирование электродиализом 29

1.3.6. Выводы и постановка задачи 30

Глава 2. Оптимизация процесса электрохимического декатионирования цеолитов 33

2.1. Влияние режимов электрохимического декатионирования на остаточное

содержание натрия в синтетических цеолитах 33

2.2. Влияние природы межкамерной перегородки 38

2.3. Влияние природы и концентрации фонового электролита на степень

декатионирования ЦВМ 41

2.4. Влияние модуля загрузки на степень декатионирования ЦВМ 49

2.5. Влияние электрохимической обработки на степень кристалличности ЦВМ 51

Глава 3. Влияние электрохимического способа модифицирования на текстуру

ЦВМ 53

3.1 Анализ изотерм 53

3.2. Текстурные характеристики 58

**4**

Стр.

Глава 4. Кислотно-основные свойства электрохимичесьси модифицированных 64

ЦВМ

4 . 1 . Бренстедовские кислотные центры 65

4.2. Льюисовские кислотные центры 67

4.3. Квантово-химическое исследование формирования цеолитных льюисовских

кислотных центров и их кислотности 72

Глава 5. Каталитические испытания модифицированных ЦВМ 80

5.1. Каталитический крекинг керосино-газойлевой фракции 80

5.1. Реакция ароматизации этилена 84

5.2. Реакция ароматизации прямогонного бензина 97

5.4. Сравнительные испытания катализаторов 105

Выводы 123

Глава 6. Экспериментальная часть 124

6.1. Исходные вещества 124

6.2. Электрохимическое модифицирование ЦВМ 125

6.2.1. Электрохимическое декатионирование 125

6.2.2. Электрохимическое нанесение цинка 126

6.3. Методы исследования 126

6.3.1. Определение массовой доли окиси натрия 126

6.3.2. Определение содержания оксида алюминия и оксида цинка 127

6.3.3. Определение степени кристалличности 127

6.3.4. Исследования методом ЯМР ^''А! **ВЫСОКОГО** разрещения 128

6.3.5. ИК спектроскопические исследования 128

6.3.6. Определение удельной поверхности 129

6.3.7. Порометрические измерения 129

6.4. Испытания катализаторов 129

6.4.1. Приготовление катализатора ; 129

6.4.2. Исследование каталитических свойств 130

6.4.3. Анализ УВ 130

Литература 131

Приложения 150

5

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность проблемы.** Ароматические углеводороды (АУ) Сб-Св - ценное сырье

процессов основного органического синтеза. Перспективным способом получения АУ является

ароматизация жидких или газообразных алифатических углеводородов (УВ) на

цеолитсодержащих катализаторах. В зависимости от типа исходного сырья и требований к

продуктам реакции процесс проводится при Т=350-550°С, атмосферном или избыточном

давлении.

Наибольшую ароматизирующую активность проявляют синтетические высококремнистые

цеолиты (ВКЦ) структуры 28М-5 (ЦВМ, ЦВК, ЦВН).

Активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов в конкретном

каталитическом процессе определяется комплексом кислотно-основных и текстурных свойств

поверхности цеолита. Формирование свойств цеолита происходит уже на стадии

гидротермального синтеза, но чаще всего для получения цеолитов с определенными

свойствами их исходные формы подвергают модифицированию. Наиболее распространенные

способы модифицирования - ионный обмен, химическое деалюминирование, гидротермальная

обработка обладают рядом недостатков.

Так, метод ионного обмена, заключающийся в замещении исходных компенсаторных

ионов натрия или аммония на катионы переходньк металлов или протоны (декатионирование),

проводят обработкой цеолита растворами соответствующих солей или минеральных кислот.

Метод является многостадийным, имеет ограниченный диапазоном значений рН обработки

цеолитов низкого модуля, не исключает влияния противоионов (804^", СГ), которые не

принимают непосредственного з^астия в реакции, но воздействуют на кислотность и

каталитические свойства цеолита и катализаторов на его основе.

При химическом деалюминировании цеолита неорганическими кислотами,

комплексообразователями, соединениями кремния извлечение алюминия из кристаллического

каркаса часто ведет к разрушению кристаллической структуры цеолита или образованию

вторичной пористости, снижению адсорбционной емкости.

Гидротермальная обработка часто сопровождается гидролизом А1-0 связей в цеолите,

выходом алюминия во внерешеточное состояние и образованием новых структурных

фрагментов с соответствующим изменением кислотно-основных свойств поверхности; в ряде

случаев происходит частичное разрушение кристаллической решетки цеолита. Метод

характеризуется сложностью регулирования процесса.

6

Поэтому в настоящее время актуальны поиск и разработка технологий модифицирования

ВКЦ, позволяющих направленно воздействовать на кислотно-основные и текстурные свойства

цеолитов, с целью создания эффективных катализаторов процессов ароматизации УВ.

**Цель работы.** Разработка нового метода модифицирования цеолита с использованием

элементов электрохимической технологии и изучение ароматизирующей активности

полученных катализаторов на различных видах сырья. Увеличение эффективности процесса

ароматизации индивидуальных УВ и широких углеводородных фракций на

модифицированном цеолитсодержащем катализаторе с целью увеличения выхода АУ

(бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции) путем оптимизации кислотно-основных и

текстурных характеристик катализатора, установления взаимосвязи между его свойствами и

каталитической активностью.

**Научная новизна** заключается в следующем:

• Предложен метод модифицирования (декатионирования) ВКЦ в мембранном

электролизере, позволяющий создавать катализаторы ароматизации УВ с прогнозируемыми

кислотно-основными и текстурными характеристиками.

• Исследовано влияние параметров электрохимического модифицирования на

качественные характеристики ВКЦ ЦВМ (состав, кислотно-основные и текстурные

характеристики).

• Установлена взаимосвязь между выходом жидкого катализата, его фракционным

составом и кислотно-основными характеристиками цеолитсодержащего катализатора.

• На основании проведенных исследований и квантово-химических расчетов

представлена модель строения мезопористой структуры ВКЦ марки ЦВМ и предложена

интерпретация фрагментов структуры цеолита, ответственных за льюисовскую кислотность.

**Практическая значимость.** Разработан катализатор ароматизации прямогонного

бензина, способствующий увеличению выхода БТК на 4 %, что позволило рекомендовать его

для практического использования. Лабораторная партия катализатора изготовлена на ООО

Новокуйбышевский завод катализаторов и прошла апробацию в НТЦ ОАО

«Нижнекамскнефтехим». По результатам испытаний предложена принципиальная

технологическая схема реализации процесса в условиях ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Полученные в работе сведения по процессу ароматизации, свойствам и строению ВКЦ

использованы при подготовке курса лекций для специализации «Каталитические технологии

в полимерной химии».

7

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием комплекса

современных физико-химических методов исследования: пламенной фотометрии, ИК-

спектроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР высоко разрешения, адсорбционных методов,

газожидкостной хроматографии, масс-спектроскопии, химических методов анализа.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на научных

конференциях и семинарах различного уровня: IV Республиканской конференции по

интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-96», Нижнекамск, 1996 г.; П

Республиканской конференции молодых ученых и специалистов, Казань, 1996 г.; Первой

научно-технической конференции «Фарберовские чтения», Ярославль, 1996 г.; Международной

конференции «Катализ на цеолитах и промышленный прогресс», - Краков, 1997 г.;

Международной конференции «Катализ на пороге XXI века. Наука и инженерия», Новосибирск,

1997 г.; Третьей Международной конференции «Нестационарные процессы в катализе», Санкт-

Петербург, 1998 г.; Всесоюзной научно-практической конференции «Прикладные аспекты

современных химических технологий и материалов», Бийск, 1998 г; XIV Международной

конференции по химическим реакторам, Томск, 1998 г.; Международной конференции

«Физико-химические методы исследования катализаторов», Новосибирск, 1999 г.; V

Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-

99», Нижнекамск, 1999 г.; ГУ Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы

приготовления и технологии катализаторов», Стерлитамак, 2000 г.; Российской конференции

«Актуальные проблемы нефтехимии», Москва, 2001 г.; на ежегодных научных конференциях

Казанского государственного технологического университета 1996 - 2000 г.г.

По теме диссертации опубликовано 25 научных работ, из которых 6 статей в центральных

академических журналах, 1 - в межвузовском сборнике.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и

изложена на 150 стр., включаюших 40 таблиц, 34 рисунка и список литературы из 206

наименований.\_\_

Состав прямогонного бензина анализировался методом хромато-масс-спектроскопии на

масс-спектрометре "1псо8-50" фирмы "Fiшligan-MAT". Смесь разделяли на газо-жидкостном

хроматографе с использованием капиллярной колонки 8Е-54 с привитой фазой

(метилсиликоновый эластомер). В качестве газа-ностителя использовали гелий. Смесь

разделяли в режиме подъема температур от 40 до 300 °С со скоростью 15 °С в минуту.

Температура инжектора - 250 °С. Использовали квадрупольный масс-анализатор с

диапазоном масс от 10 а. е. м. до 600 а. е. м.

Жидкий катализат состава Сз-Сц анализировали на хроматогафе "Цвет" с детектором

по теплопроводности. Использовали стеклянную колонку длиной 3 м, диметром 3 мм, с

сорбентом 0У-17. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость газа-носителя 25

мл/мин. Температура термостата колонок 100 °С, температура термостата детектора 130 °С,

температура испарителя 100 °С.

Катализат состава С4-С12+ анализировали на хроматографе "Кристалл - 2000" с

пламенноионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 8Е-54 длиной 20

м, диаметром 0.2 мм. В качестве газа-носителя использовали азот. Скорость газа-носителя 20

мл/мин. Скорость водорода - 30 мл/мин. Скорость воздуха 300 мл/мин. Температура

термостата колонок Т1=35 °С, Т2=50 °С, Тз=220 °С. Температура испарителя 220 °С.

Идентификация продуктов реакции проводилась путем калибровки хроматографа по

эталонным веществам.