**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА**

На правах рукописи

**Кунашев Леонид Хасанбиевич**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗОВ В НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ**

( 02.00.13— нефтехимия)

**ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Научный руководитель д.х.н., проф. А.Г. Дедов

Научный консультант к.х.н., доц. А.С. Локтев

***s'"***

*\*

Москва — 2000

**Содержание 2**

[**Введение 4**](#bookmark7)

[**Глава 1. Способы химической переработки низших ал- канов. (литературный обзор ) 7**](#bookmark8)

1. [***Способы переработки метана в нефтехимические про­дукты* 7**](#bookmark9)
2. [***Способы переработки гомологов метана в нефтехи­мические продукты* 14**](#bookmark11)
3. **Особенности каталитической активации гомологов метана. 14**
4. **Применение оксидных и бифункциональных катализаторов**

**в реакциях конденсации низших алканов 16**

1. [**Активация низших алканов на высококремнеземных цеоли­тах 21**](#bookmark14)
2. [**О *некоторых особенностях цеолитных катализаторов* 21**](#bookmark15)
3. [***Конденсация низших алканов на немодифицированных пента­силах* 25**](#bookmark16)
4. [***Превращения низших алканов на промотированных пентаси­лах* 27**](#bookmark17)
5. **Промышленные процессы ароматизации низших алканов 35**

[***1.3. О механизме превращения низших алканов на ВК- цеолитах.* 37**](#bookmark18)

[**Глава 2. Объекты и методы исследования 44**](#bookmark19)

1. [***Методика проведения экспериментов* 44**](#bookmark20)
2. [***Методика приготовления катализаторов* 47**](#bookmark23)
3. [**Приготовление катализаторов на основе оксидов РЗЭ 47**](#bookmark24)
4. [**Приготовление катализаторов на основе цеолитов 49**](#bookmark25)
   1. ***Методика анализа продуктов ОДМ и ароматизации***

***Сз-С4 алканов* 50**

* 1. [***Оценка точности эксперимента* 51**](#bookmark27)

[***2.5. Методы физико-химического исследования катализа­торов* 52**](#bookmark29)

**Глава 3. Исследование реакции ОДМ в присутствии каталитических систем на основе РЗЭ (обсуждение**

**результатов)**

1. ***Сравнение каталитической активности индивидуаль­ных оксидов РЗЭ в реакции ОДМ.***
2. ***Особенности реакции ОДМ в присутствии смесей ок­сидов РЗЭ***
3. ***Исследование катализаторов ОДМ на основе оксидов***

***РЗЭ*, *нанесенных на оксид магния***

**Глава 4. Исследование каталитического превращения пропан-бутановой фракции(обсуждение результатов)**

1. ***Превращение пропан-бутановой фракции* в *присутст­вии катализаторов на основе оксидов РЗЭ***
2. ***Превращение пропан-бутановой фракции в присутст­вии цеолитных катализаторов***
3. ***Результаты физико - химических и спектральных ис­следований структуры*, *свойств и активных центров ката­лизаторов превращений легких углеводородов.***

**ВЫВОДЫ**

**Литература**

**Приложение**

**Введение**

По разведанным запасам природного газа и объемам его добычи Российская Федерация (РФ) занимает первое место в мире. Текущие запасы природного газа составляют 49 трлн. м3, а разведанность НСР (неосвоенные сырьевые ресурсы) — 24,6% [1]. Благодаря этому, а также в связи с рядом проблем нефтедобывающей отрасли России, создаются предпосылки к тому, что природный газ и его основной компонент — метан — может стать одним из приоритетных сырьевых источников для процессов современной нефтехимии.

Кроме того, усиление тенденции к углублению переработки нефти и росту мощностей деструктивных процессов сопровождается увеличением производства отходящих нефтезаводских газов, увеличивая объёмы газового сырья.

Однако, в настоящее время масштабы добычи и производства газообразных углеводородов значительно превышают долю их квалифицированного использования. Из-за нерационального использования углеводородных газов, сопровождающегося их сжиганием на факелах, безвозвратно теряется ценное химическое сырье, постоянно ухудшается экологическая обстановка в районах добычи и переработки нефти и газа. Статистические данные о балансе производства и потребления сжиженных газов [ 2 ] свидетельствует о том, что из общего количества произведенного газообразного углеводородного сырья на химические синтезы использовано около 30%, а остальной газ израсходован на нехимические нужды.

Таким образом, все более актуальной становится задача комплексной переработки всех углеводородных компонентов природного, попутного нефтяного и нефтезаводских газов, а также газового конденсата, что приведет к снижению расхода невосполнимых природных ресурсов и получению ценных химических продуктов.

В настоящее время указанные виды сырья находят применение в ряде химических процессов, среди которых наиболее масштабным является производство синтез - газа из метана с целью последующего использования в производстве аммиака, метанола и продуктов органического синтеза. Гомологи метана используют в качестве сырья для пиролиза с целью получения низших олефинов и для дегидрирования в сырье для производства полимеров: дивинила, изопрена, концентрированного бутилена.

В то же время с точки зрения технологического оформления предпочтительно разработать процессы прямой переработки газового сырья в нефтехимические продукты, т.к. например, затраты на производство синтез - газа достигают 80% стоимости производимых из него органических продуктов.

Среди процессов прямой химической переработки метана наиболее широко начиная с 8 Ох годов исследуется реакция окислительной димеризации метана (ОДМ) с образованием этилена и этана. Что касается использования низших алканов- гомологов метана, в последнее время активно ведется разработка эффективных процессов ароматизации этих углеводородов с получением бензола, толуола, ксилолов и других алкилароматических продуктов.

Целью данной работы являлась разработка и исследование новых эффективных катализаторов конденсации низших алканов (ОДМ и

ароматизация пропан- бутановой фракции) на основе оксидных систем различной природы (оксидов редкоземельных элементов и цеолитов).

Работа выполнялась при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 98-03-32134а), Федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы” (проект А 0072), ОАО “Газпром”, и Фонда фундаментальных исследований ОАО “Газпром”.

Выводы

1. В результате проведенных исследований разработаны новые эффективные системы на основе смесей оксидов РЗЭ на носителе (0,9 Ьа2Оз+ 0,1 СеОг/MgO) и прокотированных высококремнеземных цеолитов (НЦВМ+ZnO + СггОз (по 1% Zn Сг) для каталитических превращений низших алканов в продукты конденсации- этилен и ароматические углеводороды.
2. Путем сопоставления активности образцов катализаторов на основе индивидуальных оксидов, модельных смесей и промышленных концентратов оксидов РЗЭ в реакции ОДМ в стационарном режиме установлено наличие синергического эффекта, обусловленного введением в активный компонент каталитической системы оптимальных количеств оксидов РЗЭ, таких, как оксиды церия и иттрия, не обладающих высокой активностью в данной реакции.
3. Впервые исследована активность в реакции ОДМ концентрата оксидов РЗЭ и смеси индивидуальных оксидов, нанесенных на плавленый оксид магния. Установлено, что лантан- цериевый катализатор превосходит по эффективности индивидуальные оксиды лантана и неодима, нанесенные на оксид магния.
4. Впервые показано, что оксид хрома может являться эффективным промотором цеолита НЦВМ в ароматизации пропан- бутановой фракции.

Впервые исследовано совместное промотирующее действие цинка и хрома на цеолит НЦВМ в этой же реакции. Показан существенный рост активности катализатора при одновременном введении указанных промоторов. На данном катализаторе получены выходы продуктов ароматизации пропан- бутановой фракции- 51- 59%, превосходящие данный показатель для катализаторов, промотированных отдельно цинком или хромом.

1. Впервые исследовано промотирующее действие цинка и хрома в реакции ароматизации на желез о силикате структуры ZSM-5, не содержащем ионов алюминия в цеолитной матрице. Установлено, что в отличие от алюмосиликатного цеолита аналогичной структуры, более эффективным промотором являлся оксид хрома, а оксид цинка был менее эффективен.

В результате физико- химических исследований промотированных цеолитных катализаторов ароматизации пропан- бутановой фракции показано, что эти катализаторы устойчивы в работе, сохраняя неизменными элементный и фазовый состав, а введенные промоторы присутствуют в виде отдельной фазы, не образуя продуктов замещения с исходным цеолитом НЦВМ. Установлено, что хромовый промотор, в отличие от цинкового, проявляет склонность к образованию локально неоднородных участков с повышенным содержанием хрома.