МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ

УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ УФИМСКИЙ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ШИРИЯЗДАНОВ РИШАТ РИФКАТОВИЧ

НАУЧНО - ПРИКЛАДНЫЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Специальность 05.17.07 - «Химическая технология топлива и

высокоэнергетических веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Уфа - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 17

1.1 История развития процесса алкилирования 17

1.2 Физико-химические аспекты процесса алкилирования 19

1.2.1 Т ермодинамика процесса 19

1.2.2 Механизм процесса 20

1.2.3 Влияние условий на эффективность проведения процесса 22

1.3 Сырье процесса алкилирования 24

1.3.1 Влияние природы сырья на эффективность процесса 24

1.3.2 Наличие сырья и перспективы его промышленного производства 26

1.3.3 Подготовка сырья 2 8

1.4 Катализаторы алкилирования 29

1.4.1 Гомогенные кислотные катализаторы 29

1.4.2 Г етерогенные кислотные катализаторы 31

1.4.3 Цеолитные катализаторы 33

1.5 Технологии процесса алкилирования с применением гетерогенных

катализаторов 39

1.5.1 Процесс алкилирования компании HaldorTopsoeA/S 39

1.5.2 Процесс алкилирования AlkyClean компаний ABB Lummus Global,

Albemarle Catalysts и Neste Oil 41

1.5.3 Процесс алкилирования ExSact компании Exelus 48

1.5.4 Процесс алкилирования Alkylene компании UOP 53

1.5.5 Процессы АТК Г розНИИ 60

1.5.6 Технология алкилирования ИНХС им. А.В. Топчиева РАН 72

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 76

2.1 Характеристика сырья и веществ используемых при синтезе

катализаторов 76

2.2 Методики исследования физико-химических и физико-механических

свойств катализаторов алкилирования 77

2.2.1 Методы химического анализа 77

2.2.2 Определение адсорбционных характеристик 79

2.2.3 Определение характеристик кристаллической структуры 83

2.2.4 Определение индекса прочности катализатора 86

2.3 Описание схемы экспериментальной установки 88

2.3.1 Назначение установки 88

2.3.2 Описание технологической схемы установки 88

2.3.3 Описание устройства реактора 90

2.4 Описание пилотной установки 92

2.5 Методика анализа продуктов реакции (алкилата и «рециклового»

изобутана) 95

2.6 Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический

анализы (ТГА) образцов катализатора 95

Глава 3. ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ 96

3.1. Синтез цеолитов и цеолитных катализаторов алкилирования 98

3.1.1. Приготовление цеолитного компонента 98

3.1.2. Приготовление катализаторов 107

3.1.3. Обсуждение результатов 108

3.1.4. Исследование структуры цеолитной основы катализатора

алкилирования 114

3.1.5. Влияние состава катализаторов на выход углеводородов С8 120

3.1.6. Выводы 125

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ НА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ 127

4.1. Закономерности процесса алкилирования на синтезированных образцах

катализаторов 127

4.1.1. Образцы серии № 1 и № 2 127

4.1.2. Образцы серии № 3 и № 4 130

4.1.3. Образцы серии № 5 и № 6 135

4.1.4. Влияние технологических параметров на каталитическую активность 140

4.2. Исследование влияния фазовых переходов на процесс алкилирования 144

4.2.1. Условия проведения процесса алкилирования 146

4.2.2. Цеолитсодержащие катализаторы алкилирования 147

4.2.3. Исследование влияния сверхкритических условий на показатели

процесса получения алкилбензина на цеолитсодержащих катализаторах в проточном режиме 147

4.2.4. Исследование влияния сверхкритических условий на показатели

процесса получения алкилбензина на цеолитсодержащих катализаторах в проточно-циркуляционном режиме 1 52

4.2.5 Обсуждение результатов 157

4.3. Регенерация цеолитсодержащих катализаторов алкилирования

традиционными методами и с применением сверхкритических флюидов 158 4.3.1. Регенерация хлорсодержащими растворителями 161

4.3.2 Исследование образцов катализатора методами дифференциально термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) 163

4.3.3. Регенерация сверхкритическим флюидом - CO2 167

4.3.4. Исследование образцов катализатора методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) 172

Глава 5. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРОВ ИЗООКТАНА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ 182

5.1 Кинетическая модель процесса алкилирования изобутана олефинами 182

5.2 Термодинамические расчеты образования изомеров изооктана в

промышленных условиях 198

Глава 6. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВОЗМОЖНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ 214

6.2 Процесс алкилирования на цеолитсодержащем катализаторе в

сверхкритических условиях 222

ВЫВОДЫ 228

ЛИТЕРАТУРА 232

Приложение 1 257

Приложение 2 276

Приложение 3 304

Приложение 4 343

Приложение 5 362

Приложение 6 379

Приложение 7 391

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что химический дизайн на основе пост-синтетического модифицирования (декатионирование, деалюминирование и ионный обмен), позволил оптимизировать кислотные характеристики цеолита Y - плотность кислотных центров, их доступность и распределение по силе.

2. Разработаны 6 серий модифицирования цеолитов Y, основанных на декатионировании, деалюминировании, а также ионном обмене на катионы кальция, лантана и аммония следующих исходных образцов:

- натриевая форма цеолита Y с отношением SiO2/Al2O3=5,0-5,2, содержанием Na2O 13,1-13,3% масс.;

- низкощелочной высококремнистый цеолит Y с отношением SiO2/Al2O3=9,1, содержанием Na2O 1,99 % масс.

3. Синтезированы 19 образцов цеолитов Y, различающихся химическим составом (содержанием натрия, кальция и лантана), отношением SiO2/Al2O3 в структуре и степенью кристалличности, что обеспечивает им разные кислотные характеристики и, как следствие, различные показатели активности и селективности в алкилировании. По природе модифицируемого цеолита, способу модифицирования, химическому составу и отношению SiO2/Al2O3 образцы сгруппированы в 6 серий:

- серия №1 и №2 - образцы цеолита Y, обладающие разной степенью обмена на катионы натрия, разным отношением SiO2/Al2O3 в структуре;

- серия №3 и №4 - образцы низко- и высококремнистого цеолита Y, обладающие разной степенью обмена на катионы натрия и лантана;

- серия №5 и №6 - образцы сравнения - низкокремнистые цеолиты Y, обладающие разной степенью обмена на катионы натрия, кальция и лантана.

На основе модифицированных цеолитов приготовлены 19 образцов алюмооксидных цеолитсодержащих катализаторов. Полученные гетерогенные каталитические системы, различающиеся химическим составом и структурными характеристиками введенного в их состав цеолита, а также физико -механическими и адсорбционными свойствами.

4. Установлено, что повторение операций, включающих ионный обмен цеолита в растворе сульфата аммония и последующее прокаливание, приводит к снижению содержания Na2O в образце с 13 до 0,25% масс. (серия 1). Прокаливание цеолитов негативно отражается на степени кристалличности образцов, которая снижается со 100% до 70%. Количество атомов алюминия в решетке при этом уменьшается с 55 до 35-36, что приводит к увеличению SiO2/Al2O3c 4,5 до 8,4-8,8. Использование термопаровой обработки образцов серии 2 привело к более глубокому деалюминированию цеолитной структуры, что позволило получить образцы обладающих SiO2/Al2O3, равным 9,1 и 35.

5. Установлено, что значительного деалюминирования цеолитной структуры в результате обмена на катионы лантана не наблюдается, о чем свидетельствуют примерно одинаковые значения параметра элементарной ячейки. Выхода атомов алюминия из структуры не происходит, даже, несмотря на многочисленные промежуточные термообработки образцов.

6. Исследовано модифицирование катионами лантана низкощелочного высококремнистого цеолита (серия 4) и его последующее прокаливание, которое приводит к снижению его степени кристалличности с 95 до 60% и увеличению структурного отношения SiO2/Al2O3 c 9,1 до 10,3. Дальнейшее модифицирование катионами лантана не оказывает влияния на степень кристалличности и параметры элементарной ячейки цеолита, что обусловлено стабилизацией структуры катионами лантана.

7. Использование ионного обмена на катионы кальция и лантана (серия 5 и 6) не приводит к значительным изменениям фазового состава продуктов цеолита. Во всех случаях степень кристалличности незначительно снижается - с 100 до 70-95%, а величина SiO2/Al2O3 принимает значения в пределах от 4,1 до 5,0.

8. Исследования показали, что выход и селективность образования углеводородов С8 в основном зависят от параметров элементарной ячейки катализатора и его щелочности. В результате термопаровой обработки катализатора происходит удаление атомов алюминия, образующиеся вакантные места в кристаллической решетке замещаются атомами кремния, в результате всего этого происходит формирование каналов, способных осуществлять контроль над процессом диффузии бутенов, что ограничивает возможность образования в ограниченном пространстве ячейки более крупных продуктов, чем С 8.

9. Установлены закономерности протекания процесса алкилирования изобутана олефинами на 19 синтезированных образцах катализаторов: выход алкилата возрастает и достигает максимального значения на всех образцах при 70 °С, при дальнейшем увеличении температуры происходит его снижение, что, предположительно, связано с преобладанием реакций олигомеризации над реакциями алкилирования, наиболее высокие показатели активности достигнуты на образце катализатора К-10 серии 4 (сочетание последовательных стадий декатионирования, деалюминирования и ионного обмена).

10. Исследование образца K-10 показывают, что с ростом температуры продолжительность проведения процесса уменьшается с 45 часов в интервале температур 40-70 °С до 3 часов при 120 °С, причем точка, при которой начинается изменение продолжительности проведения процесса, находится в области температур 75-85 °С.

11. Выявлены основные закономерности влияния фазовых переходов в системе Ж-Г-СКФ на показатели процесса алкирования: максимальный выход продукта наблюдается в области температур 50-70 °С и 140-150 °С и давлении 2,0 и 5,0 Мпа, соответственно. В первом случае процесс протекает в жидкой фазе в термодинамически выгодных условиях, во втором - при параметрах выше критических (сверхкритических условиях).

12. Предложен метод регенерации ЦСК на основе сверхкритического флюида - CO2, который приводит к восстановлению показателей активности и селективности на уровне свежего катализатора. Закоксованные и регенерированные образцы катализаторов изучены методами ТГА и ДТА.

Применение данного способа регенерации, в отличие от традиционного окислительного выжига кокса при высоких температурах, не изменяет морфологических и структурных характеристик зерна катализатора

13. Разработана кинетическая модель констант скорости реакций процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах. Реализован алгоритм нахождения кинетических констант скорости реакций на цеолитсодержащих катализаторах с общей кинетической схемой в виде дифференциальных уравнений решением обратной задачи.

14. Проведены термодинамические расчеты образования изомеров изооктана в промышленных условиях, предложена схема возможных реакций, которая заложена в математическую модель процесса и написана программа ЭВМ (№ 2017610217).

Разработана технология алкирования в «пульсирующем» режиме, основанная на сочетании последовательных режимов проведения процесса в жидкой и сверхкритической фазе, что позволяет организовать режим регенерации катализатора «in situ». Результаты подтверждены в ходе 15 циклов «реакция- регенерация»