**Пищурова Ирина Анатольевна. Пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси на синтетических керамических катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Пищурова Ирина Анатольевна; [Место защиты: Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского].- Нижний Новгород, 2009.- 134 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/518**

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

**На правах рукописи**

**04200957439**

**ПИЩУРОВА ИРИНА АНАТОЛЬЕВНА**

**ПИРОЛИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**02.00.04 - Физическая химия**

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Научный руководитель**

**д.х.н., профессор Александров Ю.А.**

**Нижний Новгород - 2009**

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА 11
2. [ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ 14](#bookmark2)
3. [ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА 16](#bookmark3)
4. [МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА НИЗШИХ АЛКАНОВ 18](#bookmark4)
5. [КАТАЛИЗАТОРЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 26](#bookmark12)
6. [КОКСООТЛОЖЕНИЕ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ 30](#bookmark13)
7. [Природа коксовых отложений 32](#bookmark14)
8. Влияние конструктивных особенностей реактора на скорость коксоотложения 35
9. [Способы снижения коксообразования и коксоотложения 36](#bookmark15)

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 43

1. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ, РЕАГЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ 43
2. [МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ 45](#bookmark19)

2.2.1-. Методика приготовления катализаторов для исследования процесса

пиролиза импульсным методом 45

1. [Методика приготовления катализаторов для исследования процесса пиролиза в проточном режиме 46](#bookmark20)
   1. [ВЫБОР ТИПА ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ 46](#bookmark22)
      1. Методика исследования реакций пиролиза углеводородов в реакторе

с импульсным вводом сырья 48

* + 1. Методика исследования реакций пиролиза углеводородов в проточном режиме 48
  1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 51
     1. [Газохроматографический анализ продуктов пиролиза 51](#bookmark23)
     2. Хромато-масс-спектрометрический анализ жидких продуктов пиролиза 54

пиролиза 54

1. [Электронно-микроскопическое исследование твёрдых продуктов пиролиза 54](#bookmark33)
   1. [МЕТОДИКА КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 55](#bookmark35)
   2. [ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА 56](#bookmark37)
   3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ 58

**ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 60**

1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАТЕРИАЛА РЕАКТОРА 60
2. [Влияние материала реактора на процесс пиролиза в импульсном режиме 60](#bookmark40)
3. Влияние материала реактора на процесс пиролиза в проточной системе 65
4. [КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПИРОЛИЗА . ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АЖАНОВ (ПРОПАН, БУТАН) 68](#bookmark41)
5. [ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПРОПАН- БУТАНОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ 74](#bookmark43)

[Каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси в импульсном режиме 74](#bookmark44)

1. [*Пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси на керамическом материале “ХИПЕК”* 75](#bookmark45)
2. [*Термораспад пропан-бутановой углеводородной смеси на металлической стружке с плёночным покрытием* 76](#bookmark46)
3. [*Сравнение результатов каталитического пиролиза пропан- бутановой углеводородной смеси, полученных в импульсном режиме* 77](#bookmark47)

Каталитический пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси в проточном режиме 80

1. *Превращения пропан-бутановой углеводородной смеси в присутствии керамического материала “ХИПЕК"* 80
2. [*Влияние каталитического плёночного покрытия на поверхности реактора на кинетику процесса пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси* 83](#bookmark49)
3. *Пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси в присутствии катализатора “ХИПЕК" в реакторе с плёночным покрытием* 95
4. [*Сравнение катализаторов, изученных в процессе пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси в проточном режиме* **97**](#bookmark54)
5. [СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПИРОЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОТОЧНОМ И ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМАХ 101](#bookmark55)
6. О МЕХАНИЗМЕ ПИРОЛИЗА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ ИЗУЧЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 103

**ГЛАВА 4. ФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА 107**

1. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПИРОКОНДЕНСАТА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПИРОЛИЗЕ ИСХОДНЫХ АЛКАНОВ, ХРОМАТО-МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 107
2. [ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА “ХИПЕК” И ТВЁРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ 108](#bookmark87)
3. ИК-спектральный анализ керамического материала “ХИПЕК” 108
4. Исследование твёрдых продуктов пиролиза методом ИК- спектроскопии 112
5. [ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЁРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА 114](#bookmark89)

[**ВЫВОДЫ 117**](#bookmark90)

**ЛИТЕРАТУРА 119**

[**ПРИЛОЖЕНИЯ 133**](#bookmark91)

**ВВЕДЕНИЕ Актуальность работы**

В мировой нефтехимической промышленности наметилась тенденция к увеличению потребности в низших алкенах. Согласно отчёту известных консалтинговых фирм Chemical Market Associates Inc. и Purvin & Gertz Inc. [1] мировой спрос на этилен и пропилен (при росте спроса на 5% в год) превысил уровень в 2004 г соответственно 100 и 64 млн тонн, согласно прогнозам, к 2020 г их производство должно вырасти соответственно до 177 и 116 млн тонн.

Процессы термического пиролиза с “водяным паром”[[1]](#footnote-1) в трубчатых печах являются основными источниками получения этилена и пропилена [2], которые используются в качестве сырья для получения полиэтилена, полипропилена, фенола, ацетона, спиртов, лаков, растворителей в разных отраслях народного хозяйства, а также промежуточных продуктов для синтеза других веществ.

Рост потребления нефтепродуктов во всём мире влечёт за собой необходимость в создании принципиально новых технологий, отличающихся высокой производительностью, качеством целевых продуктов, повышенной экологической безопасностью и сниженными энергозатратами. Несмотря на проводившиеся в течение последних пятидесяти лет мероприятия (усовершенствование пирозмеевиков, проведение процесса в более “жёстких” (по температуре и времени пребывания) условиях, увеличение мощности установок), способствовавшие увеличению эффективности термического пиролиза, данный способ получения этилена и пропилена до сих пор характеризуется большим энергопотреблением, недостаточно высоким выходом целевых продуктов (в частности этилена не более 32 мас.%), широким спектром побочных продуктов (особенно интенсивным образованием кокса, необходимость удаления которого требует остановки производства), причём возможности дальнейшего улучшения основных показателей практически исчерпаны.

Разработанные новые модификации процесса (окислительный пиролиз, пиролиз па твёрдом носителе, пиролиз в высокотемпературном газообразном потоке теплоносителей, пиролиз в расплавах металлов) также не нашли применения в промышленности, что обусловлено сложностью технологического и аппаратурного оформления, а также недостаточно высокой эффективностью [3].

В связи с этим, перспективным направлением повышения эффективности процесса получения низших алкенов является каталитический пиролиз, позволяющий снизить температуру процесса, увеличить выход ценнейших газообразных ненасыщенных углеводородов, снизить образование пироуглерода (сажи, кокса) и других побочных продуктов. К тому же, менее “жёсткий” режим пиролиза при использовании гетерогенных катализаторов значительно снижает энергетические и соответственно эксплуатационные затраты и капиталовложения, а возможность получения этилена и пропилена в различных соотношениях делает процесс гибким не только по сырью, но и по получаемым продуктам.

Другая актуальная задача в технологии производства низших алкенов - выбор сырья для процесса пиролиза. Конструктивные особенности печного блока установок пиролиза определяют тип перерабатываемого сырья: в настоящее время

преимущественно используются прямогонный бензин и широкая фракция лёгких углеводородов, тогда как возрастающие с каждым годом потребности в моторных топливах, а, следовательно, и рост цен на них, требуют сохранения ресурсов прямогонного бензина. В связи с этим актуальным является путь получения этилена и пропилена из попутных и природных газов (например, из пропан-бутанового углеводородного сырья (ПБУС), которое в большинстве случаев сжигается на факелах в местах добычи углеводородов, загрязняя окружающую среду, или используется в качестве энергоносителя), так как себестоимость продуктов, получаемых из углеводородных газов, значительно ниже, чем из других видов сырья.

На сегодняшний день на территории России нет промышленных установок получения низших алкенов каталитическим пиролизом и каталитической конверсией алканов С3-С4. Сдерживающим фактором является отсутствие высокоэффективных катализаторов. В большинстве случаев предлагаемые катализаторы для процессов пиролиза представляют собой различные индивидуальные и сложные оксиды, входящие в состав цеолитов и керамик. Однако применение большинства из них ограничивается использованием при температурах выше 800°С, при которой происходит разрушение структуры материалов.

Целью данной диссертационной работы является разработка высокоэффективных катализаторов пиролиза газообразного углеводородного сырья (ПБУС), полученных на основе доступных отечественных материалов и характеризующихся следующими показателями:

* повышенной эффективностью (по выходу этилена и пропилена);
* высокой активностью и селективностью;
* механической прочностью и термостабильностыо;
* низким коксообразованием.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

* исследован в качестве катализатора пиролиза ПБУС керамический материал “ХИПЕК” [4], определены его основные физико-химические характеристики;
* синтезированы каталитические системы на основе фосфатов и оксидов металлов П-Ш групп Периодической системы;
* изучены кинетические закономерности каталитического пиролиза ПБУС, проведено сравнение активности исследованных катализаторов в реакции пиролиза ПБУС в двух режимах: импульсном и проточном;
* проведено сопоставление результатов каталитического и термического процессов пиролиза ПБУС;

изучено влияние температуры, времени контакта на показатели каталитического превращения ПБУС в низшие алкены;

* предложена эффективная каталитическая система пиролиза алканов С3-С4 для проведения испытаний в промышленном масштабе на ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

**Научная новизна работы**

Синтетическая керамика “ХИПЕК” [4] впервые предложена и исследована в качестве эффективного катализатора пиролиза ПБУС до этилена и пропилена. Методом ИК-спектроскопии получены данные о строении “ХИПЕК”.

Разработаны оригинальные плёночные покрытия на внутренней поверхности газопроточного стального (марка стали - н/с 12Х18Н10Т) реактора пиролиза ПБУС и исследованы их каталитические свойства в процессе пиролиза ПБУС до этилена и пропилена. Созданные таким способом каталитические покрытия отличаются высокой активностью в конверсии ПБУС, повышенной селективностью в образовании алкенов, низким коксообразованием и высокой термостабильностью.

Определены кинетические закономерности и энергии активации разложения исходных компонентов (пропан, бутаны) и образования основных продуктов (метан, этилен) при пиролизе углеводородного сырья.

Установлен ряд активности металлсодержащих (П-Ш групп Периодической системы) каталитических плёночных покрытий, полученных на поверхности реактора, по выходу этилена и пропилена. Наибольшей активностью по выходу низших алкенов обладает цинксодержащее покрытие. Показано, что в аналогичной последовательности располагаются металлы по своему ингибирующему действию на процесс коксообразования.

Проведены систематические исследования по изучению сравнительной активности полученных катализаторов импульсным и проточным газохроматографическими методами.

Разработаны рекомендации по выбору оптимальных параметров процесса пиролиза ПБУС на каталитическом покрытии в трубчатых печах.

**Практическая значимость результатов работы**

В результате проведенной работы разработаны эффективные катализаторы пиролиза углеводородного сырья, которые позволяют увеличить выход ценных газообразных алкенов (этилен, пропилен), снизить температуру процесса и коксообразование.

Разработана усовершенствованная методика по исследованию пиролиза углеводородного сырья на импульсной и проточной установках.

В лабораторных условиях изучены закономерности превращения алканов С3-С4 на выбранных катализаторах и установлены оптимальные условия конверсии ПБУС в низшие алкены.

Исследован керамический материал “ХИПЕК” в качестве основы для производства катализатора пиролиза ПБУС в низшие алкены.

Разработан и предложен катализатор для переработки лёгких углеводородов в низшие алкены на предприятиях Нефтеоргсинтеза ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

Осуществлено опытное производство партии катализатора для промышленных испытаний в ОАО “Сибур-Нефтехим” производственного объединения ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

Результаты проведённой работы свидетельствуют о перспективности предложенных катализаторов для широкого использования их в нефтехимической промышленности.

**Апробация работы**

Основные материалы диссертации представлены на 3 Всероссийских и 5 Международных конференциях по нефтегазопереработке, актуальным проблемам химической науки, практики и образования, промышленной и экологической безопасности, новым химическим материалам и технологиям и опубликованы в Сборниках тезисов и докладов.

Начаты промышленные испытания катализатора на ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (г. Кстово, Россия).

**Публикации**

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 20 научных работах, в том числе 5 статьях в центральных журналах, рекомендованных ВАК: Журнал общей химии, Нефтепереработка и нефтехимия, Альтернативная энергетика и экология, Вестник ННГУ, а также получен патент РФ.

Диссертационная работа изложена на 133 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырёх глав, выводов, приложения, списка цитируемой литературы. Работа содержит 28 таблиц и 32 рисунка. Список литературы включает 140 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** обосновывается выбор темы, её актуальность, определены цели и задачи, обозначены методы и пути их решения.

В **первой главе** рассматриваются направления и перспективы развития производства низших алкенов: основные виды сырья пиролиза, суммированы данные по химизму и механизму процессов термического и каталитического пиролиза, сделан обзор по исследуемым в процессе пиролиза катализаторам, приведены факторы, влияющие на процессы коксообразования.

Во **второй главе** даны основные характеристики объектов исследований, представлены лабораторные установки, описаны методики исследований кинетики реакций пиролиза, продуктов термораспада углеводородного сырья, приведены методики приготовления применяемых катализаторов и методики проведения физических исследований структуры катализатора и образующихся жидких и твёрдых продуктов.

**В третьей главе** представлены результаты проведённых экспериментов в проточном и импульсном режимах, их анализ и обобщение.

**В четвёртой главе** рассматриваются результаты исследований катализаторов и продуктов пиролиза физическими методами.

По результатам работы сделаны **выводы.**

Экспериментальная работа по синтезу и исследованию активности катализаторов выполнена в лаборатории химической кинетики НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ИНГУ). ИК-спектры катализаторов и продуктов пиролиза ПБУС сняты на кафедре физической химии ИНГУ. Электронно-микроскопические исследования проведены в НОЦ ФТНС ИНГУ и ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ (Нижегородская область, г. Саров).

выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование кинетики процесса пиролиза пропан-бутановой углеводородной смеси (ПБУС) на керамическом материале “ХИПЕК”, характеризующегося высокой термостабильностью (до 1000°С) и пористостью (75%), прочностью на сжатие (до 300 н/см2), при различных температурах и времени контакта:

* установлено, что увеличение температуры и времени контакта способствует повышению конверсии ПБУС и выхода этилена, при этом образование пропилена проходит через максимум;
* отмечено, что использование керамического материала “ХИПЕК” в качестве катализатора снижает температуру процесса пиролиза ПБУС и количество образовавшегося пироуглерода по сравнению с проведением реакции без катализатора.

1. Для сравнительного анализа влияния материала реактора пиролиза, проведены исследования по термораспаду ПБУС в кварцевом и стальном реакторах, на кварцевой крошке и металлической стружке промышленного реактора ОАО “СИБУР- ХОЛДИНГ”:

* показано, что использование кварца в качестве материала реактора и катализатора позволяет снизить образование пироуглерода и увеличить выход целевых продуктов, а металлы реактора способствуют коксообразованию;
* установлен каталитический эффект кварца на пиролиз ПБУС до этилена и пропилена при резком снижении глубокого (до образования кокса) пиролиза исходных углеводородов.

1. Разработаны оригинальные каталитические системы на основе фосфатов и оксидов металлов П-Ш групп Периодической системы и способы их нанесения (формирования) на внутренней поверхности стальных газопроточных реакторов, в том числе промышленных реакторов пиролиза ПБУС.
2. Изучены кинетические закономерности каталитического пиролиза ПБУС на разработанных каталитических системах:

* показано, что данные каталитические системы проявляют высокую активность и селективность в образовании низших алкенов и ингибируют образование пироуглерода. Установлен ряд каталитической активности металлсодержащих плёночных покрытий на выход этилена и пропилена: *Ъл* > Сё > Бг > Се;

1. На основании экспериментальных данных проведены кинетические расчёты определения энергии активации разложения исходных алканов и образования продуктов реакции, которые подтверждают каталитическую активность исследованных каталитических систем и материала реактора пиролиза.
2. Предложена эффективная каталитическая система для испытаний в промышленном масштабе в ОАО “СИБУР-ХОЛДИНГ” (Россия).

Проведено сравнение активности исследованных катализаторов в реакции пиролиза ПБУС в двух режимах: импульсном и проточном, показывающее идентичность полученных результатов, что позволяет изучать кинетику реакций пиролиза алканов в импульсном режиме при поисковых исследованиях катализаторов и оценивать их эффективность в короткие сроки.

1.  [↑](#footnote-ref-1)