**Кожемякин Илья Владимирович. Медьсодержащие цеолитные катализаторы: физико-химические, изомеризующие и ароматизующие свойства : физико-химические, изомеризующие и ароматизующие свойства : диссертация... кандидата химических наук : 02.00.04 Саратов, 2007 165 с. РГБ ОД, 61:07-2/463**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

На правах рукописи

КОЖЕМЯКИН Илья Владимирович

02.00.04 - физическая химия




Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Кузьмина Р.И.

Саратов-2007

Введение 4

Глава 1. Литературный обзор 9

1. Металлоксидные катализаторы риформинга на основе оксида алюминия
2. Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов 18
3. [Структура цеолитов 19](#bookmark24)
4. Механизмы реакций, протекающих на цеолитах 24
5. [Цеоформинг 32](#bookmark30)
6. [Безводородный риформинг на цеолитах 35](#bookmark31)
7. Выводы к главе 1 36

[Глава 2. Экспериментальная часть 37](#bookmark32)

1. [Описание установки и методика проведения эксперимента 37](#bookmark33)
2. [Исходное сырье 40](#bookmark35)
3. [Получение и характеристика катализаторов 41](#bookmark37)
4. [Физико-химические методы исследования катализаторов 42](#bookmark38)
5. Выводы к главе 2 44

Глава 3. Газохроматографический анализ продуктов превращения





1. 





1. [Проведение хроматографического анализа 47](#bookmark44)
2. [Обработка полученных результатов 52](#bookmark45)
3. Обработка результатов количественного расчёта с по-

59

мощью специальной библиотеки данных

* 1. Хроматографический анализ компонентного состава газов 67

3.2.1. Особенности хроматографического анализа компонент-



ного состава газов

* 1. Выводы к главе 3 78

Глава 4. Превращения углеводородов на высококремнистых цеолитсо-

держащих катализаторах

1. [Превращения н-гексана на цеолитных катализаторах 81](#bookmark51)
2. [Превращение н-гексана на катализаторе ZSM-5 81](#bookmark52)
3. [Превращение н-гексана на катализаторе ЦВК-Ш-895 84](#bookmark53)

[4.1.3 Превращение н-гексана на катализаторе ЦВК-Ш-889 87](#bookmark54)

1. Модифицирование медью цеолитсодержащих катализаторов

91

превращения н-гексана

1. [Превращение н-гексана на катализаторе Cu-ZSM-5 93](#bookmark57)
2. Превращение н-гексана на катализаторе Си-ЦВК-Ш-895 97
3. Превращение н-гексана на катализаторе Си-ЦВК-Ш-889 99
4. Сравнительный анализ активности исследованных высоко-

103

кремнистых цеолитсодержащих катализаторов

1. Выводы к главе 4 110

Глава 5. Механизм превращения н-гексана на медьсодержащих цеолит-

111

ных катализаторах

1. Результаты физико-химических исследований катализаторов 112
2. Особенности механизма превращения н-гексана на медьсодер-

123

жащих цеолитных катализаторах

1. Выводы к главе 5 142

Выводы 143

[Литературные источники 145](#bookmark64)

Приложение 163

**Актуальность проблемы.**

Сегодня Россия после нескольких лет динамичного роста нефтедобычи стоит перед перспективой нехватки моторных топлив, в первую очередь, высо­кооктановых бензинов. Одновременно обостряется проблема увеличения вы­пуска "экологически чистых" моторных топлив и их соответствия требованиям внешнего рынка.

Основные направления развития нефтеперерабатывающей отрасли уста­новлены утвержденной Правительством Российской Федерации в 2001 году Федеральной целевой программой "Энергоэффективная экономика" на 2002­2005 годы и на перспективу до 2010 года, разделом "Модернизация нефтепере­рабатывающей промышленности". Важнейшей задачей, стоящей перед нефте­перерабатывающей промышленностью в связи с этим, является острая необхо­димость введения в стране европейских требований к экологическим парамет­рам моторных топлив, а также повышение их конкурентоспособности.

Современные процессы нефтепереработки и нефтехимии основываются на каталитических реакциях. Каталитический риформинг является одним из базо­вых процессов нефтепереработки, позволяющих получать высокооктановые компоненты моторных топлив и индивидуальные ароматические углеводороды. Уровень технологии процесса, его техническая и экономическая эффективность во многом предопределяют эффективность нефтепереработки в целом. В связи с этим в экономически развитых странах уделяется особое внимание совершен­ствованию технологий риформинга и разработке более эффективных катализа­торов.

Потребность в автомобильных бензинах и ароматических углеводородах велика, а содержание последних в нефтяном сырье недостаточно, поэтому со­вершенствование данного процесса сводится к увеличению выхода углеводо­родов, повышающих октановое число (ароматических углеводородов, соедине­ний изостроения). Таким образом, развитие производства бензинов связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива - детона-

ционную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом (ОЧ). Установки каталитического риформинга имеются практически на всех отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах.

Традиционно процесс каталитического риформинга осуществляется на ка­тализаторах, представляющих собой оксид алюминия, с нанесенной платиной, промотированной рением, в среде водородсодержащего газа. Однако эти ката­лизаторы обладают рядом недостатков: использование дорогостоящих компо­нентов; невысокая термическая стабильность; необходимость проведения сложной регенерации; протекание процесса риформинга под давлением водо­рода; значительные энергетические затраты. Все это обуславливает поиск и разработку более дешевых и высокоэффективных катализаторов, не содержа­щих благородных металлов, а также принципиально новых условий протекания реакций риформинга.

Для производства автобензинов повышенной "экологической чистоты" необходимо уменьшение содержания в них ароматических углеводородов и увеличение изопарафинов, также повышающих октановое число топлива, что может быть достигнуто применением катализаторов нового поколения. Наи­более перспективными на сегодняшний день являются различные работы, свя­занные с исследованиями активности цеолитсодержащих катализаторов в ри­форминге нефтяного сырья, с акцентом на повышение вклада реакций изоме­ризации, способствующих облагораживанию автобензинов. Данная работа выполнена в соответствии с программой МинНефтеПрома "Качество" (код 53.0014.90), государственной программой модернизациии и реконструкции НПЗ отрасли на период до 2010 г. (указ президента РФ № 472 от 07.05.1995 г.), а так же госбюджетными темами "Каталитический синтез компонентов мо­торных топлив на основе низших углеводородов", № госрегистрации 01.960.005197 и "Физико-химические исследования субмолекулярных систем и создание новых материалов с заданными свойствами" № госрегистрации 0120.0603509.

Целью настоящей работы является разработка новых высокоактивных и селективных цеолитных катализаторов получения "экологически чистых" вы­сокооктановых компонентов моторных топлив из низших парафинов.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

1. исследовать селективность и каталитическую активность цеолитных ка­тализаторов, и выявить модифицирующую роль меди в основных реакциях превращения н-гексана (ароматизация, изомеризация и гидрокрекинг);
2. изучить направление протекания основных реакций превращения н- гексана на высококремнистых цеолитных катализаторах, модифицированных медью в нестандартных условиях процесса риформинга;
3. выявить физико-химические закономерности, а также механизм пре­вращения н-гексана на разработанных катализаторах.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. впервые установлены физико-химические закономерности превращения н-гексана в высокооктановые компоненты моторного топлива на высококрем­нистых цеолитных катализаторах в интервале температур 350-550 °С, при ат­мосферном давлении, без подачи водородсодержащего газа и влияние меди на перераспределение основных реакций риформинга;
2. на основе систематического исследования каталитической активности и физико-химических свойств высококремнистых цеолитных катализаторов вы­явлен механизм действия модифицирующей добавки меди, заключающийся в образовании на поверхности катализаторов новых активных центров, увеличи­вающих вклад реакций изомеризации и дегидроциклизации н-гексана в процес­се риформинга;
3. предложена схема протекания основных реакций риформинга в присут­ствии высококремнистых цеолитсодержащих катализаторов, детализирующая многообразие реакций изомеризации на различных активных центрах.

Практическая значимость работы.

Разработан высококремнистый цеолитный катализатор, модифицирован­ный медью, активный и селективный в реакциях изомеризации и ароматизации низкооктановых углеводородов нефти. Использование данного катализатора позволяет получать высокооктановые компоненты моторных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов - 27,9 масс. % и бензола- 2,5 масс. %, что соответствует мировым экологическим нормам.

Полученные данные по изучению закономерностей превращения н-гексана в присутствии высококремнистых цеолитных катализаторов модифицирован­ных медью могут служить основой для создания новых процессов (цеофор- минг, изоселектоформинг) переработки нефтяного сырья в "экологически чис­тые" высокооктановые компоненты моторных топлив изостроения и аромати­ческие углеводороды.

Разработаны и внедрены в процессе риформинга на ОАО "Саратовский НПЗ" методики хроматографического анализа состава продуктов реакций ри­форминга н-гексана на цеолитсодержащих катализаторах и компонентов газа риформинга, содержащего в своем составе водород, азот, оксиды углерода, се­роводород и широкий спектр легких углеводородов (от метана до пентана).

Результаты работы вошли в лекционные и практические курсы "Промыш­ленная экология", "Научные основы приготовления и исследования катализато­ров", "Промышленный катализ" и "Химическая технология топлив и масел".

**Автор выносит на защиту:**

1. закономерности изменения физико-химических и каталитических свойств цеолитных катализаторов, модифицированных медью;
2. влияние состава катализатора, силикатного модуля цеолита и условий превращения н-гексана на образование высокооктановых компонентов мотор­ных топлив;
3. механизм действия модифицирующей добавки меди, на активность и селективность цеолитных катализаторов в реакциях изомеризации, дегидриро­вания, дегидроциклизации и гидрокрекинга н-гексана;
4. схему путей образования парафинов изостроения и ароматических угле­водородов на кислотных, основных, окислительно-восстановительных и метал­лических центрах полифункционального медьсодержащего цеолитного катали­затора и перераспределения основных реакций н-гексана в "безводородном" риформинге;
5. методики хроматографических исследований физико-химических харак­теристик риформатов н-гексана.

Обоснованность научных положений и выводов. Полученные научные положения и выводы, приведенные в диссертационной работе, являются ре­зультатом исследований, выполненных с применением современного научно­исследовательского оборудования и взаимодополняющих физико-химических методов анализа (газовая хроматография, ИК-спектроскопия, порометрия, рент­генофазовый анализ) на экспериментальной базе СГУ и Саратовском НПЗ с ис­пользованием для расчетов компьютерной техники и статистических методов, что делает положения диссертации достоверными.

**выводы**

1. Исследована способность образования ароматических углеводородов и изопарафинов на высококремнистых цеолитных катализаторах ZSM-5, ЦВК-Ш- 895 и ЦВК-Ш-889. Показано влияние силикатного модуля цеолитного катали­затора и температуры (350-550°С) на механизм превращения н-гексана при ат­мосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа. Выбор темпе­ратурного режима конверсии н-гексана позволяет получать высокооктановые компоненты моторных топлив - углеводороды изостроения или ароматические углеводороды, представленные главным образом бензолом, толуолом, ксило­лами и триметилбензолом.
2. Впервые установлено, что конверсия н-гексана в присутствии медьсо­держащих цеолитных катализаторов протекает с высокой степенью превраще­ния исходного углеводорода: 96 % при 350 °С и 99,7 % при 550 °С.
3. На основании систематического исследования активности и физико­химических свойств цеолитсодержащих катализаторов впервые разработан вы­сокоактивный и селективный в реакциях изомеризации н-гексана при 350 °С высококремнистый цеолитный катализатор модифицированный медью (2,5 масс. % Си), **позволяющий** получать высокооктановые, экологически чистые парафины изостроения.
4. На основе результатов физико-химических исследований катализаторов, представлении о механизме реакций, протекающих на исследованных высоко­кремнистых цеолитных катализаторах, и данных о наличии в их структуре ак­тивных центров предложен механизм конверсии н-гексана в интервале темпе­ратур 350-550 °С в нестандартных условиях. Элементарные стадии реакций, протекающие на цеолитных катализаторах, определяются их полифункцио­нальной природой. Наличие на катализаторе различных типов активных цен­тров модификатора и носителя, обладающего разной кислотно-основной силой, позволяет перераспределять направления протекания реакций превращения н-

гексана, увеличивая выход углеводородов, повышающих октановое число мо­торных топлив.

1. Разработаны методики хроматографического анализа, позволяющие: по индексам удерживания Ковача проводить детальную идентификацию много­компонентных смесей углеводородов различных классов (парафины, изопара­фины, ароматические углеводороды, нафтены и олефины); устанавливать их физико-химические свойства (молекулярную массу, относительную плотность, давление насыщенных паров, температуру выкипания, фракционный состав, октановое число); проводить сложный анализ газов риформинга, идентифици­руя одновременно водород, азот, оксиды углерода, сероводород и широкий спектр легких углеводородов, обладающих различными физико-химическими свойствами. Относительная погрешность измерения концентраций компонен­тов составляет не более 3 %.
2. Экспериментально установлена возможность протекания реакций изо­меризации и ароматизации н-гексана, приводящих к образованию высокоокта­новых углеводородов в нестандартных условиях проведения конверсии: без по­дачи водорода в реакционную среду, при атмосферном давлении.
3. В результате систематического анализа основных реакций превращения н-гексана предложена схема путей образования нафтеновых углеводородов, па­рафинов изостроения, ароматических углеводородов на кислотных и металли­ческих центрах бифункционального медьсодержащего цеолитного катализато­ра.

Результаты анализа состава продуктов превращения н-гексана внедрены в процессе риформинга на ОАО "Саратовский НПЗ".