**Котелович Оксана Фоминична. Синтез углеводородов из CO и H2 в присутствии Co-катализаторов на основе металлосиликатов : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.07. - Москва, 2005. - 138 с. : ил. РГБ ОД,**

московский ордена ОКТЯБРЬСКОЙ революции и ордена трудового КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ им. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи УДК 661.715.7

Костина Галина Валентиновна

ОБРАЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ

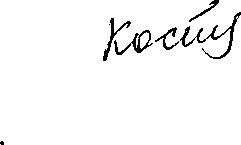
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук, профессор ШРОВ Ю.М.

Научный консультант кандидат химических наук, младший научный сотрудник ГРЕЙШ А.А.

Москва



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ



*S'*



*11*

*19*

*ге*

*&е*

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
   1. Современное состояние процесса пиролиза
      1. Основные виды сырья и продукты пиролиза . .
      2. Влияние условий проведения процесса на выход и состав жидких продуктов пиролиза. .
      3. Влияние фракционного и химического

состава сырья на выход и состав жидких продуктов пиролиза

* 1. Образование ароматических углеводородов при

пиролизе углеводородного сырья

* + 1. Образование ароматических углеводородов

при пиролизе парафиновых соединений . . .

* + 1. Образование ароматических углеводородов при пиролизе циклических соединений ....
    2. Образование ароматических углеводородов при пиролизе этилена, пропилена и дивинила.

Заключение 43

1. МЕТОДИКИ ЭЕШЖРИМЕНТМЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
   1. Методика проведения эксперимента и анализа

продуктов на импульсной установке с применением

 

1. 

 

1. 

 

1. 

для исследования механизма пиролиза . . . . *SB*

з

* 1. Методика проведения эксперимента и анализа продуктов на проточной установке
     1. Описание экспериментальной установки,

методики проведения экспериментов и анализа продуктов *60*

* + 1. Характеристики сырья пиролиза *6Л*
    2. Обработка экспериментальных данных и

определение ошибок измерений £4

* 1. Методики приготовления используемых меченых углеводородов
     1. Получение этилена-1и пропилена-2- I4C *GS'*
     2. Получение дивинила-1,3-^^С *66*
     3. Получение пиперилена-З-^^С *66*

1. ИЗУЧЕНИЕ РОМ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В ОБРАЗОВАНИИ БЕНЗОЛА ПРИ ПИРОЛИЗЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОИЗОТОПА УГЛЕРОДА 14С
   1. Изучение закономерностей образования низших олефинов и бензола при пиролизе н-гексана. . . . *ТО*
   2. Изучение термических превращений этилена и его

роль в образовании бензола *Тб*

* 1. Изучение термических превращений пропилена и

его роль в образовании бензола цри пиролизе. . . *68*

1. РОЛЬ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ БЕНЗОЛА

В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА

* 1. Изучение механизма термических превращений

дивинила

* 1. Исследование пиролиза пиперилена //4
  2. Исследование пиролиза гексадиенов и изучение

роли циклопентадиена в реакции термической ароматизации /54

1. ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА. ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА
   1. Термодинамический расчет некоторых молекулярных

реакций ароматизации W

* 1. Обоснование схемы образования бензола в условиях

высокотемпературного пиролиза *W5*

* 1. Термодинамическое и кинетическое обоснование

радикальных реакции ароматизации ../40

1. ПИРОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ВЫХОДОВ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И БЕНЗОЛА
   1. Влияние режимных параметров на результаты

пиролиза прямогонного бензина *156*

* 1. Влияние химического состава сырья на результаты пиролиза смесей углеводородов и технических

фракций Ж

вывода

ЛИТЕРАТУРА *№*

ВВЕДЕНИЕ

Пятилетний план развития народного хозяйства СССР на 1981­1985 гг. предусматривает увеличение выпуска нефтехимической продукции на 30-33%. Намечено освоить крупнотоннажное производ­ство ароматических углеводородов и этилена [і].

В последние годы заметна тенденция к утяжелению нефтяных фракций, направляемых на пиролиз для получения низших олефинов

и ароматических углеводородов [2] . При этом увеличивается вы-

\

ход побочных жидких продуктов реакции, так называемых смол пи­ролиза, которые являются дисперсными системами, где, по пред­ставлениям, развиваемым З.И.Сюняевым, центрами агрегативных ча­стиц служат ароматические структуры. Большие ресурсы смол пиро­лиза создают основу для увеличения цроизводства ароматических углеводородов. В связи с этим в нашей стране и за рубежом раз­рабатывают и внедряют схемы комплексной переработки смол пиро­лиза, направленные на получение ароматических углеводородов, поскольку себестоимость бензола цри этом в 1,5 раза меньше, чем при образовании его в процессе каталитического риформинга C3,4j.

Превращениям углеводородов в условиях пиролиза посвящены работы Райса, А.В.Фроста, В. В. Воеводе кого, А.Д.Степуховича, Р.З.Магарила, Р.А.Калиненко и многих других советских и зару­бежных ученых. Накоплены данные по кинетике и термодинамике первичных реакций распада углеводородов. Данные о вторичных ре­акциях конденсации, приводящих к образованию ароматических про­дуктов, ограничены. Противоречивы данные о промежуточных цроду- ктах реакции ароматизации. В области пиролиза одним из наименее ясных является вопрос о путях образования ароматических углево­дородов.

Знание механизма образования ароматических углеводородов при пиролизе позволит интенсифицировать процесс их получения. Поэтому представляется целесообразным выявление промежуточных цродуктов и стадий образования ароматических углеводородов,глав­ным из которых является бензол. Для выявления химизма их образо­вания при пиролизе можно использовать метод меченых молекул. Ис­следуя бинарные смеси, где один из компонентов содержит метку, можно получить информацию о промежуточных продуктах изучаемой реакции.

Целью работы является изучение стадий образования аромати­ческих углеводородов при пиролизе, на примере бензола, и выявле­ние методов регулирования их выхода.

Основные этапы работы: изучение кинетики образования бензо­ла при пиролизе; выявление роли этилена и пропилена в образова­нии бензола; выявление роли диеновых углеводородов Сдивинила, пиперилена, циклопентадиена, гексадиенов) в термической аромати­зации; исследование влияния химического состава бензинов и ре­жимных параметров пиролиза на выходы ароматических углеводородов.

Научная новизна работы. Впервые проведено исследование ме­тодом меченых молекул механизма образования бензола при пиролизе. Выполнены исследования по пиролизу индивидуальных меченых этиле­на, пропилена, дивинила, пиперилена и их смесей g н-гексаном.

Показано, что низшие олефины принимают участие в образова­нии бензола через промежуточное получение диеновых углеводородов. В условиях высокотемпературного пиролиза непосредственно из эти­лена и пропилена бензол образуется в незначительных количествах.

Установлено, что диеновые углеводороды - дивинил и пипери- лен - способны переходить друг в друга. Показано, что именно ди­еновые углеводороды являются основными предшественниками арома­тических в условиях пиролиза.

Установлено, что циклопентадиен в присутствии доноров сво­бодных радикалов образует бензол. Циклопентадиен является одним из промежуточных продуктов при образовании ароматических углево­дородов в условиях пиролиза.

Полученные экспериментальные и расчетные термодинамические и кинетические данные согласуются с механизмом образования аро­матических путем последовательного присоединения метальных ради­калов к диеновым углеводородам - дивинилу и циклопентадиену.

Практическая ценность работы. На основании предложенной схемы образования ароматических углеводородов обоснована возмож­ность регулирования их производства в зависимости от химического состава сырья введением в него доноров диеновых углеводородов или метальных радикалов.

На основании исследований смесей по пиролизу модельных угле­водородов и технического сырья различного химического состава ус­тановлено, что наиболее целесообразным для получения ароматичес­ких углеводородов является сырье, содержащее парафиновые и нафте­новые углеводороды в соотношении ~ 2:3 .

Найдены эффективные значения времен контакта для получения максимального выхода ароматических углеводородов. Установлено, что одновременно высокий выход низших олефинов и ароматических углеводородов может быть получен при пиролизе прямогонного бен­зина при 850°С увеличением времени контакта от 0,5 до 1,0 сек. Выход бензола при этом увеличивается на 3,1$, то есть в 1,3 ра­за и составляет 14,2%мас, а выход этилена уменьшается незначи­тельно (на 1,7$) и составляет 33,3$мас.

(NixMgi.xO, COxMgi.xO,

MgCo204, C0AI2O4 и т.п.).

В настоящей работе в качестве носителей кобальтовых катализаторов

синтеза углеводородов из СО и Нг использовали смешанные оксиды кремния

и металлов — металлосиликаты (MSiOx).

Следует отметить, что металлосиликаты ранее уже испытывали в

качестве носителей кобальтовых катализаторов (см. литературный обзор).

Причем в большинстве случаев применение Со-металлосиликатных систем в

синтезе Фишера-Тропша оказалось довольно перспективно как с точки

зрения эффективности процесса, так и возможности селективного получения

заданного набора продуктов.

Однако картина исследований подобного рода (как в отдельности, так

и в совокупности) была лишена единой системы анализа экспериментальных

данных: содержание оксида металла в металлосиликатах отличалось и, как

правило, не превышало 10-15 мас.(мол.)%, а методы приготовления

122

носителей и условия проведения синтеза углеводородов из СО и Нг были

разнообразны и специфичны.

В настоящей работе были установлены основные закономерности

синтеза углеводородов из СО и Нг в присутствии образцов

Со/металлосиликат. В частности показано, что состав смешанного оксида

оказывает существенное влияние на активность и селективность

катализаторов.

На первом этапе исследований было изучено влияние природы

металлосиликата в составе катализатора 20%Co/MSiOx (где М = А1, Со, La,

Се, Fe и Ni) на основные показатели синтеза углеводородов из СО и Нг [146].

Мольное отношение Si/M составляло 2,5. Металлосиликаты прокаливали в

токе воздуха при 500°С. Показано, что использование металлосиликатов

MSiOx (где М = La, Со, Се) в качестве носителей Со-катализаторов приводит

к повышению их эффективности в синтезе жидких углеводородов из СО и

Нг. В частности, наличие La-, Со- и Се-силикатов в составе катализатора

способствует увеличению выхода жидких углеводородов и селективности в

отношении их образования.

Наилучшим по большинству характеристик оказался катализатор

20%Co/CoSiOx. Применение кобальтсиликата в качестве носителя привело к

повышению выхода жидких углеводородов на 34 г/м^ (до 155 г/м) и

селективности в отношении их образования на 13% (до 87%). Образец

отличался низким выходом метана (12 г/м^) и невысокой селективностью его

образования (6%). Наличие носителя подобного состава позволило получить

жидкие продукты, содержащие преимущественно парафины нормального

строения (84%), характеризующиеся вероятностью роста цепи 0,85.

Согласно данным рентгенографического анализа (см, табл. 3.3), в

катализаторах 20%Co/MSiOx (где М = А1, Со, La, Се, Fe и Ni) до проведения

синтеза Фишера-Тропша присутствует кристаллогидрат нитрата кобальта

Со(МОз)2'6Н20, нанесенный в заключительную стадию приготовления

123

катализатора. Кроме того, в дифрактограмме практически всех образцов

присутствуют слабовыраженные сигналы, относящиеся к смешанному

оксиду С03О4 (средний размер кристаллитов > 100 и 500 А). Образование

этого соединения происходит в результате окислительного разложения

нитрата кобальта, использующегося для закрепления Со, после первой

стадии двухстадийной пропитки носителя. Исключение составляют лишь

образцы на основе Се- и Ni-силикатов, в дифрактограмме которых

отсутствуют сигналы фазы С03О4 (что связано, вероятно, с взаимодействием

кобальта с носителем или формированием очень мелких кристаллитов

С03О4), но при этом появляются слабовыраженные сигналы оксидов церия

СеОг и никеля NiO соответственно. Наличие двух последних оксидов можно,

по-видимому, определить как стехиометрический избыток, не участвующий

в образовании смешанного соединения. Этот факт, а также факт отсутствия в

дифрактограммах остальных образцов Co/MSiOx оксидов металлов из

состава носителя, свидетельствует о формировании рентгеноаморных

металлосиликатов.

Из всех катализаторов 20%Co/MSiOx, изученных методом РФА после

проведения синтеза Фишера-Тропша, полностью рентгеноаморфен только

немодифицированный образец 20%Co/SiO2 (табл. 3.3). В дифрактограммах

других катализаторов этой серии присутствует ряд слабовыраженных

сигналов. Так, образцы 20%Co/AlSiOx и 20%Co/FeSiOx запассивированные в

токе воздуха после проведения синтеза Фишера-Тропша, содержат следы

оксида кобальта СоО (который образовывался либо при восстановлении

С03О4 в процессе активации катализатора, либо при окислении Со во время

пассивации).

В катализаторе 20%Co/LaSiOx, запассивированном в токе воздуха

после проведения синтеза Фишера-Тропша, присутствуют следы кубической

модификации углерода, образующегося, вероятно, по реакции Белла-

Будуара.

124

Дифрактограмма образца 20%Co/CoSiOx, запассивированного в токе

воздуха после проведения синтеза Фишера-Тропша, содержит

слабовыраженные сигналы, свидетельствующие о наличии кристаллитов

смешанного оксида кобальта, что объясняется неполным восстановлением

С03О4 до Со в процессе активации катализатора.

Катализатор 20%Co/CeSiOx, запассивированный в токе воздуха после

проведения синтеза Фишера-Тропша, отличается наличием следов оксида

церия СеОг, присутствие которого, возможно, связано с отсутствием

взаимодействия между стехиометрическим избытком CeOi и оксидами

кобальта в процессе приготовления катализатора.

Изучение методом РФА катализатора 20%Co/NiSiOx,

запассивированного в токе воздуха после проведения синтеза Фишера-

Тропша, показало присутствие на его поверхности следов смешанного

оксида никеля и кобальта — NiCo204, образующего, вероятно, в результате

взаимодействия стехиометрического избытка NiO с оксидами кобальта на

стадии приготовления катализатора.

Методом хемосорбции кислорода показано (табл. 3.4), что наибольшей

поверхностью и дисперсностью металлического кобальта характеризуются

катализаторы на основе Со- и Ni-силикатов (~20 м /г и -15%,

соответственно). Размер кристаллитов кобальта в данных образцах был

наименьшим и составлял ~ 65 А.

На следующем этапе исследования было изучено влияние отношения

Si/M в металлосиликатах MSiOx на синтез углеводородов из СО и Нг. Для

испытаний были выбраны катализаторы 20%Co/MSiOx (М = La, Со и Се),

проявившие наиболее высокую активность и селективность в синтезе

углеводородов из СО и Нг (см. п. 3.1).

Установлено, что изменение отношения Si/M в носителе катализаторов

20%Co/MSiOx (La, Со и Се) значительно влияет на эффективность процесса.

Лучшие результаты были получены на трех следующих образцах:

125

• 20%Co/CeSiOx с Si/Се = 1,5;

• 20%Co/LaSiOx с Si/La = 1,5;

• 20%Co/CoSiOx с Si/Co = 2,5.

Катализаторы данной серии могут быть расположены в ряды (указаны

только носители):

по оптимальной температуре синтеза (°С)

CoSiOx (190) > LaSiOx (180) > CeSiOx (170),

по выходу жидких углеводородов (г/м^)

GeSiOx (161) ~ LaSiOx (157) ~ CoSiOx (155),

по селективности в отношении образования жидких углеводородов (%)

CeSiOx (89) > CoSiOx (87) > LaSiOx (81),

по селективности в отношении образования метана (%)

LaSiOx (8) > CoSiOx (6) > CeSiOx (5),

по содержанию н-парафинов в жидких продуктах синтеза (%)

CoSiOx (84) ~ CeSiOx (83) > LaSiOx (75),

по вероятности роста цепи

CeSiOx (0,85) ~ CoSiOx (0,85) > LaSiOx (0,81).

При использовании образца на основе церийсиликата с мольным

отношением Si/Ce =1,5 показатели процесса бьши наилучшими. Катализатор

20%Co/CeSiOx характеризуется низкой оптимальной температурой синтеза

(170°С), высоким выходом жидких углеводородов (161 г/м ) и большей

селективностью в отношении их образования (89%), а также низкой

селективностью по метану (5%). Применение этого катализатора позволяет

синтезировать углеводороды С5+, содержащие 83% парафинов нормального

строения и характеризующиеся вероятностью роста цепи 0,85.

Методом термо-программированной десорбции аммиака (см. п.3.5)

была исследована кислотность образцов на основе La-, Со- и Се-силикатов.

Согласно данным ТПД NH3, со слабых кислотных центров поверхности

(Ттах= 100-200°С) всех изученных катализаторов десорбируется

126

приблизительно одинаковое количество аммиака (376-423 мкмоль/Гкат), что

свидетельствует о близком их количестве. Наибольшей величиной десорбции

NH3 (426 мкмоль/Гкат) с кислотных центров средней силы (Т^ах =200-300°С),

а, следовательно, их большим количеством характеризуется катализатор на

основе лантаносиликата.

По имеющимся литературным данным [3, 144, 145], в образовании

линейных алканов из СО и Нг участвуют слабые кислотные центры

поверхности катализатора, входящие в состав бифункционального центра

полимеризации, а в образовании изопарафинов — кислотные центры средней

силы. Полученные нами данные подтверждают это предположение: спектры

ТПД КНз коррелируют с результатами каталитических исследований. Так,

при сравнении количества NHs, десорбированного со слабых кислотных

центров, и вероятностью роста цепи установлено, что чем больше

слабокислотных центров находится на поверхности катализаторов

20%Co/MSiOx, тем выше вероятность роста цепи образующихся жидких

углеводородов. Сравнение количества NHs, десорбированного с кислотных

центров средней силы (Т^ах = 200-300°С), и содержания изопарафинов в

жидких продуктах синтеза показывает, что чем больше аммиака

десорбируется в области температур 200-3 00°С, тем выше доля

изопродуктов в жидких углеводородах.

Для определения оптимальных температурных условий

предварительной обработки (при которых формируется Со-система с

наибольшей активностью и селективностью в отношении образования

углеводородов С5+)» было исследовано влияние температуры прокаливания

носителя (церийсиликата) в образце 20%Co/CeSiOx с мольным отношением

Si/Ce = 1,5 на его каталитические свойства в синтезе жидких углеводородов

из СО и Нг.

127

В интервале изменения температуры прокаливания носителя от 400 до

600°С в катализаторе 20%Co/CeSiOx обнаружено, что наилучшее сочетание

активности и селективности достигается при Тпрок = 500°С.

С целью определения оптимального состава катализатора Co/CeSiOx

было исследовано влияние содержания кобальта в образце на основные

показатели процесса.

Установлено, что наибольшей активностью и селективностью в синтезе

Фишера-Тропша характеризуется образец на основе CeSiOx, содержащий

30 мас.% кобальта. Жидкие углеводороды, полученные в его присутствии, на

76% состояли из алканов нормального строения, а величина фактора а была

равна 0,87.

Таким образом, нами систематически изучены основные

закономерности синтеза углеводородов из СО и Нг в присутствии

кобальтовых катализаторов на основе металлосиликатов MSiOx (где М = А1,

Со, La, Се, Fe и Ni). Разработан высокоэффективный катализатор

30%Co/CeSiOx с мольным отношением Si/Ce = 1,5, позволяющий при

атмосферном давлении и невысокой температуре синтеза (170°С) получать

жидкие углеводороды в основном нормального строения с выходом 175 г/м

и селективностью 92%. При этом селективность в отношении образования

метана не превышает 4%.

128

**Выводы**

1. Изучены основные закономерности синтеза углеводородов из СО и Нг

в присутствии катализаторов Со/металлосиликат (где М = А1, Со, La,

Се, Fe и Ni). Все исследованные образцы проявили активность в

синтезе жидких и твердых парафинов нормального строения.

2. Установлено, что природа металлосиликатного носителя катализатора

20%Co/MSiOx оказывает существенное влияние на активность и

селективность образцов в синтезе углеводородов из СО и Иг. Наиболее

эффективными оказались образцы на основе La-, Со- и Се-силикатов.

На них жидкие углеводороды образуются с выходом 142-155 г/м^ и

селективностью 75-87%.

3. Методом РФА подтверждено отсутствие в катализаторах Co/MSiOx

оксидов металлов, вводимых в состав носителей, что дает возможность

предположить их участие в образовании рентгеноаморфных

металлосиликатных структур.

4. Изучено влияние отношения Si/M в катализаторах 20%Co/MSiOx (М =

La, Со и Се) на синтез углеводородов из СО и Нг. Показано, что

наибольшую активность проявляет образец на основе церийсиликата с

отношением Si/M = 1,5. На нем при 170°С жидкие углеводороды

образуются с выходом 161 г/м^ и селективностью 89%.

5. Методом ТПД КНз показано, что высокая полимеризующая

способность катализаторов 20%Co/CeSiOx и 20%)Co/CoSiOx

обусловлена наличием на их поверхности большего числа слабых

кислотных центров (Тщах = 100-200°С). Большее содержание

кислотных центров средней силы (Тщах = 200-3 00°С) на поверхности

образца 20%Co/LaSiOx определяет более высокое содержание

изопарафинов в продуктах синтеза.

6. Изучено влияние температуры прокаливания носителя катализатора

20%Co/CeSiOx на синтез углеводородов из СО и Нг. Установлено, что

129

наибольшую активность проявляет образец, носитель которого

прокален при 500°С.

Показано, что 30 мас.% — оптимальное содержание активного

компонента в катализаторе Co/CeSii^sOx- В присутствии такого

катализатора жидкие углеводороды образуются с выходом 175 г/м^ и

селективностью 92%. Образец отличается низким метанообразованием

(4%) и высокой полимеризующей активностью (0,87). Содержание н-

парафинов в углеводородах С5+ составляет 76%.\_\_