**Догадина Наталия Валерьевна. Модифицированные металлооксидные и цеолитные катализаторы: физико-химические, ароматизующие и изомеризующие свойства : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 : Саратов, 2004 174 c. РГБ ОД, 61:04-2/748**

Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского

На правах рукописи

**ДОГАДИНА
Наталия Валерьевна**

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ
И ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ,
АРОМАТИЗУЮЩИЕ И ИЗОМЕРИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА**02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Научный консультант: доктор технических наук, профессор Севостьянов В.П.

Саратов 2004

**Содержание**

[Введение 4](#bookmark1)

[Глава 1. Литературный обзор 8](#bookmark2)

1. [Монометаллические катализаторы риформинга 9](#bookmark3)
2. [Полиметаллические катализаторы риформинга 15](#bookmark4)
3. Цеолитсодержащие катализаторы превращения углеводородов 20

[1.3 Л. Структура цеолитов 20](#bookmark6)

1. [Механизмы реакций, протекающих на цеолитах 23](#bookmark7)
2. [Цеоформинг 30](#bookmark8)

[Глава 2. Экспериментальная часть 34](#bookmark9)

1. [Описание установок и методика проведения опытов 34](#bookmark10)
2. [Проточная установка 34](#bookmark11)
3. [Микроимпульсная каталитическая установка 37](#bookmark13)
	1. [Исходное сырье 39](#bookmark14)
	2. [Анализ продуктов превращения и исходного сырья 40](#bookmark15)
	3. [Получение и характеристика катализаторов 41](#bookmark16)
	4. [Физико-химические методы исследования катализаторов 43](#bookmark17)
	5. Выводы к главе 2 45

Глава 3. Исследование алюмоплатиновых катализаторов,

модифицированных РЗЭ 46

1. Модифицирование алюмоплатиновых катализаторов

превращения н-гексана редкоземельными элементами 46

1. Влияние соотношения РГРЗЭ на активность

алюмоплатиновых катализаторов 54

1. Изучение каталитических свойств алюмоплатиногадолиниевых катализаторов ароматизации

н-гексана методом импульсного отравления 60

1. Выводы к главе 3 66

Глава 4. Превращение углеводородов на высококремнистых

цеолитных катализаторах 67

* 1. [Превращение н-гексана на катализаторе ZSM-5 67](#bookmark28)
	2. Превращение н-гексана на катализаторе ЦВК-Ш-895 69

**з**

* 1. Кинетические закономерности превращения н-гексана

на катализаторах ZSM-5 и ЦВК-Ш-895 76

* 1. Изучение механизма превращения н-гексана на

цеолитных катализаторах ZSM-5 и ЦВК-Ш-895 93

* 1. Превращение фракции 85-180 °С на цеолитных

катализаторах ZSM-5 и ЦВК-Ш-895 99

* 1. Выводы к главе 4 104

[Глава 5. Превращение углеводородов на промышленном катализаторе КР-108У 105](#bookmark34)

1. Превращение н-гексана на катализаторе КР-108У

в нестандартных условиях риформинга 105

1. Превращение фракции 85-180 °С на катализаторе КР-108У

в нестандартных условиях риформинга 109

1. Изменение активности и физико-химических свойств

катализатора КР-108У в процессе эксплуатации 115

1. Выводы к главе 5 123

[Выводы 124](#bookmark39)

[Список литературы 126](#bookmark40)

Приложение № 1

Результаты физико-химических исследований модифицированных металлооксидных и

цеолитных катализаторов 143

Приложение № 2

Внедрение результатов 170

**Введение**

Актуальность проблемы. Современные процессы нефтепереработки и неф­техимии основываются на каталитических технологиях. Каталитический риформинг является одним из базовых процессов нефтепереработки, позво­ляющих получать высокооктановый компонент моторных топлив и индивиду­альные ароматические углеводороды, к которым относятся бензол, толуол, ксилолы. 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 изо-строения).

Каталитический риформинг осуществляется на алюмоплатиновых катали­заторах в среде циркуляции водородсодержащего газа. Однако, этому процессу присущ ряд недостатков: использование дорогих катализаторов; их невысокая термическая стабильность и необходимость проведения сложной регенерации; применение высокого давления; циркуляция водородсодержащего газа; значи­тельные энергетические затраты. Необходимость устранения этих недостатков обусловливает поиск более дешевых катализаторов с низким содержанием пла­тины, что осуществляется за счет разработки и использования би- и полиме­таллических катализаторов, а так же исключения циркуляции водородсодер­жащего газа.

Эффективное решение этих проблем требует изучения влияния модифи­цирующих добавок на свойства алюмоплатинового катализатора с низким со­держанием платины, изучения превращения индивидуальных углеводородов на подобных катализаторах, установления механизмов протекающих реакций, а так же установления кинетических закономерностей, необходимых для научно­го совершенствования, оптимизации и дальнейшего развития процесса катали­тического риформинга.

Для производства автобензинов повышенной экологической чистоты требуется уменьшение содержания в них ароматических углеводородов и уве­личение изо-парафинов, что может быть достигнуто с применением новых катализаторов.

Данная формулировка актуальности проблемы совпадает с Постановле­нием Президиума РАН от 1 июля 2003 г. № 233 «Основные направления фун­даментальных исследований», а так же с государственной программой модер­низации и реконструкции НПЗ отрасли на период до 2010 г. (Указ президента РФ от 07.05.1995 г. № 472) и госбюджетной темой «Каталитический синтез компонентов моторных топлив на основе низших углеводородов», № госреги­страции 01.960.005197.

Целью настоящей работы являются разработка новых высокоактивных и селективных катализаторов ароматизации углеводородов и получения экологи­чески чистых высокооктановых компонентов моторных топлив (изо­парафинов) из низкооктановой бензиновой фракции 85-180 °С.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие за­дачи:

1. разработать высокоактивный алюмоплатиновый катализатор аромати­зации н-гексана, содержащий малое количество благородного металла (плати­на);
2. установить физико-химические и кинетические закономерности, а так­же механизмы процесса превращения н-гексана на алюмоплатиногадолиние­вом и высококремнистых цеолитных катализаторах.
3. исследовать селективность и каталитическую активность разработан­ных катализаторов по основным направлениям процесса превращения н- гексана (ароматизация, изомеризация и гидрокрекинг);
4. оценить влияние природы исходного соединения модификатора на ка­талитические свойства алюмоплатиногадолиниевого катализатора и устойчи­вость его к действию каталитических ядов.
5. изучить направление протекания основных реакций превращения низ­кооктановой бензиновой фракции 85-180 °С на высококремнистых цеолитных и на алюмоплатинорениевом катализаторах в нестандартных условиях процес­са риформинга.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

* выявлено влияние модифицирующих добавок РЗМ (самарий, европий, гадолиний, иттрий и иттербий) на ароматизующие свойства алюмоплатинового катализатора конверсии н-гексана;
* на основании физико-химических исследований полученных катализато­ров и анализа кинетических величин для реакции дегидроциклизации обсужден механизм ароматизации н-гексана на алюмоплатиногадолиниевом катализато­ре» а также направление протекания основных реакций конверсии н-гексана на высококремнистых цеолитных катализаторах;
* установлены физико-химические закономерности процесса облагоражи­вания низкооктановой бензиновой фракции 85-180 °С на высококремнистых цеолитных катализаторах;
* исследован процесс риформинга низкооктановой бензиновой фракции на промышленном алюмоплатинорениевом катализаторе КР-108У в нестандарт­ных условиях: без циркуляции водородсодержащего газа, при низкой темпера­туре (300-500 °С).

Практическая значимость работы. Разработан высокоэффективный алю­моплатиногадолиниевый катализатор дегидроциклизации н-гексана с малым содержанием платины, отличающийся высокой селективностью и активностью.

Полученные данные по изучению закономерностей превращения н- гексана и низкооктановой бензиновой фракции в присутствии высококремни­стых цеолитных катализаторов могут служить основой для создания новых процессов (цеоформинг, изоселектоформинг) переработки нефтяного сырья в ароматические углеводороды и высокооктановые компоненты моторных топ­лив, отвечающих экологическим требованиям.

Результаты исследования вошли в лекционные и практические курсы ‘‘Теоретические основы катализа”, “Промышленный катализ”, «Химия нефти и газа” по подготовки специалистов-химиков на химическом факультете Сара­товского государственного университета.

Автор выносит на зашиту:

1. влияние модифицирующих добавок (самария, европия, гадолиния, ит­тербия и иттрия) на активность и селективность алюмоплатинового катализа­тора конверсии н-гексана;
2. физико-химические и кинетические закономерности процесса конвер­сии н-гексана и механизм, протекающих реакций на алюмоплатиногадолиние­вом и высококремнистых цеолитных катализаторах;
3. влияние условий облагораживания низкооктановой бензиновой фрак­ции на алюмоплатинорениевом и цеолитных катализаторах;
4. закономерности изменения физико-химических свойств алюмоплатино- рениевого катализатора превращения углеводородов фракции 85-180 °С.

Обоснованность научных положений и выводов является результатом ис­следований, выполненных с применением современного научно­исследовательского оборудования и взаимодополняющих физико-химических методов анализа (газовая и жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, ртутная порометрия и др. методы анализа) на экспериментальной базе СГУ и Саратовском НПЗ с применением для расчетов и анализа статистических мето­дов и компьютерной техники.

**Выводы**

1. Проведено систематическое исследование влияния редкоземельных металлов на скорость отдельных направлений конверсии н-гексана. Экспе­риментально показано, что наибольшей ароматизующей активностью обла­дает катализатор, модифицированный гадолинием и меньшей иттербием: Gd >Y >Eu >Sm >Yb .
2. На основании физико-химических исследований разработан высоко­активный и селективный алюмоплатиновый катализатор (0,25 масс. % Pt), модифицированный гадолинием (0,25 масс. % Gd), обладающий повышен­ной сероустойчивостью по сравнению серийным катализатором типа АП-64.
3. На основе полученных теоретических и экспериментальных данных по каталитической активности высококремнистых цеолитных катализаторов ZSM-5 и ЦВК-Ш-895 конверсии н-гексана (при атмосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа), а также методом термодессорбции аммиака показано, что катализатор ZSM-5 обладает большим количеством бренстедовских и льюисовских кислотных центров, чем ЦВК-Ш-895 и в итоге, проявляет высокую активность и селективность в процессе аромати­зации н-гексана.
4. Проведенная по уравнению Фроста кинетическая обработка экспери­ментальных данных процесса превращения н-гексана на высококремнистых цеолитных катализаторах ZSM-5 и ЦВК-Ш-895 показала, что найденные значения кажущейся его энергии активации хорошо согласуются с их опре­делением по экспериментальным кривым зависимости глубины превращения н-гексана от скорости подачи сырья.
5. На основе рассчитанной кажущиеся энергии активации общего пре­вращения н-гексана и реакции его дегидроциклизации установлено, что Екаж н-гексана на катализаторе ZSM-5 меньше, чем на ЦВК-Ш-895 (83 и 97 кДж/моль соответственно). При этом кажущаяся энергия активации н- гексана по реакции дегидроциклизации составляет 113 и 135 кДж/моль соот­ветственно.
6. Экспериментально установлено влияние среды (гелий, водород и без подачи газа) превращения низкооктановой бензиновой фракции 85-180 °С при Т=500 °С на алюмоплатинорениевом катализаторе КР-108У. В среде инертного газа в катализате преобладающим компонентом риформата явля­ются нафтены - 27,9 масс. %, в водороде и без подачи газа - ароматические углеводороды (41,8 и 46,2 масс. % соответственно). Октановое число катализата превышает 90 единиц по ИМ.
7. Исследован процесс облагораживания низкооктановой бензиновой фракции 85-180 °С на катализаторах ZSM-5 и ЦВК-Ш-895 при атмосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа в интервале температур 300-500 °С. Показано, что в этих условиях на катализаторе ZSM-5 образуется высокооктановый катализат, основными компонентами которого являются ароматические углеводороды, а на катализаторе ЦВК-Ш-895 в большем ко­личестве образуются соединения изо-строения, которые являются экологи­чески чистыми высокооктановыми компонентами автомобильных топлив.

На основании исследования динамики изменения физико-химических свойств свежего и отработанного алюмогшатинорениевого катализатора КР- 108У показано, что эксплуатация его в течении 5 лет приводит к снижению структурных характеристик и содержания активных металлов (платина, ре­ний) в катализаторе. Это, в свою очередь, отражается на перераспределении основных направлений (дегидрирование, дегидроциклизация, повышенное газообразование) превращения углеводородов выкипающих при температуре 85-180 °С.