***l'-QS::.MtLl '4***

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ**

**«ТОМСКНЕФТЕХИМ»**

**УПРАВЛЕНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ**

На правах рукописи

**ТРОФИМОВА АЛЛА СЕМЁНОВНА**

**ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5 В ПРОЦЕССЕ**

**КОНВЕРСИИ АЛКАНОВ С3-С4 В НИЗШИЕ АЛКЕНЫ**

02.00.13 - Нефтехимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки России,

доктор технических наук,

профессор Ерофеев В.И.

**Томск - 2005**

**2**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**ВВЕДЕНИЕ 4**

**ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9**

**1.1 Процессы получение низших алкенов 9**

**1.1.1** Термический пиролиз нефтяного и газового сырья 9

1.1.2 Альтернативные способы получения низших алкенов И

1.1.3 Получение алкенов из алканов С3-С4 на цеолитсодержащих

катал изаторах 16

**1.2 Физико-химические и каталитические свойства цеолитов типа ZSM-5 20**

1.2.1 Состав и строение высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 20

1.2.2 Кислотные свойства ВКЦ 23

1.2.3 Факторы, регулирующие кислотные свойства ВКЦ 24

**1.3 Механизмы термического и каталитического преврашения низших**

**алканов 35**

**1**.3.**1** Механизмы термического и каталитического пиролиза 35

1.3.2 Механизмы каталитического крекинга алканов 41

1.3.3 Особенности механизмов превращения низших алканов на цеолитах

THnaZSM-5 44

**ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 51**

**2.1 Синтез высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 и получение**

**катализаторов на их основе 51**

**2.2 Физико-химическое исследование цеолитных катализаторов 53**

2.2.1 Исследование структуры цеолитсодержащих катализаторов

методом ИК-спектроскопии 53

2.2.2 Исследование фазового состава цеолитсодержащих катализаторов

методом рентгенофафического анализа 55

2.2.3 Исследование кислотных свойств высококремнеземных цеолитов и

цеолитсодержащих катализаторов методом термодесорбции аммиака 57

3

2.2.4 Методика проведения термодесорбционных опытов 57

**2.3 Исследование конверсии алканов С3-С4 на цеолитсодержащих**

**катализаторах 59**

2.3.1 Методика газохроматографического анализа продуктов конверсии 60

2.3.2 Методика расчета выхода продуктов реакции 60

**2.4 Исследование процесса коксообразования 65**

**ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 66**

**3.1 Термодинамические аспекты реакций превращения низших**

**углеводородов 66**

3.1.1 Исследование термической конверсии ПБФ 74

**3.2 Физико-химические и каталитические свойства ВКЦ**

**в Н-форме 77**

**3.3 Кислотные и каталитические свойства ВКЦ, модифицированных**

**металлами 93**

**3.3.1 Кислотные и каталитические свойства ВКЦ, модифицированных**

**щелочными металлами 94**

**3.3.2 Кислотные и каталитические свойства ЦСК, содержащих литий 104**

**3.3.3 Свойства ВКЦ, модифицированных щелочноземельными**

**металлами 109**

**3.3.4 СвойстваВКЦ, модифицированных переходными металлами 116**

**3.3.5 Свойства ЦСК, содержащих медь 123**

**3.3.6 Изучение влияния совместного модифицирования ВКЦ литием и**

**переходными металлами на кислотные свойства и конверсию алканов С3-С4 в**

**низшие алкены 133**

**3.3.7 Изучение стабильности ЦСК конверсии ПБФ в низшие алкены 144**

**ВЫВОДЫ 157**

**ЛИТЕРАТУРА 159**

**ВВЕДЕНИЕ**

**Преобладающими характеристиками экономической целесообразности**

**действующих и создаваемых производств являются их технико-экономические**

**показатели и вопросы экологического плана. К числу особенностей отечественной**

**нефтеперерабатывающей промышленности следует отнести избытки мощностей по**

**первичной переработке нефти и явный недостаток вторичных мощностей. Резкое**

**падение объемов производства в кризисный период 1988-1995 гг. привело на**

**многих НПЗ к ликвидации мощностей по выпуску ароматических соединений и**

**других видов нефтехимического сырья. Благополучие России связывают с добычей**

**углеводородов, но в значительно большей степени оно связано с переработкой**

**углеводородного сырья. С точки зрения устойчивого развития промышленности и**

**социального устройства общества можно отметить, что, во-первых, каждый**

**рубль дополнительного производства нефтегазового комплекса увеличивает**

**внутренний валовой продукт (ВВП) страны на 1,5-1,6 рубля; во-вторых, каждый**

**рубль дополнительных капиталовложений в нефтеперерабатывающий комплекс**

**обеспечивает, как минимум, 1-2 рубля прироста национальной экономики. Рост**

**производства этилена - основного элемента структуры для нефтехимических**

**продуктов обычно зависит от роста ВВП. В развитых странах прирост**

**производства этилена составляет 1 - 1,1 по отношению к ВВП, в странах с**

**высокими темпами индустриализации (Индия, Китай) темп прироста этилена в 1,5**

**- 1,7 раза превышает темп роста ВВП [1]. В этой связи существующая в настоящее**

**время в России и промышленно-развитых странах мира технология производства**

**низших алкенов путем термического пиролиза углеводородного сырья**

**характеризуется низкой производительностью, большой энергоемкостью,**

**широким спектром побочных продуктов и в будущем не может обеспечить**

**высокие темпы прироста этилена и пропилена. Вовлечение в термический пиролиз**

**пропан-бутановой фракции (ПБФ) создает множество технологических проблем,**

**таких как повышенное коксообразование и увеличение энергозатрат. На**

**сегодняшний день на территории России нет промышленных установок получения**

**л**

**низших алкенов каталитическим пиролизом и каталитической конверсией алканов**

**С3-С4. Сдерживающим фактором является отсутствие высокоэффективных**

**катализаторов.**

**Еще в 70-х г. академик Х.М. Миначев [2] первым указал на перспективность**

**применения синтетических цеолитов в качестве катализаторов для процессов переработки**

**углеводородных компонентов природного, попутного нефтяного и отходящих**

**нефтезаводских газов, а также газового конденсата в высокооктановое**

**моторное топливо и ароматические углеводороды. Дальнейщее развитие цеолитного**

**катализа, как в нащей стране, так и за рубежом полностью подтвердило эти**

**предсказания.**

**За годы, прошедщие с начала рождения данного направления,**

**сформировались представления о механизме каталитического действия цеолитов в**

**превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов, предложены стадийные**

**схемы реакций, учитывающие взаимодействие молекул субстратов с кислотными**

**центрами различной природы, исследованы процессы формирования активной**

**поверхности цеолитных катализаторов и в ряде случаев определена структура**

**активных центров. Этому во многом способствовало применение современных**

**физико-химических методов (ИКС, ЭПР, ЯМР, РФЭС, электронной микроскопии,**

**адсорбционной микрокалориметрии). Под руководством академика X. М. Миначева**

**в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН сформировалось новое научное направление -**

**создание теоретических основ каталитических превращений низкомолекулярных**

**углеводородов в ценные химические продукты на цеолитах с различной топологией**

**каркаса и разработка новых эффективных катализаторов для этих реакций. Большой**

**вклад в разработку данного научного направления внесли ученые Института**

**Катализа СО РАН (г. Новосибирск), Института химии нефти СО РАН (г. Томск) и**

**ВНИИНП (г. Москва).**

**Тем не менее, научных проблем, сопутствующих изучению превращения**

**легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах (ЦСК), не**

**затронутых проведенными исследованиями, остается много. Так, практически не**

**изучено применение цеолитов с целью получения низших алкенов. все описанные**

**ранее механизмы превращения углеводородов на цеолитах содержат стадию**

**образования низших алкенов, но селективных катализаторов. способных**

**направлять процесс в сторону их образования, известно не много. Не выяснена**

**роль многих модификаторов, применяемых для получения цеолитсодержащих**

**катализаторов. И огромной проблемой является стабильность работы**

**цеолитсодержаших катализаторов, которая зависит от многих факторов, в том**

**числе от устойчивости к коксообразованию и способности к регенерации, а также**

**от закрепления модифицируюших добавок на цеолитной подложке.**

**В связи с этим, целью настоящей работы являлась разработка**

**высокоэффективных катализаторов конверсии алканов С3-С4 в низшие алкены *Ci-***

**С3 на основе синтетических высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа ZSM-5,**

**изучение физико-химических, каталитических свойств полученных катализаторов**

**и установление основных закономерностей протекания на них конверсии ПБФ.**

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

**- исследование влияния металлов различной природы на кислотные и**

**каталитические свойства ЦСК в конверсии низших алканов;**

**- установление оптимальных условий процесса ПБФ в низшие алкены на**

**модифицированных ЦСК;**

**- установление взаимосвязи между кислотными и каталитическими**

**свойствами модифицированных ЦСК в конверсии алканов С3-С4.**

**Научная новизна заключается в изучении влияния металлов различной**

**природы на кислотные свойства и активность ВКЦ в конверсии алканов С3-С4 в**

**низшие алкены, что позволило установить:**

**при модифицировании ВКЦ щелочными металлами исчезают**

**бренстедовские центры цеолита, ответственные за ряд вторичных реакций**

**конверсии низших алканов, что, в целом, способствует увеличению селективности**

**образования алкенов С2-С3;**

**- среди щелочных металлов наиболее эффективным модификатором для**

**получения катализатора конверсии С3-С4 в низшие алкены на основе ВКЦ является**

**литий;**

**разработать и запатентовать катализаторы на основе ВКЦ,**

**модифицированных щелочными металлами, способы их получения и способ**

**конверсии парафиновых углеводородов С2-С5 в низшие алкены.**

**Установлено, что ВКЦ, модифицированные щелочноземельными металлами,**

**менее активны и селективны по сравнению с цеолитами, модифицированными**

**щелочными металлами, в конверсии ПБФ в низшие алкены.**

**Проведен скрининг потенциальных промоторов ВКЦ на основе переходных**

**металлов для конверсии ПБФ. Самыми активными промоторами среди изученных**

**металлов являются медь и серебро. Изучено влияние способов модифицирования**

**ВКЦ литием и медью на кислотные и каталитические свойства в конверсии ПБФ.**

**Установлено, что твердофазное модифицирование данными элементами имеет ряд**

**преимуществ перед другими способами введения катионов металлов в цеолит.**

**Впервые получены катализаторы на основе цеолитов типа ZSM-5,**

**модифицированные системой металлов «литий - переходный металл». Созданные**

**таким способом катализаторы отличаются высокой активностью в конверсии ПБФ,**

**высокой селективностью в образовании алкенов, низкой коксуемостью.и высокой**

**стабильностью.**

**Найдены оптимальные условия конверсии алканов С3-С4 в низшие алкены на**

**полученных ЦСК.**

**Практическая значимость работы. Разработаны и запатентованы ЦСК и**

**способы их получения, а таюке способ конверсии ПБФ в низшие алкены на основе**

**этих катализаторов. Изучены закономерности превращения алканов С3-С4 на**

**данных катализаторах и установлены оптимальные условия конверсии ПБФ в**

**низшие алкены. Данный способ может быть использован для переработки широкой**

**фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и попутных нефтяных газов в низшие**

**алкены и может быть использован на 0 0 0 «Томскнефтехим» (г. Томск) и других**

**нефтегазохимических предприятиях России.**

**Основные положения, выносимые на защиту:**

**основные закономерности изменения структурных, кислотных и**

**каталитических свойств ЦСК на основе ВКЦ, модифицированных**

**щелочными, щелочноземельными и некоторыми переходными металлами;**

**способ получения ЦСК, модифицированных щелочными металлами и**

**системой «щелочной металл - переходный металл», для конверсии ПБФ в**

**низшие алкены;**

**особенности конверсии ПБФ на литий-медных и литий-серебряных ЦСК.\_\_**

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние модифицирования ВКЦ металлами различной природы на их

кислотные и каталитические свойства в конверсии алканов С3-С4 в низшие алкены.

Установлена взаимосвязь между кислотными и каталитическими свойствами

ЦСК. Низкотемпературной форме десорбции аммиака с поверхности НВКЦ

соответствуют преимущественно L-центры, а высокотемпературной форме - В-

центры.

2. Установлено, что модифицирование ВКЦ щелочными металлами Li, Na, К и

Cs приводит к исчезновению, в первую очередь, В-центров исходного ВКЦ и

повышению селективности образования алкенов С2-С3. Регулируя количество

вводимого в цеолит щелочного металла, можно целенаправленно изменять

количество сильных В-центров. Наиболее эффективным модификатором из

щелочных и щелочноземельных металлов является литий, максимальный выход

низших алкенов из ПБФ составляет 46,4 % при 750 °С и 220 ч"' и конверсии ПБФ

97 %.

3. Изучено влияние способов введения модифицирующих добавок лития в ВКЦ.

Показано, что наиболее селективным является катализатор, полученный

механическим смешением ВКЦ и соединений лития. На катализаторе Li/НВКЦ с

содержанием 3 % мае. Li20, полученный механическим смешением, конверсия

ПБФ при 750 °С и 220 ч'1 составляет 95 %, выход низших алкенов 54,7 %.

4. Изучены кислотные и каталитические свойства ВКЦ, модифицированных

переходными металлами. Показано, что введение переходных металлов (цинк,

молибден, медь, серебро и рений) приводит к повышению выхода аренов до 35-

50 % при 550 °С и 200 ч'' и конверсии ПБФ 93-96 %.

5. Исследовано влияние модифицирования ВКЦ системами металлов «литий-

серебро» и «литий-медь» на кислотные свойства, каталитическую активность и

селективность образования низших алкенов С2-С3 в конверсии ПБФ. Показано, что

выход низших алкенов из ПБФ на модифицированных системами металлов

образцах зависит как от содержания оксида лития, так и от очередности введения в

ВКЦ лития и переходного металла. Селективность образования низших алкенов

158

составила на катализаторах AgLi/НВКЦ и CuLi/НВКЦ при 500-600 в среднем 87 %.

Основной реакцией конверсии алканов С3-С4 на ВКЦ, модифицированных

щелочными металлами и системами металлов «литий-серебро» и «литий-медь»,

является крекинг низших алканов, что подтверждается составами продуктов и их

выходами.

6. Разработаны и запатентованы катализаторы на основе ВКЦ, модифицированных

щелочными металлами и системами металлов «щелочной металл-переходный

металл», способы их получения и способ конверсии алканов С2-С5 в низшие

алкены. Данные катализаторы являются активными и селективными в образовании

низших алкенов из смеси алканов С2-С5. Так в интервале температур 650-700 °С

выход низших алкенов составляет 36,0-55,6 % при конверсии ПБФ 46-76 %.

7. Установлено, что увеличение температуры и объемной скорости подачи пропан-

бутановой фракции способствует повышению выхода алкенов при конверсии ПБФ

на ЦСК. Определены оптимальные условия конверсии ПБФ в низшие алкены -

температура 650-700 "С и объемная скорость подачи сырья 200-250 ч''.

8. Полученные ЦСК отличаются высокой стабильностью работы и устойчивостью

к закоксовыванию, что является следствием их высокой активности и

селективности в реакциях крекинга алканов и низкой ароматизирующей

способностью, что позволяет значительно снизить выход побочных продуктов и

кокса. Применение данных ЦСК позволит проводить процесс получения низших

алкенов из пропан-бутановой фракции при температуре на 150-200 °С ниже, чем

при существующей в данное время технологии промышленного пиролиза низших

алканов, при существенно более низкой себестоимости за счет снижения

энергозатрат и выхода побочных продуктов.