РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И

ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи Светлой памяти С.М. Локтева

**Локтев Алексей Сергеевич**

**Каталитический синтез на основе алканов С1-С4 как путь к получению базовых нефтехимических**

**продуктов.**

\ її ум БАК России



*і* **х -:L і-\*’**



**мия**

!; присудил ученую степень ДОКТОгА

|! ***Cfy/Ml?ZeeULiV*** наук

I*J*Начальник управления ВАК России

*М* ‘



**I/ диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук**

Москва - 2004

**Научный консультант д.х.н., проф. Дедов А.Г.**

**Содержание**

|  |  |
| --- | --- |
|  | Стр. |
| **Введение** | **6** |
| **Глава 1. Способы химической переработки легких алканов.** | **11** |
| **Глава 2. Окислительная димеризация метана как способ получения этилена.** | **16** |
| 2.1. Получение этилена из газового сырья. | 16 |
| 2.2. Обзор литературных данных по окислительной димеризации метана | 18 |
| 2.2.1 Активация молекулы метана | 18 |
| 2.2.2. О механизме реакции О ДМ | 20 |
| 2.2.2.1. Кинетический предел выхода С2-углеводородов в процессе ОДМ | 27 |
| 2.2.3. Использование различных катализаторов в процессе ОДМ | 29 |
| 2.2.3.1 Каталитические свойства соединений некоторых р- и cl- элементов в реакции ОДМ. | 30 |
| 2.2.3.2. Катализаторы ОДМ на основе щелочных и щелочноземельных металлов. | 34 |
| 2.2.3.3. Катализаторы ОДМ на основе соединений РЗЭ. | 39 |
| 2.2.3.4. Использование мембранных катализаторов в процессе ОДМ. | 50 |
| 2.2.3.5. О способах повышения эффективности процесса ОДМ. | 54 |
| 2.3. Разработка и исследование новых катализаторов процесса ОДМ. | 59 |
| 2.3.1. Методика экспериментальных исследований процесса ОДМ | 59 |
| 2.3.1.1. Приготовление катализаторов процесса ОДМ | 59 |
| 2.3.1.2.Определение физико- химических характеристик катализаторов процесса ОДМ | 60 |
| 2.3.1.3. Методика каталитических экспериментов по исследованию процесса ОДМ | 64 |
| 2.3.2. Результаты экспериментальных исследований процесса ОДМ | 66 |
| 2.3.2.1. Результаты ОДМ в присутствии индивидуальных оксидов РЗЭ | 66 |
| 2.3.2.2. Исследование катализаторов окислительной димеризации метана на основе редкоземельных оксидов методом ЭПР- спектроскопии. | 70 |
| 2.3.2.3. Результаты ОДМ в присутствии смесей ОРЗЭ | 80 |
| 2.3.2.4. Исследование физико-химическими методами катализаторов ОДМ на основе смесей оксидов РЗЭ. | 89 |
| 2.3.2.5. Исследование ОДМ в присутствии катализаторов на основе ОРЗЭ, нанесенных на оксид магния. | 101 |
| 2.3.2.6. Исследование ОДМ в присутствии катализаторов на основе ОРЗЭ, нанесенных на оксид магния, в автотермическом режиме | 106 |
| 2.4. Исследование ОДМ в присутствии кислородпроводящих оксидных систем. | 113 |
| 2.5. Обсуждение результатов ОДМ в присутствии катализаторов на основе ОРЗЭ и их смесей. | 118 |

з

|  |  |
| --- | --- |
|  | Стр. |
| **Глава 3. Получение ароматических углеводородов из легких алканов и продуктов их переработки.** | **124** |
| 3.1. Пути химической трансформации гомологов метана. | 124 |
| 3.2. Обзор литературных данных по каталитической ароматизации гомологов метана. | 126 |
| 3.2.1. Ароматизация низших гомологов метана на высококремнеземных цеолитных катализаторах. | 130 |
| 3.2.1.1. О некоторых особенностях цеолитных катализаторов. | 130 |
| 3.2.1.2. Ароматизация низших алканов на немодифицированных ВК- цеолитах. | 135 |
| 3.2.1.3. Ароматизация низших алканов на промотированных ВК- цеолитах. | 142 |
| 3.3. Исследование синтеза ароматических углеводородов из алканов С3- С4 в присутствии катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов | 158 |
| 3.3.1. Методика экспериментальных исследований. | 158 |
| 3.3.1.1. Приготовление катализаторов ароматизации. | 158 |
| 3.3.1.2. Исследование состава и структуры катализаторов ароматизации. | 160 |
| 3.3.1.3. Методика проведения экспериментов по ароматизации | 163 |
| 3.3.2. Результаты экспериментальных исследований по ароматизации пропан- бутановой фракции на алюмосиликатных ВК- цеолитах | 165 |
| 3.3.3. Результаты экспериментальных исследований по ароматизации пропан- бутановой фракции на железосиликатном цеолите. | 179 |
| 3.3.4. Исследование активных центров катализаторов на основе цеолита НЦВМ методом ПК- спектроскопии. | 181 |
| 3.3.4.1 Исследование бренстедовских кислотных центров катализаторов на основе цеолита НЦВМ методом ИК- спектроскопии. | 182 |
| 3.3.4.2 Исследование льюисовских кислотных центров катализаторов на основе цеолита НЦВМ методом ИК- спектроскопии. | 191 |
| 3.4. Результаты исследований по получению алкилароматических углеводородов из продуктов переработки низших алканов с использованием высококремнеземных цеолитных катализаторов. | 201 |
| 3.4.1. Синтез полиметилбензолов из метанола | 202 |
| 3.4.2. Получение 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) алкилированием метилбензолов метанолом | 205 |
| 3.4.2.1. Алкилирование метилбензолов метанолом в присутствии катализаторов на основе РЗЭ- алюмосиликатов. | 206 |
| 3.4.2.2. Разработка процесса получения дурола алкилированием метилбензолов метанолом в присутствии железосодержащего цеолита типа пентасил. | 209 |
| 3.4.3. Результаты исследований по использованию ВК- цеолитов в процессе получения изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом | 220 |

|  |  |
| --- | --- |
|  | Стр. |
| 3.4.4. Исследование алкилирования бициклических ароматических углеводородов в присутствии ВК- цеолитов | 225 |
| **Глава 4. Синтез кислородсодержащих соединений на базе продуктов переработки метана (синтез-газа, метанола)** | **236** |
| 4.1. Гидрирование монооксида углерода на гетерогенных родиевых катализаторах. | 237 |
| 4.1.1. Обзор литературных данных по синтезу кислородсодержащих соединений из оксида углерода и водорода на гетерогенных родиевых катализаторах | 237 |
| 4.1.1.1 Влияние количества нанесенного родия на активность катализаторов | 238 |
| 4.1.1.2. Влияние природы наносимого соединения родия. | 239 |
| 4.1.1.3. Влияние температуры восстановления катализаторов | 242 |
| 4.1.1.4. Влияние природы носителя | 243 |
| 4.1.1.5. Влияние различных промотирующих добавок. | 248 |
| 4.1.2. Результаты исследований нанесенных родиевых катализаторов в реакции гидрирования монооксида углерода | 265 |
| 4.1.2.1. Методика приготовления катализаторов и проведения экспериментов | 265 |
| 4.1.2.2. Результаты гидрирования СО и их обсуждение. | 268 |
| 4.2 Гидрокарбонилирование метанола | 281 |
| 4.2.1. Краткий анализ состояния исследований по гомологизации метанола. | 281 |
| 4.2.1.1. Параметры, контролирующие реакцию гомологизации метанола. | 283 |
| 4.2.1.1.1. Влияние состава катализатора | 283 |
| 4.2.1.1.2. Влияние промотирующих добавок | 286 |
| 4.2.1.1.3. Влияние природы лигандов | 288 |
| 4.2.1.1.4. Влияние введения дополнительных гидрирующих катализаторов | 290 |
| 4.2.1.1.5. Влияние способа введения катализатора в реакцию | 293 |
| 4.2.1.1.6. Влияние условий проведения реакции | 294 |
| 4.2.2. Возможные механизмы реакции гомологизации | 297 |
| 4.2.2.1. Непромотированные кобальтовые катализаторы | 297 |
| 4.2.2.2. Кобальтовые катализаторы, промотированные иодом | 299 |
| 4.2.2.3. Гидрирование ацетальдегида в этанол | 302 |
| 4.2.2.4. Образование побочных продуктов | 302 |
| 4.2.2.5. Гомологизация метанола, катализируемая соединениями других металлов. | 303 |
| 4.2.3 Анализ литературных данных по реакции гомологизации метанола в этанол методами математического моделирования | 306 |
| 4.2.4 Результаты экспериментальных исследований по оптимизации кобальт- йод- фосфиновых катализаторов гидрокарбонилирования метанола | 312 |

|  |  |
| --- | --- |
|  | Стр. |
| 4.2.4.1. Методика проведения экспериментов | 312 |
| 4.2.4.2. Стартовые эксперименты по гидрокарбонилированию метанола | 313 |
| 4.2.4.3. Выбор растворителя для проведения процесса | 314 |
| 4.2.4.4. Исследование действия различных промотирующих добавок | 318 |
| 4.2.5. Результаты экспериментов по гидрокарбонилированию метанола в присутствии нетрадиционных кобальтовых каталитических систем | 322 |
| 4.2.5.1. Предварительные испытания катализаторов | 323 |
| 4.2.5.2. Испытание диметилсульфоксидного комплекса | 324 |
| 4.2.5.3. Гидрокарбонилирование метанола в присутствии растворов диметилформамидного комплекса | 325 |
| 4.2.6. Гидрокарбонилирование метанола при умеренном давлении | 328 |
| 4.2.6.1. Гидрокарбонилирование метанола при умеренных давлениях с использованием добавок трифторуксусной кислоты | 332 |
| **Выводы** | **336** |
| **Список литературы** | **339** |
| **Приложения** | **409** |

**Введение**

Со второй половины XX века нефть является базовым сырьем в производстве продуктов основного органического синтеза [1]. Однако постоянное удорожание нефти и прогнозируемая ограниченность ее ресурсов стимулируют интерес исследо­вателей к использованию в процессах нефтехимии альтернативных сырьевых источ­ников. Не преуменьшая значения угля и биоресурсов, в России ближайшей и наибо­лее рациональной альтернативой нефти в производстве продуктов нефтехимии сле­дует считать именно природный газ. Россия занимает особое место и по разведан­ным запасам природного газа (около 40% мировых запасов), и по объемам его добы­чи [2,3]. Наличие в России эффективной системы газопроводов позволяет осуществ­лять гарантированную поставку газового сырья в места его переработки в целевые нефтехимические продукты [4].

Помимо стратегических перспектив, получение продуктов нефтехимии пере­работкой легких алканов актуально для решения проблемы квалифицированного ис­пользования попутного нефтяного газа, легких фракций газового конденсата и алка­нов низконапорных газовых месторождений (транспортировка которых на большие расстояния нерентабельна). Кроме того, растущие объемы процессов деструктивной переработки нефти увеличивают масштабы производства отходящих нефтезаводских углеводородных газов, часто не находящих применения и сжигаемых на факелах [5]. Нерациональное использование углеводородных газов в качестве факельных ведет к безвозвратным потерям ценного химического сырья, постоянно ухудшая экологиче­скую обстановку в районах добычи и переработки нефти и природного газа.

Таким образом, задача вовлечения сырьевого ресурса алканов Сг С4 в процес­сы химической переработки важна и актуальна. Одно из магистральных направлений в решении указанной проблемы - каталитическое превращение алканов Ср С4 в ба­зовые продукты и полупродукты нефтехимии, такие, как алкены, ароматические уг­леводороды, кислородсодержащие соединения и др.

В настоящей диссертационной работе изложены результаты исследований, позволивших предложить научно обоснованные технические решения по более пол­ному вовлечению ресурсов газообразных алканов в производство нефтехимических продуктов, что позволяет внести вклад как в развитие экономики страны, так и в

снижение техногенной нагрузки на окружающую среду. В рамках одной работы не­возможно охватить все возможные направления каталитической переработки алка- нов Сі- С4. Поэтому настоящее исследование ориентировано, в первую очередь, на совершенствование тех процессов нефтехимического синтеза из алканов С г С4, ко­торые отличаются минимумом промежуточных технологических стадий. В число та­ких процессов входят окислительная димеризация метана (ОДМ) и ароматизация легких алканов - перспективные пути к этилену, ароматическим и алкилароматичс- ским углеводородам. В дополнение к указанным путям прямой переработки алканов С і - С4, автору представлялось целесообразным совершенствование ряда синтезов ал- килароматических и кислородсодержащих соединений из продуктов, производимых на базе легких алканов: аренов и олефинов, метанола и синтез-газа.

Выбранным направлениям переработки газообразных углеводородов посвя­щено большое число исследований, выполненных как зарубежными учеными, так и выдающимися представителями научных школ России. Однако к моменту начала этой работы оставался ряд нерешенных проблем, затрудняющих продвижение в практику результатов, найденных в лаборатории. Прежде всего- это вопросы, свя­занные с разработкой эффективных и доступных катализаторов, оптимизацией усло­вий ведения процессов, повышением их селективности.

**В** связи с изложенным, **целью данной работы** являлась разработка и совер­шенствование процессов каталитической переработки алканов СГС4 в базовые про­дукты и полупродукты нефтехимии, развитие методов и подходов, способствующих более полному вовлечению газового сырья в нефтехимический синтез.

Достижение поставленной цели осуществлялось путем решения следующих **основных задач:**

* Синтез этилена окислительной димеризацией метана на новых эффективных и доступных катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов или пе- ровскитоподобные системы;
* Повышение эффективности синтеза ароматических углеводородов из алканов С\_ч-С4 на промотированных цеолигных катализаторах;
* Разработка синтезов алкилпроизводных моно- и бициклических ароматиче­ских углеводородов (сырья для получения термостойких полимерных материалов, жидких кристаллов и др.) путем алкилирования ароматических углеводородов мета­нолом или пропиленом на цеолитах и цеолитоподобных катализаторах;

• Совершенствование каталитического синтеза С2- кислородсодержащих соеди­нений (этанола, ацетальдегида и др.) из продуктов переработки метана: гидрирова­нием монооксида углерода или гидрокарбонилированием метанола.

В результате решения поставленных задач в работе получены следующие на­учные результаты, которые **определяют ее новизну и выносятся на защиту:**

1. Открыт эффект неаддитивности каталитического действия оксидов лантана и церия, проявляющийся в возрастании их активности в ОДМ при использовании в виде смеси оксидов. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, элек­тронного парамагнитного резонанса и рентгенофазового анализа определена приро­да активных центров указанной системы.
2. На примере превращений метан-воздушных смесей экспериментально уста­новлена зависимость каталитического действия промотированных лантаном кобаль- титов- ферритов стронция от подвижности ионов кислорода кристаллической ре­шетки. Обнаружено, что максимальной селективностью по продуктам димеризации обладает материал с промежуточным значением подвижности кислорода.
3. Установлено, что при введении ионов цинка и хрома, оказывающих синерги­ческое промотирующее действие на высококремнеземные цеолитные катализаторы ароматизации пропан-бутановой фракции, происходит формирование новых брсн- стедовских и льюисовских кислотных центров.
4. Найдены эффективные высококремнеземные цеолитные катализаторы и с их применением усовершенствованы синтезы 1,2,4,5- тетрамегилбензола (дурола), изо- пропилбензола (кумола), изомеров диалкилдифенила и диалкилнафталина - полу­продуктов производства ценных полимерных материалов.
5. Выявлена высокая активность и селективность в реакции гидрокарбонилиро- вания метанола катализаторов, получаемых окислительным растворением кобальта в присутствии апротонных диполярных растворителей.

**Практическая значимость** полученных результатов обусловлена тем, что:

1. Разработаны новые катализаторы получения этилена окислительной димери- зацией метана, в ходе укрупненных испытаний показавшие стабильность при прове­дении реакции в автотермическом режиме (без подвода тепла извне).
2. Повышена производительность процесса ароматизации алканов С3-С4 за счет аддитивного действия цинкового и хромового промоторов высококремнеземных це­олитных катализаторов данной реакции при малом времени контакта сырья и ката­лизатора.
3. Разработан селективный катализатор и проведена опытная отработка процесса получения 1,2,4,5- тетраметилбензола (дурола) на установке Новокуйбышевского опытного завода ВНИИОС; катализатор проработал в течение 6 месяцев с пробегом между регенерациями 280—320 ч. Полученный дурол высокой чистоты окислен до пиромеллитовой кислоты в НИПИМ (г. Тула).
4. Предложены эффективные способы синтеза изопропилбензола и 4,4’- диизо- пропилдифенила каталитическим алкилированием бензола или дифенила пропиле­ном. Полученный 4,4’-диизопропилдифенил окислен до 4,4’- дифенилдикарбоновой кислоты в НИПИМ (г. Тула).

Таким образом, результаты диссертационной работы позволяют решить круп­ную научную проблему нефтехимии - вовлечение огромных ресурсов газового угле­водородного сырья в нефтехимический синтез.

Работа выполнена в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина и ОАО «ВНИИОС». Тематика исследований соответствует планам НИР Университета и ВНИИОС, перечню приоритетных направлений науки и техни­ки от 21.07.1996 г. № 2727п-П8 раздел «Развитие фундаментальных основ катализа и создание высокоэффективных и селективных гетерогенных, гомогенных и фермен­тативных катализаторов и каталитических систем», перечню критических техноло­гий федерального уровня от 21.07.1996 г. № 2728п-П8, раздел «Технологии углуб­ленной переработки нефти, газа и конденсата», научно-технической программе “На­учные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техни­ки” (приказ Минобразования России от 15.08.2000 № 2443), ГНТП Минобразования РФ «Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов», рес­публиканской НТП «Наукоемкие химические технологии», перечню приоритетных

снижение техногенной нагрузки на окружающую среду. В рамках одной работы не­возможно охватить все возможные направления каталитической переработки алка­нов С]- С4. Поэтому настоящее исследование ориентировано, в первую очередь, на совершенствование тех процессов нефтехимического синтеза из алканов Сг С4, ко­торые отличаются минимумом промежуточных технологических стадий. В число та­ких процессов входят окислительная димеризация метана (ОДМ) и ароматизация легких алканов - перспективные пути к этилену, ароматическим и алкилароматиче- ским углеводородам. В дополнение к указанным путям прямой переработки алканов С]- С4, автору представлялось целесообразным совершенствование ряда синтезов ал- килароматических и кислородсодержащих соединений из продуктов, производимых на базе легких алканов: аренов и олефинов, метанола и синтез-газа -.

Выбранным направлениям переработки газообразных углеводородов посвя­щено большое число исследований, выполненных как зарубежными учеными, так и выдающимися представителями научных школ России. Однако к моменту начала этой работы оставался ряд нерешенных проблем, затрудняющих продвижение в практику результатов, найденных в лаборатории. Прежде всего- это вопросы, свя­занные с разработкой эффективных и доступных катализаторов, оптимизацией усло­вий ведения процессов, повышением их селективности. Большинство известных раз­работок в данной области не решают задачу комплексного использования ресурсов газового сырья, что также затрудняет их практическую реализацию. Рациональное всестороннее использование газового сырья в промышленности основного органиче­ского синтеза возможно путем сочетания различных направлений производства неф­техимических продуктов и полупродуктов из легких алканов.

В связи с изложенным, **целью данной работы** являлась разработка и совер­шенствование процессов каталитической переработки алканов СГС4 в базовые про­дукты и полупродукты нефтехимии, развитие методов и подходов, способствующих более полному вовлечению газового сырья в нефтехимический синтез.

Достижение поставленной цели осуществлялось путем решения следующих **основных задач:**

* Синтез этилена окислительной димеризацией метана на новых эффективных и доступных катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов или пе- ровскитоподобные системы;
* Повышение эффективности синтеза ароматических углеводородов из алканов С3-С4 на промотированных цеолитных катализаторах;
* Разработка синтезов алкилпроизводных моно- и бициклических ароматиче­ских углеводородов (сырья для получения термостойких полимерных материалов, жидких кристаллов и др.) путем алкилирования ароматических углеводородов мета­нолом или пропиленом на цеолитах и цеолитоподобных катализаторах;
* Совершенствование каталитического синтеза С2- кислородсодержащих соеди­нений (этанола, ацетальдегида и др.) из продуктов переработки метана: гидрирова­нием монооксида углерода или гидрокарбонилированием метанола.

В результате решения поставленных задач в работе получены следующие на­учные результаты, которые **определяют ее новизну и выносятся на защиту:**

1. Открыт эффект неаддитивности каталитического действия оксидов лантана и церия, проявляющийся в возрастании их активности в ОДМ при использовании в виде смеси оксидов. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, элек­тронного парамагнитного резонанса и рентгенофазового анализа определена приро­да активных центров указанной системы.
2. На примере превращений метан-воздушных смесей экспериментально уста­новлена зависимость каталитического действия промотированных лантаном кобаль- титов- ферритов стронция от подвижности ионов кислорода кристаллической ре­шетки. Обнаружено, что максимальной селективностью по продуктам димеризации обладает материал с промежуточным значением подвижности кислорода.
3. Установлено, что при введении ионов цинка и хрома, оказывающих синерги­ческое промотирующее действие на высококремнеземные цеолитные катализаторы ароматизации пропан-бутановой фракции, происходит формирование новых брен- стедовских и льюисовских кислотных центров.
4. Найдены эффективные высококремнеземные цеолитные катализаторы и с их применением усовершенствованы синтезы 1,2,4,5- тетраметилбензола (дурола), изо- пропилбензола (кумола), изомеров диалкилдифенила и диалкилнафталина - полу­продуктов производства ценных полимерных материалов.
5. Выявлена высокая активность и селективность в реакции гидрокарбонилиро- вания метанола катализаторов, получаемых окислительным растворением кобальта в присутствии апротонных диполярных растворителей.

**Практическая значимость** полученных результатов обусловлена тем, что:

1. Разработаны новые катализаторы получения этилена окислительной димери- зацией метана, в ходе укрупненных испытаний показавшие стабильность при прове­дении реакции в автотермическом режиме (без подвода тепла извне).
2. Повышена производительность процесса ароматизации алканов С3-С4 за счет аддитивного действия цинкового и хромового промоторов высококремнеземных це­олитных катализаторов данной реакции при малом времени контакта сырья и ката­лизатора.
3. Разработан селективный катализатор и проведена опытная отработка процесса получения 1,2,4,5- тетраметилбензола (дурола) на установке Новокуйбышевского опытного завода ВНИИОС; катализатор проработал в течение 6 месяцев с пробегом между регенерациями 280—320 ч. Полученный дурол высокой чистоты окислен до пиромеллитовой кислоты в НИПИМ (г. Тула).
4. Предложены эффективные способы синтеза изопропилбензола и 4,4’- диизо- пропилдифенила каталитическим алкилированием бензола или дифенила пропиле­ном. Полученный 4,4’-диизопропилдифенил окислен до 4,4’- дифенилдикарбоновой кислоты в НИПИМ (г. Тула).

Работа выполнена в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина и ОАО «ВНИИОС». Тематика исследований соответствует планам НИР Университета и ВНИИОС, перечню приоритетных направлений науки и техни­ки от 21.07.1996 г. № 2727п-П8 раздел «Развитие фундаментальных основ катализа и создание высокоэффективных и селективных гетерогенных, гомогенных и фермен­тативных катализаторов и каталитических систем», перечню критических техноло­гий федерального уровня от 21.07.1996 г. № 2728п-П8, раздел «Технологии углуб­ленной переработки нефти, газа и конденсата», научно-технической программе “На­учные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техни-

научно-технических проблем ОАО "Газпром" на 2002-2006 гг. (утв. председателем правления ОАО "Газпром" (АМ-2121 от 15.04.2002 г.).

Работа поддержана: грантом № А0072 Федеральной целевой научно­технической программы интеграции высшего образования и фундаментальной науки Минобразования России и РАН; грантами №206.03.01.096 и 206.03.01.028 подпро­граммы «Топливо и энергетика» НТП “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” Минобразования РФ; грантом У Р.06.01.006 на 2002- 2003 гг. НТП «Университеты России», раздел 6 «Фундамен­тальные исследования новых материалов и процессов в веществе»; Государственным контрактом №10002-251/П-26/117-129/290404-143 по программе № 26 фундамен­тальных исследований Президиума РАН «Водородная энергетика»; грантами РФФИ 98-03-32134, 01-03-32508; грантами Международного научного фонда; договорами с ОАО "Газпром" №№ 322-4/96, 520-99.8, 520-00.10, 0545-01.7, 0501-02-2.2; договора­ми с ф. «Хальдор Топсё» (Дания), предприятиями и организациями нефтехимиче­ской отрасли.

В 1 главе диссертации дан краткий обзор различных подходов к химической переработке легких алканов. Главы 2-4 раскрывают содержание выполненных ис­следований и включают краткий литературный обзор по каждому выбранному на­правлению, описание методик экспериментов, полученные результаты и их обсуж­дение. В главе 2 рассмотрена реакция окислительной димеризации метана. Глава 3 посвящена получению ароматических углеводородов из легких алканов и продуктов их переработки. Глава 4 - синтезу кислородсодержащих соединений на базе продук­тов химической переработки метана (оксида углерода, водорода и метанола).

Основные результаты диссертации изложены в 61 публикации - статьях в оте­чественных и зарубежных журналах, монографии, сборниках научных трудов, тези­сах всесоюзных, российских и международных конференций, симпозиумов, семина­ров и совещаний, 1 патенте РФ и 4 авторских свидетельствах СССР.

выводы

1. С целью разработки и усовершенствования процессов синтеза базовых нефте­химических продуктов и полупродуктов: этилена, ароматических углеводородов, С2- кислородсодержащих соединений, изучены каталитические превращения алканов С *\* -С4- компонентов природного и попутного нефтяного газов, а также промышленно получаемых из этих алканов олефинов, метанола, синтез-газа.
2. Впервые показано, что при сочетании в составе катализатора окислительной димеризации метана (ОДМ) более активного оксида La и малоактивного оксида Се наблюдается синергический эффект: выход продуктов С2+возрастает до 20- 22% мол.

Нанесением 1% смеси оксидов La и Се на плавленый MgO (периклаз) приго­товлен механически прочный катализатор ОДМ, эффективно функционирующий бо­лее 100 часов в автотермическом режиме (без подвода тепла извне).

1. Природа синергического действия смеси оксидов La и Се, по данным спек­

троскопии комбинационного рассеяния и рентгенофазового анализа, обусловлена формированием твердого раствора оксидов с повышенной концентрацией кислород­ных вакансий, инициирующих процесс димеризации. По данным ЭПР- спектроско­пии, активация оксида La введением оксида Се приводит к появлению ЭПР- сигнала

Л і

хемосорбированного кислорода, отнесенного к La -02\

1. Сопоставление каталитической активности индивидуальных оксидов РЗЭ и их смесей, включая промышленные концентраты, в получении этилена и других про­дуктов (С2+) окислительной димеризацией метана (ОДМ) показало, что технически доступные и дешевые промышленные концентраты оксидов РЗЭ легкой и среднетя­желой групп, модифицированные добавкой 1-3% оксида Li, позволяют получать С2+ с выходом до 13- 15 % мол., сравнимым с показателями оксидов Eu,Sm,Yb- лучших в ряду индивидуальных оксидов РЗЭ (выход С2+ до 14,2- 17,7 при 695- 860°С и объём­ной скорости подачи смеси СН4/воздух 1,1-1,2 об. -13 л/ч- г Кт).
2. Исследование ОДМ в присутствии перовскитоподобных промотированных

кобальтитов- ферритов стронция показавшее взаимосвязь между активностью ката­лизаторов и подвижностью ионов О2" кристаллической решетки, выявило контакты (La0,6Sro>4Coo,8Feo,2Ox и SrCo0,8Fe0,2Ox промотированный Ag+ ), перспективные для

создания мембранных реакторов с раздельной подачей метана и кислорода, в ко­торых будет ограничено глубокое окисление метана.

1. Показано, что высококремнеземные цеолитные катализаторы, промотирован-

2"Ь з+

ные катионами Zn и Сг (по 1% мае. каждого) позволяют получать ароматические углеводороды (бензол- толуол- ксилольной фракции) из смеси алканов С3- С4 с вы­ходом 52-59% при температуре 600- 610°С. Максимальная производительность по целевым продуктам достигается при времени контакта сырья с катализатором не выше 8-10 с. Установлено, что синергическое промотирующее действие ионов Zn2+ и Сг3+ сопровождается изменениями в ИК- спектральных характеристиках протонодо- норных и апротонных кислотных центров катализатора.

1. Установлено, что металлоалюмосиликаты, содержащие катионы Tb, Се, La, катализируют алкилирование метанолом (продуктом переработки метана через по­лучение синтез-газа) толуола, п- ксилола, 1,2,4- триметилбензола (псевдокумола) до тетраметилбензолов (выход 15- 30%) с преобладанием 1,2,4,5- тетраметилбензола (дурола), тогда как ароматизация метанола на этих контактах при 370°С ведет к об­разованию жидких углеводородов (выход 34- 48%), содержащих 58- 63% гексаме- тилбензола.
2. Найдено, что железосиликат (Si02/Fe203=140) структуры ZSM-5 является вы­сокоэффективным катализатором селективного синтеза дурола при алкилировании метанолом толуола, ксилолов или псевдокумола. Максимальный выход дурола- 44,6% изомерной чистоты —98% - получен при алкилировании псевдокумола при 410-415°С. Процесс получения дурола отработан на Новокуйбышевском опытном заводе ВНИИОС с получением чистого продукта, успешно испытанного в синтезе пиромеллитовой кислоты (НИПИМ, г. Тула).
3. Показано, что использование широкопористого цеолита ZSM- 12 как катали­затора алкилирование бензола, дифенила или метилнафталина пропиленом (продук­том пиролиза низших алканов) является эффективным способом синтеза изопропил- бензола, 4,4’- диизопропилдифенила и 2- метил- 6- изопропилнафталина. Методами математического моделирования определены оптимальные условия получения ука­занных соединений. Синтезированный кристаллический 4,4’- диизопропилдифенил использован для получения 4,4’- дифенилдикарбоновой кислоты (НИПИМ, г. Тула).
4. Исследование каталитических превращений продуктов переработки метана: СО, Н2, метанола в С2- кислородсодержащие соединения показало, что:
* Катализаторы 2,5%Rh/Si02, промотированные La3+, Се4+ или Re7+, гидрируют СО при Р=10,0 МПа, Т= 300- 330°С с образованием до 100 г/кг Кт в час смеси этано­ла, уксусной кислоты и ее эфиров, метанола, в том числе этанола 55- 65, суммы С2- кислородсодержащих соединений 60- 68 г/кг Кт в час. Межрегенерационный пробег составил 100- 168 ч. Сравнительно испытанный высокоселективный по этанолу ка­тализатор 5%Rho,9Feo,i/Al203 оказался в 4 раза более производителен, но стабилен не более 10 часов.
* Оптимизированные (методом математического моделирования и эксперимен­тально) каталитические системы гидрокарбонилирования метанола, содержащие растворенные в н- спиртах С6 и С8 ацетат Со, PPh3, СН31 и [Ru2+(PPh3)3]Cl2, позволяют при Р < 20 МПа и Т 220°С синтезировать из СО, Н2 и метанола этанол (выход до 66% мольн.) и диметилацеталь ацетальдегида (выход до 16% мольн.).

Комплексные соединения, полученные окислительным растворением кобальта в присутствии апротонных диполярных растворителей являются эффективными ка­тализаторами гидрокарбонилирования метанола: комплекс Со с диметилформами- дом в 2- 2,5 раза более производителен по этанолу (в расчете на г- атом Со), чем ко­бальт- йод - фосфиновые системы.