**Белоусова Ольга Юрьевна. Разработка и исследование технологии ароматизации низкомолекулярных углеводородов на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах : Дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 : Уфа, 2004 106 c. РГБ ОД, 61:04-5/2951**

**Министерство образования Российской Федерации**

**УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ**

**УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**БЕЛОУСОВА ОЛЬГА ЮРЬЕВНА**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АРОМАТИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Специальность**

**05.17.07. - Химия и технология топлив и специальных продуктов**



**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата технических наук**

**Уфа - 2004**

**Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Ахметов А.Ф.**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**с.**

**ВВЕДЕНИЕ** 4

**ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

**АРОМАТИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ СЕМЕЙСТВА ПЕНТАСИЛА** 6

1. **Структура и активные центры пентасилов** 6
2. **Ароматизация низкомолекулярных углеводородов на цеолитных ка­тализаторах типа пентасила** 8
3. **Применение катализаторов на основе пентасилов в технологиче­ских процессах 13**
4. **Математическое моделирование как метод разработки химических технологий 23**
5. **Методические особенности моделирования нестационарных про­цессов 26**
6. **Постановка задач и этапы их решения 28**

**ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 31 '**

1. **Используемые реактивы и каталитические композиции 31**
2. **Реактивы 31**
3. **Методика приготовления цеолита ЦВМ 31**
4. **Методика приготовления композиций ЦВМ/у-AI**2**O**3 **32**
5. **Методика введения промотора, в цеолит НЦВМ и в композиции НЦВМ/ у -А1**2**0**3 **33**
6. **Методы проведения экспериментов 34**
7. **.Методика исследования каталитических свойств 34**
8. **Метод анализа продуктов реакции 36**
9. **Анализ состава сырья и газопродуктов 36**
10. **Анализ содержания водорода в газопродукте 37**
11. **Анализ состава жидких продуктов (катализата) 37 ГЛАВА 3. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С**2**-С4, Н-ГЕКСАНА**

**И ЦИКЛОГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦВМ 42**

* 1. **Превращение олефинов С2-С4**

**3** 2**. Превращение парафинов С**2 **- С**4

1. **Преврщение н-гексана и циклогексана**

**ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ АРОМАТИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ С**2**-С**4 **В ПРИСУТСТВИИ ПЕНТАСИЛСОДЕРЖАЩИХ КАТА­ЛИЗАТОРОВ**

1. **Кинетические закономерности процесса ароматизации углеводоро­дов С2-С4 на модифицированном пентасилсодержащем катализаторе**
2. **Изучение кинетических закономерностей протекания процесса ароматизации низкомолекулярных углеводородов на модифицирован­ном цеолитном катализаторе**
3. **Кинетика ароматизации углеводородов С**2**-С**4
4. **Математическое моделирование сменно-циклического процесса ароматизации углеводородов С2-С4**
5. **Моделирование стадии ароматизации низкомолекулярных угле­водородов С2-С4**
6. **Моделирование стадии регенерации катализатора ароматизации низкомолекулярных углеводородов С2-С4**
7. **Физико-химическое представление о механизме окисления кок­совых отложений**
8. **Модели выжига кокса в неподвижном слое катализатора**
9. **Моделирование процесса в слое катализатора**
10. **Оптимизация процесса с ограничениями на фазовые переменные**
11. **Алгоритм решения задач оптимизации с ограничениями на фазо­вые переменные**
12. **Ароматизация легких углеводородов в сплошном слое катализа­тора**

**ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

**ВВЕДЕНИЕ**

**При существующих ныне технологиях переработки углеводородного сы­рья возникает избыток отходящих газов нефтеперерабатывающих и нефтехи­мических производств, которые используются лишь в качестве технологиче­ского топлива или сжигаются на факелах, что приводит к потере потенциально важного нефтехимического сырья и загрязнению окружающей среды. Возник­шая ситуация стимулирует разработку новых эффективных процессов перера­ботки газообразного сырья.**

**Проводимыми в данном направлении исследованиями было установлено, что в присутствии нового класса гетерогенных катализаторов - модифициро­ванных сверхвысококремнеземных цеолитов типа пентасил - легкие углеводо­роды можно превращать в смесь ароматических Сб-Сю. Зарубежными фирмами предлагается несколько каталитических процессов переработки газообразного сырья: "Cyclar", MOGD, "Z-форминг". В нашей стране подобными исследова­ниями занимались коллективы ИОХ АН РФ, ВНИИНП, ВНИИНефтехим, ГрозНИИ и другие. Однако, широкой промышленной реализации этот процесс так и не получил. Основной причиной, тормозящей внедрение процесса арома­тизации низкомолекулярных углеводородов, является отсутствие активных, се­лективных, стабильных и относительно дешевых каталитических систем.**

**Синтез перспективных образцов катализаторов, отвечающих перечислен­ным выше требованиям, позволит разработать технологию ароматизации, вне­дрение которой в производство моторных топлив решает ряд задач:**

* **ресурсосбережения - в условиях нарастающего дефицита нефти;**
* **экологические проблемы в местах добычи и переработки нефти и газа;**
* **удовлетворения потребностей труднодоступных районов страны в мо­торных топливах за счет строительства малотоннажных установок данного про­цесса.**

**Работа состоит из четырех глав. В первой главе рассматриваются воз­можности использования цеолитов семейства пентасила для процесса аромати­зации низкомолекулярных углеводородов, а также современные представления о природе активных центров цеолитов данного типа.**

**Во второй главе описаны объекты и методы исследования: используемые реактивы и каталитические композиции; рассмотрены методики приготовления цеолита ЦВМ и композиций ЦВМ/у-AI**2**O**3**, введения промотора в цеолит и в композиции, а также методы проведения экспериментов по определению аро­матизирующей способности приготовленных катализаторов и анализа газообразных и жидких продуктов реакции ароматизации.**

**В третьей главе рассмотрены превращения низкомолекулярных углево­дородов С**2**-С**4 **и н-гексана на непромотированных и промотированных катиоа- ми цинка пентасилсодержащих катализаторах. Показано, что механизм пре­вращения на пентасилсодержащих катализаторах не зависит от типа углеводо­рода, а одинаков как для низкомолекулярных углеводородов С2-С4, так и для н- гексана.**

**В четвертой главе приведены результаты исследований кинетических за­кономерностей ароматизации углеводородов С2-С4 на цинксодержащем катали­заторе типа ЦСК-**5**, а также результаты математического моделирования смен­но-циклического процесса ароматизации углеводородов С2-С4. На основании этого предложена технология ароматизации низкомолекулярных углеводородов на пентасилсодержащем катализаторе и выбран оптимальный режим, позво­ляющий реализовать процесс ароматизации в двух аппаратах, в одном из кото­рых проводится сам процесс ароматизации, а в другом - регенерация закоксо- ванного катализатора. Режим проведения процесса выбран таким образом, что продолжительность стадии реакции равна времени регенерации катализатора и составляет 16 часов за счет послойного выжига кокса.**

**Целью настоящей диссертационной работы является изучение механизма превращения низкомолекулярных углеводородов на пентасилсодержащих ката­лизаторах; исследование кинетики процесса ароматизации и разработка техно­логии ароматизации низкомолекулярных углеводородов на пентасилсодержа­щем катализаторе.**

1. **Показана ароматизирующая способность синтезированных образцов цеолит­содержащих катализаторов в превращении низкомолекулярных углеводородов и н-гексана: максимально селективно ароматизируются этилен и пропилен, для которых селективность по ароматическим углеводородам равна примерно 70% мае., для парафиновых углеводородов - на 20-25% ниже.**
2. **Состав продуктов превращения как низкомолекулярных углеводородов, так н-гексана и циклогексана на цеолитсодержащих катализаторах указывает на то, что образование ароматических углеводородов является многостадийным про­цессом, включающим следующие реакции:**
* **первичный крекинг и гидрирование - дегидрирование парафинов;**
* **олигомеризация полученных в результате крекинга олефинов С**2**-С**4**;**
* **дегидроциклизация образующихся олефинов.**
1. **Кинетические закономерности процесса ароматизации углеводородов С**2**-С**4 **были описаны в рамках одной модели: на примере ароматизации изобутана. Численные значения кинетических констант были найдены при решении об­ратной задачи. Предложена кинетическая модель ароматизации изобутана с найденными значениями кинетических параметров, позволяющая описать экс­периментальные данные со средней погрешностью не выше** 10**%.**

 **На основании математического моделирования сменно-циклического про­цесса ароматизации углеводородов С**2**-С**4 **предложена технология ароматизации низкомолекулярных углеводородов на пентасилсодержащем катализаторе и выбран оптимальный режим (Т=550°С, Р=0,1Мпа, W= 300 ч'1), позволяющий реализовать процесс ароматизации в двух аппаратах, в одном из которых про­водится сам процесс ароматизации, а в другом - регенерация закоксованного катализатора. Продолжительность стадии реакции равна суммарному времени регенерации катализатора за счет послойного выжига кокса.**