**Савицкий, Сергей Юрьевич. Закономерности процесса ароматизации низших алканов на модифицированном Ga-Sc цеолитном катализаторе : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Савицкий Сергей Юрьевич; [Место защиты: Кубан. гос. технол. ун-т].- Краснодар, 2012.- 115 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/501**

Савицкий Сергей Юрьевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ Ga-Sc ЦЕОЛИТНОМ

КАТАЛИЗАТОРЕ

Специальность: 02.00.04 - «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель д.т.н., профессор Т.Н. Боковикова

Краснодар 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

[ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ 4](#bookmark1)

ВВЕДЕНИЕ 5

[ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР 7](#bookmark2)

1. [Общие сведения о попутном нефтяном газе 7](#bookmark3)
2. Качественные о количественные характеристики попутного

нефтяного газа 7

* 1. Процессы переработки алканов в ароматические углеводороды 11
     1. [Свойства цеолитов и катализаторов на их основе 12](#bookmark5)
        1. [Промотрование цеолитных катализаторов 18](#bookmark7)

1. [Галлий промотированные цеолиты 22](#bookmark8)
   * 1. [Механизм каталитического превращения попутного нефтяного газа на цеолитах 27](#bookmark9)
        1. [Химизм процесса получения ароматических углеводородов из низших алканов СЗ-С4 на цеолитсодержащих катализаторах 28](#bookmark10)
2. Химизм процесса получения высших углеводородов из метана

(природного газа) на цеолит содержащих катализаторах 35

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 42

1. Экспериментальное исследование катализаторов процесса ароматизации низших алканов 42
2. Методика приготовления катализаторов 42
3. [Методика проведения экспериментов 43](#bookmark20)
   1. Физико-химические исследования цеолитных катализаторов 46
      1. Рентгеноспектральный анализ 46
      2. Термодесорбия газов 46
4. [Термопрограммированная десорбция аммиака 47](#bookmark21)
5. [Адсобционный метод 48](#bookmark22)

з

* 1. [Оценка точности эксперимента 49](#bookmark23)

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРОМАТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ 50

1. Исследование каталитической активности исходного НЦВМ цеолита. 50
2. [Выбор промотирующего агента 53](#bookmark24)
3. Исследование влияния скорости подачи сырья и давления на

каталитическую активность цеолитного катализатора 59

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОМОТИРОВАННОГО НЦВМ

ЦЕОЛИТА 71

ВЫВОДЫ 77

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 79](#bookmark26)

ПРИЛОЖЕНИЕ №1. ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ ПОПУТНОГО

НЕФТЯНОГО ГАЗА К ПЕРЕРАБОТКЕ 94

ПРИЛОЖЕНИЕ №2. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ

ПЕРЕРАБОТКИ ПНГ 104

ПРИЛОЖЕНИЕ №3. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА 107

ПРИЛОЖЕНЕИ №4. АКТ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ 115

**Основные обозначения**

ПНГ - попутный нефтяной газ

ШФЛУ - широкая фракция легких углеводородов

ВКЦ - высококремнеземный цеолит

ВТ - вихревая труба

НТС - низкотемпературной сепарации

ТВТ - трехпоточная вихревая труба

УПГ - установке подготовке газ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. С учетом все возрастающей роли в экономике индустриально развитых стран процессов глубокой переработки нефтяного сырья, в том числе попутного нефтяного газа (ПНГ), особенно актуальной становится разработка катализаторов процесса ароматизации низших алканов. Осуществить химическое превращение метана, являющегося основным компонентом ПНГ, в жидкие органические соединения в одну стадию практически невозможно без применения высокоактивных катализаторов. Несмотря на достаточное количество работ, посвященных получению катализаторов ароматизации низкомолекулярных алканов, в литературе отсутствуют систематические исследования влияния природы промотора на физико-химические свойства катализатора, не достаточно внимания уделено, изучению зависимости каталитических свойств от, кислотных характеристик, силы активных центров, их соотношения и устойчивости к коксообразованию.

Как показали работы предыдущих исследователей (Миначев Х.М., ' Доро-гочинский А.З., Guisnet М., Ола Г.А., Бондаренко Т.Н., Капустин М.А., Локтев А.С.) наиболее перспективными катализаторами для такого типа процессов являются цеолитные катализаторы на основе высоко кремнезёмных цеолитов типа пентасил. Однако, все разработанные катализаторы имеют общий недостаток - низкую степень конверсии метана.

В связи с выше изложенным понимание физико-химических причин каталитической активации цеолитных катализаторов является не только важной теоретической, но и практической задачей, решение которой позволит осуществлять синтез катализаторов с заданным набором свойств.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с НИР Кубанского государственного технологического университета «Научные

исследования высшей школы в области химии и химических продуктов. Разработка новых путей синтеза и исследование физико-химических свойств систем на основе оксидов и гидроксидов» (№ государственной регистрации 01200511295).

Цель работы. Исследование влияние природы промотора на физико-химические свойства цеолитного катализатора ароматизации низших алканов, изучение влияния морфологических особенностей и кислотно-основных свойств, природы и силы активных центров на каталитическую активность цеолита.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Исследовать влияние оксидов переходных металлов на каталитическую активность и селективность цеолитного катализатора.
2. Провести физико-химическое исследование структуры цеолитов модифицированных оксидами скандия и галлия и выявить влияние морфологии промотора на свойства полученных катализаторов.
3. Изучить природу и распределение активных центров в модифицированных цеолитных катализаторах.
4. Оценить влияние предварительной температурной и механической обработки на физико-химические и каталитические свойства катализаторов.
5. Установить влияние технологических параметров проведения процесса ароматизации (температуры, давления, скорости подачи реагентов) на физико-химическое поведение катализатора.

Научная новизна. Методами физико-химического анализа установлено влияние промоторов на структуру катализатора, природу и распределение активных центров в структуре цеолита. Предложены

і

научно-обоснованные подходы повышения каталитической активности и стабильности цеолитов в реакциях ароматизации низших алканов.

Практическая значимость. Полученные результаты представляют

*9*

интерес для специалистов, занимающихся изучением свойств цеолитных катализаторов. Установленные зависимости между адсорбционными, кислотными и структурными свойствами каталитических систем и их каталитической активностью, открывают широкие возможности для целенаправленного поиска и приготовления высокоэффективных катализаторов ароматизации низших алканов.

Результаты, выполненных в диссертации теоретических и экспериментальных исследований, использованы при разработке методики получения катализатора конверсии ПНГ в бензол, толуол и ксилол для установки конверсии газа на месторождении «Северные Бузачи», что обеспечило 95 % переработку ПНГ в конечные

ароматические соединения. В результате применения катализатора, полученного по разработанной методике, срок окупаемости установки сокращен с 25 до 20 лет.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано совместное промотирование цеолита НЦВМ оксидами скандия и галлия. Изучена активность модифицированного цеолита в процессе ароматизации низших алканов. Показано, что модифицированные цеолиты катализируют конверсию метана до бензола, толуола и ксилола при температуре реакции 600 °С и скорости подачи газа 700 - 1200 мл/г кат. в час, избыточном давлении в интервале от 10 до 20 атм.
2. Методом электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследована структура катализаторов. Показано, что прямое промотирование цеолита пропиткой не приводит к структурным изменениям в морфологическом строении цеолита. А изменение каталитической активности цеолитного катализатора происходит вследствие прямого взаимодействия галлия и скандия с кислотными центрами катализатора.
3. Методами термодесорбции аммиака и термического анализа определены сила и концентрация кислотных центров полученного катализатора. Установлено, что повышенная активность промотированного цеолитного катализатора связана с формированием сильных апротонных кислотных центров, обуславливающих увеличение скорости протекания лимитирующей стадии процесса - дегидрирования низших насыщенных углеводородов.
4. Выявлено, что катализаторы, обладающие наиболее сильными кислотными центрами, характеризуются большей адсорбционной емкостью. Установлено, что оптимальным является соотношение сильных и слабых активных центров равное 1:1.
5. Установлено, что механическая и температурная обработка модифицированного цеолита приводит к увеличению его каталитической активности: выходы продуктов ароматизации модельной газовой смеси составляют 70 % (моль), степень конверсии метана с учетом образования метана в качестве побочного продукта в процессах ароматизации достигает

*58%* (моль).

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана и запущенна в опытно-промышленную эксплуатацию установка переработки попутного нефтяного газа для месторождения «Северные Бузачи». В результате внедрения технологии срок окупаемости месторождения сокращен с 25 (требование заказчика) до 20 лет эксплуатации.