**Кубанский государственный технологический университет**

На правах рукописи

КОВАЛЕНКО Анна Николаевна

**АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ**

**НРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**НА МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ**

**Специальность 02.00.13 - Нефтехимия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор Ю.П. Ясьян

Краснодар - 2006

2

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4

1 Литературный обзор ....5

1.1 Общая характеристика и особенности состава и структуры цеолитов 5

1.2 Адсорбция нормальных парафиновых углеводородов на цеолитах

различных структурных типов 15

1.3 Каталитические превращения углеводородов бензиновых фракций на

цеолитсодержащих катализаторах 20

1.3.1 Активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов

в процессе конверсии углеводородов 20

L3.2 Основные процессы облагораживания углеводородного сырья и

тенденции их развития 25

1.4 Цель работы и задачи исследований 37

2 Экспериментальная часть 38

2.1 Описание схемы и аппаратуры лабораторной установки 38

2.2 Методика проведения эксперимента, анализа сырья и продуктов 42

2.2.1 Методика определения фракционного состава бензиновых

фракций 42

2.2.2 Методика хроматографического определения углеводородного

состава сырья и продуктов 43

2.3 Методика определения физико-химических и эксплуатационных

характеристик бензинов 45

2.3.1 Методика определения плотности бензинов 45

2.3.2 Методика определения показателя преломления жидких

углеводородов 46

2.3.3 Методика определения октановых чисел бензинов по моторному

методу .48

3

2.3.4 Методика графоаналитического способа определения октановых

чисел бензинов 49

2.4 Цеолиты, их характеристика и физико-химические методы исследования

состава и структуры 50

2.4.1 Общая характеристика исследованных адсорбентов и

катализаторов 50

2.4.2 Методика получения модифицированных форм цеолитных

контактов 51

3 Исследование адсорбции н-алканов на цеолитных адсорбентах различных

структурных типов 54

3.1 Исследование углеводородного состава и определение физико-

химических характеристик сырья 54

3.2 Влияние структуры цеолита и типа катиона на эффективность адсорбции

н-алканов из модельных смесей 59

3.3 Изучение адсорбции н-алканов из бензиновых фракций на выбранном

адсорбенте 71

4 Влияние условий регенерации адсорбента на эффективность превращения

десорбированных н-алканов на модифицированных высококремнеземных

катализаторах 76

4.1 Подбор оптимальных параметров регенерации адсорбента 78

4.2 Каталитические превращения десорбированных алканов на

металлцеолитных системах 81

5 Исследование работы комбинированного слоя цеолитсодержащих контактов

при адсорбции и катализе превращений н-алканов 96

Выводы 109

Список использованных источников 112

**4**

**Введение**

**В** современной нефтепереработке и нефтехимии адсорбция и катализ

являются основными технологическими процессами химических превращений

углеводородов. Преобладающий объем химической и нефтехимической

продукции вырабатывается при помощи проведения процесса на адсорбентах и

катализаторах.

Одно из основных преимуществ адсорбционно-каталитических процессов

перед некаталитическими заключается в их избирательности, определяющей

возможность селективной конверсии одного или нескольких компонентов

сырья и гибкость регулирования процесса в направлении селективного

образования целевого продукта. При этом необходимость в селективных

процессах постоянно возрастает в связи с неуклонной тенденцией вовлечения в

переработку сырья сложного химического состава. Избирательность действия

адсорбентов и катализаторов зависит от многих факторов, связанных с их

составом, структурой, условиями применения и т.д. Поэтому проблема

получения высокоселективных адсорбентов и катализаторов и создания на их

основе совершенных технологических процессов, например облагораживания

низкооктанового углеводородного сырья, является актуальной.

Появление нового класса гетерогенных кристаллических адсорбентов и

катализаторов полифункционального действия позволяет найти решение

поставленной проблемы. Благодаря структурным особенностям синтетических

цеолитов они нашли быстрое и широкое применение в химической технологии

переработки углеводородного сырья. Особое место среди цеолитных систем

занимают металлсодержащие контакты. За счет использования молекулярно-

ситовых и катионообменных свойств, строго упорядоченной структуры и

распределения катионов в цеолитах удается получить эффективные

адсорбционно-каталитические системы селективного превращения

углеводородного сырья.\_\_

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование адсорбции нормальных алканов на цеолитных

адсорбентах различных структурных тинов, с различной химической природой

катиона и степенью его обмена. Установлено, что при температуре адсорбции

120-130 °С эффективность извлечения н-алканов при увеличении степени

замещения Са^^ на Na^ возрастает. Найдено, что уже при 10 % степени обмена

Са на Na адсорбционная емкость цеолита NaA возрастает почти в 3 раза, а при

90 % имеет максимальное значение.

2. Показано, что деалюминирование адсорбента СаА не только повышает

поглотительную способность цеолита по н-алканам (7,5 % масс.) по сравнению

с исходным образцом (5,8 % масс), но и уменьшает коксообразование на

поверхности адсорбента. Определено, что после 10 циклов адсорбции -

регенерации емкость модифицированного адсорбента СаА снижается лишь на

10 % от исходного значения.

3. Подтверждено, что результаты исследований по адсорбции н-алканов

из бензиновой фракции на модифицированном цеолите СаА хорошо

согласуются с результатами эксперимента, проведенного на модельных смесях.

Определено, что максимальное значение величины адсорбции н-алканов из

бензиновой фракции соответствует интервалу температур 260-280°С .

4. При изучении кинетики десорбции поглощенных алканов из

модифицированного адсорбента СаА показано, что наилучшая эффективность

десорбции 90-95 % достигается при температуре 340-380 °С. Исследовано, что

при этих температурах 60 % адсорбированных алканов удаляется из цеолита

уже после первых 20 мин.

5. Впервые проведены исследования по каталитическому превращению

десорбированных из цеолита СаА нормальных алканов. Установлена

повышенная изомеризующая активность комбинированного слоя

металлцеолитных контактов при катализе десорбированных н-алканов.

**no**

Показано, что активность цеолитной композиции в реакции изомеризации

напрямую связана с наличием кислотных центров катализатора, причем

активность кислотных центров может усиливаться за счет введения

цинксодержащего промотора. Выявлено, что с увеличением содержания цинка

в катализаторе от 2 до 8 % масс, количество изоалканов в продуктах реакции

возрастает от 10 до 40 % масс.

6. Рассмотрены основные схемы и пути возможных превращений н-

алканов на комбинированном слое цеолитсодержащей композиции

CaA/ZnHUBK. Показано, что химизм превращений на металлцеолитных

системах достаточно сложный и протекает по карбоний-ионному механизму.

Причем изомеризация парафинов может осуществляться по схеме

нетрадиционного катализа через стадии дегидрирования алканов на

металлическом компоненте катализатора, изомеризации образовавшегося

олефина на кислотном компоненте катализатора и последующем гидрировании

изоолефина.

7. Изучена динамика адсорбции н-алканов на модифицированном цеолите

СаА. Определена высота работающего слоя адсорбента и соотношении

загрузки цеолитной композиции. Для реализации поного технологического

цикла по адсорбции, десорбции и катализу, для данных условий эксперимента,

высота загрузки адсорбента СаА и катализатора ZnHLIBK соответственно

равны 40 и 10 см.

8. Показана принципиальная возможность осуществления адсорбционно-

каталитического облагораживания бензиновых фракций на комбинированном

слое металлцеолитных контактах. Сочетание стадий адсорбции, десорбции и

каталитического превращения н-алканов в одном технологическом процессе

позволяет повысить октановое число риформата на 7-8 пунктов и получить

дополнительное количество (10 - 20 %) высокооктанового компонента бензина.\_\_