Маркова Екатерина Борисовна. Каталитические наносистемы для получения олефинов крекингом пропана: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.04 / Маркова Екатерина Борисовна;[Место защиты: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова"].- Москва, 2015.- 151 с.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»

На правах рукописи

МАРКОВА ЕКАТЕРИНА БОРИСОВНА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ КРЕКИНГОМ ПРОПАНА

Специальность 02.00.04 - "Физическая химия"

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н., профессор Ю.М. Серов

Москва - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

[Введение 4](#bookmark1)

[ГЛАВА 1. Литературный обзор 10](#bookmark12)

1. [Крекинг углеводородов 10](#bookmark13)
2. [Термический крекинг 10](#bookmark14)
3. Каталитический крекинг 21
4. [Катализаторы крекинга пропана 27](#bookmark29)
5. [Наноструктурные катализаторы в реакциях крекинга пропана 35](#bookmark34)
6. [Оксид алюминия для крекинга пропана 38](#bookmark35)
7. [Физико-химические свойства оксида алюминия 38](#bookmark36)
8. [Модели поверхности оксида алюминия 42](#bookmark37)
9. Текстурные характеристики 45
10. [Зависимость свойств оксида алюминия от температуры прокаливания 46](#bookmark40)
11. [Оксид алюминия как носитель каталитически активной фазы 49](#bookmark41)

[ГЛАВА 2. Синтез и физико-химические характеристики наноструктурных катализаторов на основе оксида алюминия 51](#bookmark42)

1. [Синтез и основные характеристики 51](#bookmark43)
2. [Синтез нано волоки исто го аэрогеля оксида алюминия 51](#bookmark44)
3. Характеристики химического состава и структуры нановолокнистого аэрогеля

[оксида алюминия 53](#bookmark46)

1. Синтез нановолокнистых аэрогелей на основе оксида алюминия (ТЮ2/АІ2О3,

[Si02/Al203) 56](#bookmark49)

1. Характеристики химического состава и структуры нановолокнистых аэрогелей на

основе оксида алюминия(ТЮ2/А120з, SiCVAbCb) 57

1. [Синтез высокопористого оксида титана 58](#bookmark52)
2. Определение пористости и удельной поверхности синтезированных катализаторов.... 59
3. Определение первичных адсорбционных центров нановолокнистых аэрогельных

[катализаторов 65](#bookmark56)

[ГЛАВА 3. Каталитический крекинг пропана 70](#bookmark57)

**з**

[3.1 Методика эксперимента 70](#bookmark58)

* 1. Исследования каталитической активности наповолокнистых аэрогельных

катализаторов на основе оксида алюминия 75

* 1. Влияние обработки водородом нановолокнистых аэрогельных катализаторов на основе

оксида алюминия на их физико-химические свойства 78

* 1. Каталитическая активность и селективность различных катализаторов в реакции

крекинга пропана 90

* 1. Стабильность работы новых каталитических наносистем на основе нановолокнистого

аэрогеля аксида алюминия 105

* 1. Влияние адсорбции пропана, в ходе реакции крекинга, на структуру нановолокнистых

аэрогельных катализаторов 109

Выводы 114

[Благодарности 116](#bookmark63)

Список литературы 117

Приложение 130

[Приложение 1 (рисунки) 130](#bookmark64)

Приложение 2 (таблицы) 134

Приложение 3 (использованное оборудование) 148

Приложение 4 (применяемый метод) 150

**Введение**

В настоящее время в России такое драгоценное сырье как попутный нефтяной газ (ИНГ) в значительной мере просто сжигается, при этом теряются сотни миллиардов рублей в год и наносятся урон окружающей среде.

Специфика попутного нефтяного газа (ПНГ) состоит в том, что он является побочным продуктом нефтедобычи. По геологическим характеристикам различают газ газовых шапок и газ, растворенный в нефти. ПНГ представляет собой смесь газо- и парообразных углеводородных и неуглеводородных компонентов, выделяющихся из нефтяных скважин и из пластовой нефти при ее разгазированип. Основными компонентами попутных нефтяных газов являются углеводороды от метана до гексана, включая изомеры С4 - Сй, но с преобладанием фракции С3-С4. Неуглеводородные компоненты попутных нефтяных газов могут быть представлены азотом, углекислым газом, гелием, аргоном, а также сероводородом, количество которого достигает иногда нескольких процентов.

В то время как в развитых странах - США, Канаде, Норвегии доля утилизации ПНГ составляет 99 — 100 %, то в нашей стране она не превышает 60 %. І Іравительство уделяет повышенное внимание увеличению доли переработки ПНГ, считая его наиболее актуальным и приоритетным в данном направлении [1-4].

Основные направления неквалифицированного использования попутного нефтяного газа в России можно увидеть на рисунке I.

поставки на ГПЗ сжигание на



энергетика,
закачка в пласты
45**,**5**%**

*Рисунок 1 - Использование попутного нефтяного газа в России*

Несмотря на заявленные планы и предпринимаемые меры по увеличению переработки ПНГ, Россия продолжает активно наращивать объемы их сжигания. Это связано со слабо развитой инфраструктурой по переработке и транспорту попутного газа.

Проблема попутного нефтяного газа в России остается актуальной и широко обсуждаемой все последние годы. Кроме того, именно с ростом переработки ПНГ связан ожидаемый прирост производства в России легкого углеводородного сырья для последующего использования в нефтехимической промышленности. Именно это является фундаментом, на котором строятся все стратегические программы развития нефтехимии. Можно сказать, что перспективы этой отрасли во многом взаимосвязаны с успехом в области полезного использования попутного нефтяного газа. Одним из методов переработки ПНГ является крекинг.

В связи с этим, целью данной работы является создание новых высокоактивных и селективных наноструктурных катализаторов нового поколения и изучение их физико­химических свойств в реакции крекинга пропана с целью получения олефинов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

* синтезировать каталитические наносистемы на основе оксида алюминия обладающие высокой активностью и селективностью в реакции крекинга пропана, но при этом устойчивых к зауглероживанию;
* исследовать физико-химические свойства приготовленных катализаторов;
* изучить поведение разработанных каталитических наносистем в реакции крекинга пропана;
* сравнить каталитическую активность и селективность созданных нановолокнистых аэрогелей с уже имеющимися каталитическими системами;
* установить влияние процесса активации и атмосферы реакционной среды на структуру и свойства полученных катализаторов нового поколения.

**Научная новизна работы.**

* Синтезированы нановолокнистые аэрогели на основе оксида алюминия и изучены их состав, структура, физико-химические свойства;
* впервые получены нанокристаллические аэрогели на основе оксида алюминия, представляющие собой плотноупакованные биндли и изучены их состав, структура и физико­химические свойства;
* исследованы, в реакции крекинга пропана, каталитические системы на основе нановолокнистых и нанокристаллических аэрогелей из оксида алюминия, углеродных нанотрубок и активного углерода;
* определен срок эксплуатации и способность к регенерации данных каталитических систем;
* установлено влияние процесса активации и воздействие реакционной среды на каталитические системы на основе нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия.

Практическая значимость работы.

* Синтез особо чистых композитных нановолокнистых и нанокристаллических аэрогелей на основе оксида алюминия с воспроизводимыми параметрами поверхности и размером волокон, может служить основой для создания катализаторов не содержащих драгоценных металлов;
* изучение влияния атмосферы водорода и реакционной среды на каталитические системы на основе нановолокнистого оксида алюминия, является фундаментальной основой для оптимизации параметров структуры каталитических систем такого типа;
* исследование изменения физико-химических свойств катализаторов на основе нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия в реакции крекинга пропана является базисом для создания катализаторов нового поколения для переработки попутного нефтяного газа (ПНГ).

На защиту выносятся следующие положения:

1. результаты исследований состава и структуры синтезированных нановолокнистых и нанокристаллических аэрогелей;
2. результаты исследований пористой структуры аэрогелей на основе оксида алюминия методами низкотемпературной адсорбции паров азота и адсорбции паров воды при температуре 293 К;
3. результаты каталитических исследований нановолокнистых и нанокристаллических аэрогелей из оксида алюминия, углеродных нанотрубок, активного углерода в реакции крекинга пропана. Заключение об активности, селективности, устойчивости к зауглероживанию и способности к регенерации наноструктурных каталитических систем;
4. результаты исследований адсорбции пропана (методом натекания) на нановолокнистых аэрогельных материалах;
5. результаты исследования влияния процесса активации на структуру нановолокнистых аэрогелей и их каталитическую активность.

Теоретическая значимость работы. Полученные результаты исследования вносят вклад в фундаментальные исследования новых наноструктурных материалов. Впервые установлены особенности поведения аэрогельных катализаторов в различных средах.

Практическая применимость работы. В рамках выполненной работы получены новые данные, касающихся влияния условий синтеза наноструктурных катализаторов на основе оксида алюминия и оксида титана, на их каталитические свойства. Полученные результаты являются основой для составления научно-технических рекомендаций по практическому использованию катализаторов такого типа. Результаты работы используются в дальнейшем учебном процессе при подготовке студентов, магистрантов и аспирантов на факультете физико­математических и естественных наук в Российском Университете Дружбы Народов, обучающихся на кафедре физической и коллоидной химии.

Связь темы с планом научных работ. Диссертационная работа являлась частью научных исследований кафедры физической и коллоидной химии РУДН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00940).

Глава № 2 данной работы является частью проекта, входящего в календарный план на 2013-2015г ИФХЭ РАН (Раздел: «фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, абсорбционно-электрохимических и ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза функциональных адсорбентов на 2013-2015». Подраздел: «механизмы адсорбции и подвижности молекул различной химической природы в углеродных и набухающих полимерных адсорбентах, разработка основ синтеза однороднопористых адсорбентов и методы их исследования»).

Часть экспериментального исследования диссертации стала финальным проектом по популяризации науки программы «Innostar» и проектом-победителем программы У.М.Н.И.К. - 2013 и поддержана фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно­технической сфере на 2014-2015 год.

Результаты данного исследования были отмечены дипломами на научных конференциях: всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012» Санкт-Петербург, 2012; симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе 2013.

Достоверность результатов обеспечивается применением комплекса методик экспериментального исследования с использованием современного высокочувствительного оборудования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и подтверждается соответствием современным теоретическим представлениям.

Личный вклад автора заключался в постановке задач, рассматриваемых в диссертационной работе. Диссертант самостоятельно синтезировал каталитические системы. Автор лично сконструировал установки для приведения каталитических экспериментов и для исследования воздействия процесса активации на структуру катализаторов. Все эксперименты и анализ полученных результатов выполнены лично автором. Диссертант занимался подготовкой статей и тезисов для опубликования, участвовал в конференциях.

Апробация результатов исследования. Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах:

* «Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии», Москва, РУДН, (2008, 2009).
* Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе (2008, 2013, 2014).
* Всероссийская школа-конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», Москва, ИФХЭ РАН, 2009.
* Международная научная конференция «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО-2008)»,Москва, МГОУ, 2009.
* Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2012», «Менделеев-2013» Санкт-Петербург, (2012, 2013).
* Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА 2012» Омск, 2012.
* Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема нанопористые функциональные материалы. Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Синтез, исследование и применение адсорбентов» Клязьма, (2013-2015).
* II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики», Черноголовка, ИПХФ РАН 2013.
* III Всероссийская молодежная научная конференция "Химия и технология новых веществ и материалов" II Всероссийской молодежной конференции "Молодежь и наука на Севере". Сыктывкар, 2013
* Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2013» Уфа, 2013.
* I молодежная школа-конференция, Москва, РУДН, 2013.
* X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «физикохимия и технология неорганических материалов». Москва, ИМЕТ РАН. 2013.
* V Молодежная научно-техническая конференция «наукоемкие химические технологии- 2013» Москва, МИТХТ, 2013.
* VIII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия - 2013» Москва, ИФХЭ РАН, 2013.
* III Всероссийская конференциия с международным участием. «Молодежная наука в развитии регионов» Пермь, 2013.
* III международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» Томск, 2014.
* VI молодежная конференция ИОХ РАН посвященная 80-летию со дня основания. Москва, ИОХ РАН, 2014.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 29 печатных работах, в том числе в 3 научных статьях в журналах, рекомендуемых ВАК, статей в других сборниках 6 и 20 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включающего 23 таблиц и 65 рисунков. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемых источников, включающего 198 наименований.

**Выводы**

1. Разработаны новые эффективные способы синтеза ранее неизвестных высокочистых каталитических наносистем на основе нанокристаллического аэрогеля оксида алюминия для получения олефинов крекингом пропана.
2. Исследованы физико-химические свойства синтезированных нановолокнистых аэрогелых каталитических наносистем на основе оксида алюминия. Методом низкотемпературной адсорбции паров азота (77 К) показано, что данные катализаторы обладают развитой удельной поверхностью около 300 м2/г, а с помощью адсорбции паров воды при температуре 293 К было установлено, что катализаторы этого типа содержат около 0,3 ммоль/г кислотных центров. Совокупностью методов показано, что данный материал представляет собой аморфный аэрогель с переплетенными волокнами толщиной 6 нм.
3. Впервые продемонстрирована возможность использование в реакции крекинга пропана катализаторы на основе нановолокнистых аэрогелей оксида алюминия, углеродных нанотрубкок, активированных углей, оксидов алюминия, титана, кремния и их механические смеси полученные результаты сравнивались с данными для промышленных платиновых катализаторов крекинга пропана.
4. Установлено, что нановолокнистые аэрогельные композитные катализаторы превосходят по селективности в отношении олефинов промышленные платиновые катализаторами, достигая суммарную селективность по олефинам в 90%.
5. Впервые установлено влияние процесса активации водородом и атмосферы реакционной среды на структуру и свойства полученных нановолокнистых аэрогельных катализаторов. Установлено, что в процессе активации водородом и воздействием реакционной среды аморфный нановолокнистый аэрогель на основе оксида алюминия переходит в нанокристаллическую структуру из упорядоченных связок биндлий.
6. Впервые исследована каталитическая активность нанокристаллических аэрогельных катализаторов на основе оксида алюминия в реакции крекинга пропана. Показано, что каталитическая активность данных катализаторов сравнима с платиновым промышленным катализатором, а селективность в отношении олефинов превосходит существующий катализатор, в каталитической области температур 773 - 1123 К нанокристаллический аэрогельный оксид алюминия при высоком выходе этилена около 1076 мкМоль/гхс имеет селективность в отношении образования этилена до 63%, что на 20% больше чем у промышленного катализатора.
7. Установлено время работы нановолокнистых и нанокристаллических аэрогельных катализаторов без потери каталитической активности от 150 до 400 часов в зависимости от температуры работы. Установлена возможность регенерации этих катализаторов током воздуха.