

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Каталитическая конверсия пропан-бутановой смеси
на цеолитных катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 252 группы
направления 18.04.01 «Химическая технология»
Института Химии

Усовой Дарьи Вячеславовны

Научный руководитель

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение

В последнее время в России наблюдается рост потребности в продуктах для нефтехимической промышленности, включая полимеры, а также ароматические углеводороды. В мире ежегодно выпускается 60 млн. т ароматических углеводородов, из которых примерно 35 млн. т приходится на бензол. В последние годы мировые нефтяные компании удовлетворяют потребности в бензоле только на 76,5%, а в ксилолах — на 84,5%.

Наряду с этим, в нашей стране существует повышенное внимание к проблеме сжигания ПНГ. Показатели использования ПНГ стали неотъемлемой частью нефинансовой отчетности многих нефтегазодобывающих компаний.

Сжигание ПНГ приводит к ухудшению экологии, способствует парниковому эффекту, наносит вред здоровью населения, а также экономике страны - ценное химическое сырье и энергетический ресурс просто выбрасывается на ветер.

Актуальность. В настоящее время наличие крупнотоннажных процессов получения ароматических углеводородов (АрУ) - каталитического риформинга и пиролиза в значительной степени определяет состояние и экономическую эффективность нефтепереработки и нефтехимии в стране. Это связано с широким использованием аренов (прежде всего бензола) в качестве базовых продуктов в нефтехимии. В то же время нестабильность нефтяных цен отрицательно сказывается на производстве АрУ. В связи с ограниченностью сырьевых источников, исследования по разработке и внедрению новых технологий с использованием в качестве сырья более доступных пропан-бутановых фракций (ПБФ), производство которых налажено на газо- и нефтеперерабатывающих заводах, являются актуальными.

На сегодняшний день получение ароматических углеводородов путем каталитической конверсии пропан-бутановой смеси возможно только в присутствии высокоэффективных катализаторов. Актуальной проблемой

является разработка новых катализаторов, позволяющих получать высокий выход ценного нефтехимического сырья. Главным требованием к вновь разрабатываемым катализаторам является высокая активность, селективность, доступность и дешевизна

Цель работы: получение компонентов жидкого топлива превращением пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах типа ZSM-5.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые установлены закономерности превращения пропан-бутановой фракции на поверхности высококремнистых цеолитных систем ZSM-5(M=60,100) И 1,5%Zr-ZSM-5 в зависимости от температуры процесса и времени контакта. Показано, что гетерогенная система 1,5%Zr-ZSM-5 в зависимости от температуры проведения процесса и времени контакта позволяет увеличить селективность превращений низших углеводородов по реакциям крекинга и ароматизации.

Практическая значимость работы состоит в возможности применять материалы данного исследования в производстве ароматических углеводородов. Использование в качестве сырья попутного нефтяного газа улучшит экологическую и экономическую ситуацию в стране.

Магистерская работа Усовой Дарьи Вячеславовны «Каталитическая конверсия пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах» представлена на 57 страницах и состоит из двух глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы осуществлен поиск литературных данных, связанных со структурой цеолитных катализаторов, характеристикой пропан-бутановой фракции, а также применением различных каталитических систем при превращении пропан - бутановой смеси.

Приведена характеристика катализаторов типа ZSM-5. Выявлено, что модифицирование катализатора металлами является эффективным способом изменения свойств катализатора типа ZSM-5 для изменения его активности и

селективности в процессах нефтепереработки. Представлены три основных способа введения промотирующей добавки металла в цеолит: пропитка цеолитов растворами солей, механохимическое смешение и внедрение металла в каркас цеолита на стадии синтеза за счет частичного изоморфного замещения ионов алюминия в решетке на ионы вводимого в цеолит металла.

Приведена характеристика пропан-бутановой смеси, рассмотрены достоинства и недостатки. К главным достоинствам стоит отнести наличие её в больших количествах, а также невысокую стоимость. К недостаткам: продукты её сжигания ухудшают экологическую ситуацию в стране.

Согласно литературным данным, разработкой новых каталитических систем для превращения ПБС занимаются многие исследователи. Ранее уже были изучены процессы с применением каталитических систем, в основе которых лежит использование цеолитных структур с модифицирующими добавками, в качестве которых выступают металлы (Pt, Mo, Mn, Zn).

Таким образом, в первой главе выпускной квалификационной работы показано, какие существуют способы утилизации ПБФ и с помощью каких каталитических систем достигается её превращение в углеводороды ароматического ряда.

Во *второй главе* выпускной квалификационной работы приведены исследования по превращению пропан-бутановой смеси на цеолитном катализаторе типа пентансил ZSM-5 M=100. Изучено влияние модифицирующей добавки в виде циркония (Zr), на состав продуктов превращения.

Решение актуальной проблемы - производство ароматических углеводородов, связано в квалификационной работе с разработкой новых катализаторов, которые позволят получить высокооктановое топливо. В связи с этим, был приготовлен катализатор на носителе (ZSM-5 M=100). Методом пропитки (с промежуточным прокаливанием в течение 2 ч. при температуре 600°C) был нанесен цирконий из соли $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$.

Разработанный катализатор тестировался на пропанобутановой смеси в интервале температур 400 – 600°C.

Конверсия пропан-бутановой смеси

Исследование процесса превращения пропан-бутановой смеси проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора

Таблица 1 - Состав исходного сырья (пропан-бутановая фракция)

Вещество	% масс
CH ₄	0,4
C ₂ H ₆	0,4
C ₃ H ₈	32,2
i-C ₄ H ₁₀	28,5
n-C ₄ H ₁₀	38,5

В таблице 2 содержатся данные о газообразном продукте превращения ПБС на катализаторах ZSM-5(100) и 1,5%Zr-ZSM-5(100) при различных температурах.

Таблица 2 - Состав газового продукта на ZSM-5(100)

Компонент,%масс.	Катализатор			
	ZSM-5(100)		1,5%Zr-ZSM-5(100)	
	500°C	600°C	500°C	600°C
CH ₄	5,8	7,3	7,1	10,3
C ₂ H ₄	3,4	5,2	-	2,0
C ₂ H ₆	6,6	8,4	19,0	17,7
C ₃ H ₈	34,1	36,6	57,3	55,3
i-C ₄ H ₁₀	23,2	20,0	7,1	5,9
n-C ₄ H ₁₀	23,9	20,5	6,4	5,2
i-C ₅ H ₁₂	1,8	1,3	1,7	2,0
n-C ₅ H ₁₂	1,2	0,7	1,4	1,6

Установлено, что с ростом температуры увеличивается выход C₁-C₃, но уменьшается доля C₄ - C₅, что может быть связано с наиболее интенсивными реакциями крекинга.

Наличие циркония в катализаторе способствует образованию жидкого продукта, состав которого представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Состав жидкого продукта превращения ПБС в зависимости от скорости подачи сырья

Группа,% масс.	Скорость подачи сырья, мл/час	
	1340	670
Парафины	2,2	0,7
Изопарафины	19,8	7,8
Ароматика, Бензол Толуол Ксилол	60,5 7,0 29,5 15,0	64,7 8,9 32,0 13,7
Нафтенy	2,2	1,8
Олефины	0,2	0,1
Оксигенаты	0,1	0,07

Из приведенных в таблице данных видно, что модифицирование цеолитного катализатора цирконием приводит к увеличению активности, селективности каталитической системы по реакциям крекинга и ароматизации исходных веществ.

Изучение влияния времени контакта показало, что с его ростом увеличивается содержание ароматических углеводородов, в том числе и бензола с 7 до 8,9 %. При этом значительно снижается содержание изопарафинов с 19,8 до 7,8%. Содержание нафтенy и олефинов незначительное (менее 2,0-2,5%) и с увеличением времени контакта снижается. Ароматические углеводороды представлены бензол-толуол-ксилольной фракцией, содержание которых соответственно равно 8,9 %, 32%, 13,7%. На рисунке 1 представлен механизм ароматизации пропана.

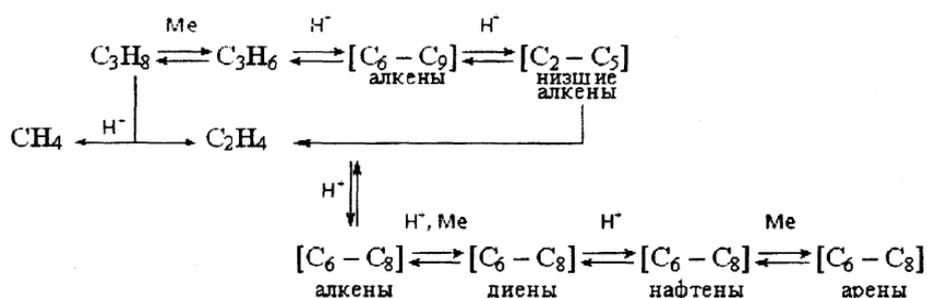


Рисунок 1 - Механизм ароматизации на примере пропана

Таблица 4 - Материальный баланс превращения ПБС при скорости подачи 670 мл/час

Сырьё	мл	грамм	%	Продукты	мл	грамм	%
ПБФ	2000,0	4,1	100	Газовый продукт CH ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ i-C ₄ H ₁₀ n-C ₄ H ₁₀ i-C ₅ H ₁₂ n-C ₅ H ₁₂	1850,0	3,0	73,2
				Жидкий продукт	1,0	0,9	21,9
Всего	2000,0	4,1	100	Потери			4,9

Таблица 5 - Материальный баланс превращения пропан-бутановой смеси при скорости подачи 1340мл/час

Сырьё	Мл	Грамм	%	Продукты	мл	грамм	%
ПБФ	2000,0	4,1	100	Газовый продукт CH ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ i-C ₄ H ₁₀ n-C ₄ H ₁₀ i-C ₅ H ₁₂ n-C ₅ H ₁₂	1600,0	2,5	61,0
				Жидкий продукт	1,0	0,8	19,5
Всего	2000,0	4,1	100	Потери			19,5

Конверсия пропан-бутановой смеси при скорости подачи 1340мл/ч и 670мл/ч, соответственно равны 80,5% и 95%.

Как известно, для цеолитов типа ZSM характерны высокие значения мольного отношения SiO₂/Al₂O₃, которые колеблются в пределах от 10 до 1000 и более. Соответственно, содержание Al₂O₃ очень мало.

С целью изучения влияния кислотной силы носителя на активность цирконийсодержащего катализатора проведены исследования на катализаторе, в основе которого лежит оксид алюминия с нанесенным на него цирконием (3% Zr). Решение обусловлено возможностью влияния

кислотных центров оксида алюминия с двукратным увеличением металла в структуре оксида, на дегидрирование и циклизацию низших алканов. Оксидные катализаторы с кислотной поверхностью катализируют многие промышленно-важные реакции (дегидратация спиртов, гидратация олефинов, крекинг, полимеризация олефинов, конденсация карбонильных соединений, этерификация и пр.). Кислотные центры на поверхности твердых оксидов могут обладать как протонной кислотностью (Бренстеда), так и апротонной кислотностью (Льюиса). Результаты опытов на катализаторе 3%Zr /Al₂O₃, изложены в таблице 6.

Таблица 6 - Состав продукта превращения ПБС на 3%Zr /Al₂O₃

Состав газового продукта при 400°С		Состав газового продукта при 500°С		Состав газового продукта при 600°С	
Вещество	% масс	Вещество	% масс	Вещество	% масс
CH ₄	0,8	CH ₄	1,0	CH ₄	2,6
C ₂ H ₆	3,5	C ₂ H ₆	2,8	C ₂ H ₆	2,1
C ₃ H ₆	33,0	C ₃ H ₆	35,9	C ₃ H ₆	37,7
i-C ₄ H ₁₀	26,3	i-C ₄ H ₁₀	25,9	i-C ₄ H ₁₀	22,0
n-C ₄ H ₁₀	35,4	n-C ₄ H ₁₀	33,1	n-C ₄ H ₁₀	32,3
C ₅ H ₁₂	0,6	C ₅ H ₁₂	0,9	C ₅ H ₁₂	1,2
H ₂	0,4	H ₂	0,4	H ₂	1,6
				C ₂ H ₄	2,1

Установлено, что в результате каталитической конверсии ПБС, на катализаторе 3%Zr /Al₂O₃ в продуктовой смеси незначительно изменилось содержание изо-бутана и н-бутана. Жидкого продукта получено не было.

Из этого следует, что двукратное увеличение металла на оксиде алюминия в структуре катализатора не приводит к образованию целевого продукта (жидкости). Активные центры оксида алюминия способствовали лишь дегидрированию пропана, на что указывает наличие в полученном газе пропилена и водорода, а повышение температуры лишь увеличивает их выход. Также данный катализатор способствовал преобразованию изо-бутана к линейному строению.

Выводы

1. Изучено превращение пропан-бутановой фракции углеводородов на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 (M=100).

2 Установлены следующие закономерности превращений углеводородов на поверхности высококремнистых катализаторов. В основе процесса лежат реакции крекинга и ароматизации (дегидроциклизации). Модифицирование катализатора цирконием по сравнению с исходным цеолитом ZSM-5 (M=100), позволило получить жидкий продукт с высоким содержанием ароматических углеводородов (до 65%) .С ростом времени контакта увеличивается конверсия превращения ПБС с 80,5 до 95%.

3 На модифицированном цирконийсодержащем катализаторе образуется преимущественно бензол-толуол-ксилольная фракция. Селективность по бензолу, толуолу и ксилолу составила 8,8%, 32%, 13,7%,соответственно.

4 Изучение влияния кислотной силы носителя на активность цирконийсодержащего катализатора показали, что Al_2O_3 способствует интенсивному дегидрированию низших алканов. Жидкий продукт превращения ПБС отсутствует.

5 По полученным данным опубликована статья:

-Кузьмина Р.И., Усова Д.В. Каталитическая конверсия пропан-бутановой фракции нефти на цеолитных катализаторах // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XII Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». -2017.-С.235-239.