

4854818

СИ

КОЗЛОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

29 СЕН 2011

Москва 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина» на кафедре Газохимии

Научный руководитель чл.-корр. РАН
доктор химических наук, профессор
Лapidус Альберт Львович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Локтев Алексей Сергеевич
кандидат технических наук
Кессель Илья Борисович

Ведущая организация: Московский государственный университет
тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова

Защита состоится «11» октября 2011 г. в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.200.04 при ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина» по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.65, корп.1, аудитория 541.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.

Автореферат разослан «9» сентября 2011 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук, профессор



Сафиева Р.З.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время наличие крупнотоннажных процессов получения ароматических углеводородов (АУ) - каталитического риформинга и пиролиза в значительной степени определяют 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 производство АУ. 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.

Цель работы. Разработка научных основ процесса производства ароматических углеводородов из фракции C_3-C_4 , создание активного и селективного катализатора ароматизации ПБФ. Разработка модифицирующих добавок, снижающих коксообразование продуктов реакции на катализаторе и выход полиядерных ароматических углеводородов. Исследование физико-химических свойств катализатора и добавок, испытание синтезированных катализаторов в лабораторных условиях. Предварительный технико-экономический расчёт процесса ароматизации ПБФ с использованием предложенных схемы и катализатора для условий ООО «Газпром добыча Оренбург».

Научная новизна. Разработаны научные основы процесса ароматизации низших алканов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.

Впервые установлено, что возможно существенное снижение выхода кокса на катализаторах ароматизации ПБФ путём введения свинца и олова в состав цеолитного катализатора, при этом в случае малых концентраций олова и свинца выход дефицитных моноядерных ароматических углеводородов повышается. На этой основе предложен катализатор ароматизации ПБФ, устойчивый к закоксовыванию с высоким выходом моноядерных ароматических углеводородов.

С применением современных физико-химических методов (ИК-фурье, термопрограммируемая десорбция аммиака) установлено изменение количества низко-, средне- и высокотемпературных каталитических центров при введении в Zn-цеолитный катализатор свинца и олова.

Практическая ценность. Полученные данные могут быть использованы на газоперерабатывающих предприятиях России для создания установок получения ароматических углеводородов из газового сырья.

Предложены модификаторы (олово и свинец) для Zn-цеолитных катализаторов ароматизации ПБФ, использование которых в процессе ароматизации газового сырья позволит существенно снизить выходы кокса и полиядерных АрУ.

Предложена схема процесса производства ароматических углеводородов для реализации на ООО «Газпром добыча Оренбург», позволяющая обеспечить производство ароматических углеводородов из ПБФ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 61-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2007» (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2007), Международной конференции «Новые технологии газовой промышленности-2007» (ОАО «Газпром», г. Москва, октябрь 2007), 62-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2008» (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2008), 63-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2009» (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2009), Международной конференции «Новые технологии газовой промышленности-2007» (ОАО «Газпром», г. Москва, октябрь 2009), 64-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2010» (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2010), Международной конференции «Попутный нефтяной газ» (Москва, Балчуг-Кемпински, март 2011), 65-й Международной научной конференции «Нефть и газ-2009» (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, апрель 2011).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в четырёх научных статьях и в материалах восьми конференций.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 138 стр. машинописного текста, содержит 51 таблиц и 36 рисунков. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 181 источник.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор научно-технической литературы, посвящённой производству ароматических углеводородов из газового сырья, недостаткам существующих технологических схем и каталитических систем. Освещены процессы ароматизации ПБФ, их аппаратурно-технологическое оформление, значения конверсии сырья, селективности образования и выхода ароматических углеводородов. Рассмотрены современные представления о механизме ароматизации низших алканов.

Во второй главе изложены методики экспериментов по ароматизации ПБФ и анализа газообразных и жидких продуктов ароматизации алканов, характеристика сырья и реагентов, приведена оценка точности эксперимента.

В третьей главе представлены результаты сравнения промышленных носителей для катализаторов ароматизации алканов. Изложены экспериментальные данные по разработке и испытанию в лабораторных условиях модифицирующих добавок, повышающих выход ароматических углеводородов и снижающих коксообразование в различных каталитических системах. Носителями являлись пентасилы H-ЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ мольн.)¹ и H-ZSM-5 (90), а также галлоалумосиликат (ГАС). Для приготовления катализаторов применяли нитрат, хлорид, сульфат и оксид цинка, а также хлориды свинца и олова; нитрат и оксид галлия. Приведены результаты исследования физико-химических свойств модифицированных и немодифицированных цеолитных катализаторов и обсуждены полученные результаты.

¹ Здесь и далее – мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

В четвертой главе приводится предложенная схема процесса получения ароматических углеводородов, позволяющая обеспечить непрерывное производство ароматических углеводородов из ПБФ.

В пятой главе приведен экономический расчёт целесообразности внедрения процесса ароматизации ПБФ для условий ООО «Газпром добыча Оренбург».

Катализаторы, методики эксперимента и физико-химических исследований

В качестве сырья использовали пропан-бутановую фракцию, вырабатываемую на ООО «Газпром добыча Оренбург» (состав, % об.: метан – 4,1, этан – 11,2, пропан – 59,9, н-бутан – 8,5, и-бутан – 16,3).

Носителями катализаторов служили пентасилы Н-ЦВМ (30, Ангарская НХК), Н-ZSM-5 (90, Union Carbide) и галлоалюмосикат ГАС (0,5% Al_2O_3 , 1,5% Ga_2O_3).

Расчёт конверсии сырья осуществляли путём отнесения количества углерода, прореагировавшего в результате реакции, к количеству углерода, поступившего в реактор в виде углеводородов C_3 - C_4 . Расчёт селективности образования жидких продуктов осуществляли путём отношения количества полученных ароматических углеводородов к количеству ArU , которые могли образоваться при полном реагировании углеводородов C_3 - C_4 , поступивших в реактор, в реакции ароматизации. Для расчёта выхода данного углеводорода показатели конверсии и селективности перемножались.

Сырьё и газообразные продукты ароматизации анализировали методом газовой хроматографии согласно ГОСТ 14920 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава». Состав газа определяли на газовом хроматографе Кристалл 2000 с двумя колонками и детекторами по теплопроводности. Разделение углеводородов C_1 - C_5 и воздуха проводили на колонке длиной 3 м внутренним диаметром 3 мм, заполненной окисью алюминия с вазелиновым маслом. Анализ проводили при программируемой температуре (начальная темпе-

ратура 37 °С, через 1 мин 30 сек (после выхода пиков воздуха и метана) скорость нагрева составляла 15 °С, конечная температура 100 °С). Определение водорода проводили на колонке длиной 1 м внутренним диаметром 3 мм, заполненной цеолитом 13X. Анализ проводили при постоянной температуре 35 °С. Жидкие продукты ароматизации анализировали методом газовой хроматографии по ASTM Д 5134-98 (2003) «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии» на колонке с неполярной фазой UV-101. Регулярно для уточнения состава поликонденсированных АрУВ проводился анализ согласно ГОСТ Р ЕН 12916-2008 «Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции». Анализ проводили на колонке длиной 25 см внутренним диаметром 4,6 мм, заполненной кремниевой фазой с аминогруппой (Luna NH₂), при использовании гептана в качестве подвижной фазы.

Исследования свойств катализаторов проводили с помощью современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии на ИК-фурье спектрометре «Симекс ФТ-801» и термопрограммированной десорбции аммиака (после нагревания образца в токе гелия при 500 °С и адсорбции аммиака до насыщения при комнатной температуре, температуру реактора поднимали со скоростью 20 °С /мин до 600 °С).

Влияние концентрации Zn в катализаторе Zn-НЦВМ на процесс ароматизации ПБФ

На декатионированных пентасилах (содержание Na⁺ менее 0,1% мас.) образование ароматических углеводородов из ПБФ происходит при температурах выше 500°С с невысоким выходом и низкой селективностью. Для повышения конверсии и селективности катализаторов ароматизации в пентасил вносят различные модификаторы, среди которых по литературным данным наиболее рас-

пространены цинк, галлий и платина. Сведений о других элементах мало, либо они противоречивы.

Первоначально исследование зависимости конверсии ПБФ, селективности и выхода АрУВ от концентрации цинка проводили в присутствии катализаторов на основе пентасила H-ZSM-5(90), приготовленных методом пропитки и содержащих 2, 5 и 7 % масс. Zn. Для сопоставления каталитических свойств пентасила H-ZSM-5(90) с различным содержанием цинка на рис.1 приведены показатели активности при температуре 550°C и объёмной скорости 550 ч⁻¹ (по газообразному сырью).

При 550 °С на исходной декаатионированной форме цеолита реакция протекает с низкой конверсией и выходом. Введение 2% масс. цинка в цеолит приводит к заметному увеличению показателей процесса: конверсии (K) = 53,5%, селективности (С) = 67,9%, выхода АрУВ (В) = 36,3%. При увеличении содержания цинка до 5% масс. показатели процесса улучшаются (при увеличении конверсии и селективности выход АрУВ составляет 37,0%). Дальнейшее увеличение содержание цинка до 7,0% масс. уменьшает выход АрУВ, поэтому в дальнейшем было решено отказаться от содержания цинка в цеолите более 5,0 % масс.

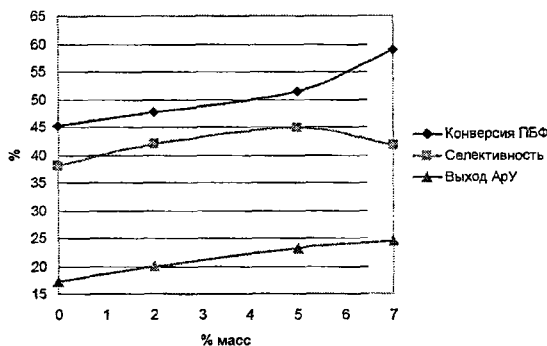


Рис. 1 Зависимость показателей ароматизации ПБФ от содержания Zn в катализаторе Zn-ZSM-5 (90) при 550°C и 550ч⁻¹

Приведённые данные дают представление о каталитической активности систем с различным содержанием цинка в ароматизации ПБФ. С минимальным метанообразованием реакция ароматизации ПБФ протекает на образце 2 % масс. Zn-ZSM-5 (90), но выход ароматических углеводородов ниже, чем на катализаторе с 5 % масс. Zn. С максимальным выходом ароматических углеводородов реакция проходит на катализаторе с 5 % масс. Zn при 600°С.

При использовании пентасила H-ЦВМ с модулем 30 опыты проводили при пропитке нитратом цинка и содержании цинка 2, 5 и 7 % масс. при объёмной скорости 550 ч⁻¹ (по газообразному сырью) и температурах 575-625°С (рис. 2).

При 575 °С на исходной декатионированной форме цеолита реакция протекает с недостаточно высокими конверсией и выходом. Введение 2% масс. цинка (из нитрата) приводит к улучшению показателей процесса: конверсия (К) = 54,5%, селективность (С) = 69,9%, выход (В) = 38,1%. При введении 5% масс. цинка К = 73,7%, С = 66,3%, В = 48,4%. Дальнейшее увеличение содержание цинка до 7,0% масс. уменьшает выход АрУВ.

При повышении температуры до 625°С конверсия ПБФ и выход АрУВ уменьшались из-за высокого метанообразования и быстрого зауглероживания катализатора. При увеличении содержания цинка в цеолите состав жидких продуктов ароматизации ПБФ почти не менялся (за исключением бензола и толуола, что связано с реакцией dealкилирования).

Характерная особенность изученных Zn-пентасильных катализаторов - значительное уменьшение содержания пропилена и бутиленов в реакционных газах (вплоть до отсутствия) при увеличении времени контакта и росте содержания Zn. Такой характер изменения селективности по непредельным углеводородам в зависимости от времени контакта свидетельствует о том, что олефины являются первичными продуктами превращения ПБФ на пентасилах. При больших объёмных скоростях подачи (малых временах контакта) олефины, об-

разующиеся на первой стадии процесса, в меньшей степени подвергаются дальнейшим превращениям.

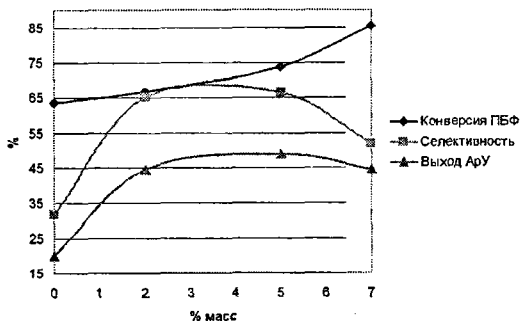


Рис. 2. Зависимость показателей ароматизации ПБФ от содержания Zn в катализаторе Zn-ЦВМ (30) при 600°C и 550ч⁻¹

Наряду с методами пропитки и смешения металл можно ввести в пентасилы путём гидротермального синтеза с образованием галлосиликатов (ГС) или галлоалюмосиликатов (ГАС). Нами изучены пентасилы, в состав которых был введён галлий, что подтверждено РФА. Известно, что ГАС – активные и селективные катализаторы ароматизации индивидуальных алканов C₂-C₅, но работ по ароматизации ПБФ на ГАС очень мало.

Опыты проводили при объёмной скорости 550ч⁻¹ в интервале температур 550-650°C. Данные об ароматизации ПБФ на ГАС приведены на рис. 3.

При 550 °С реакция протекает с недостаточно высокими конверсией и выходом. При повышении температуры до 625 °С конверсия ПБФ и выход АрУВ увеличивались, при дальнейшем повышении температуры выход АрУ не увеличивался. Катализат утяжелялся с ростом температуры. Характерная особенность изученных ГАС - значительное метанообразование. Несмотря на высокие выход и селективность, возможность практического применения катализатора на основе ГАС еще не ясна.

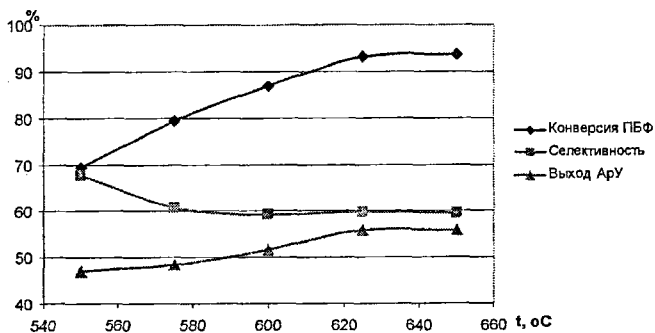


Рис. 3. Зависимость показателей ароматизации ПБФ на ГАС от температуры при объёмной скорости подачи сырья 550ч^{-1}

Следует отметить, что на всех испытанных катализаторах содержание полиядерных ароматических углеводородов в жидких продуктах реакции при температурах выше 600°C составляла не менее 15% мас., что нежелательно ввиду высокой активности нафталина и его гомологов в реакциях коксообразования на катализаторе.

Влияние природы солей цинка на процесс

Чаще всего для введения цинка в состав катализаторов используют его нитрат. Поэтому актуально сопоставление селективности ароматизации низших парафинов, выхода АрУ, состава отходящего газа и получаемых жидких продуктов, образующихся на катализаторах, приготовленных с применением нитратов и других солей цинка.

Были получены данные об изменении основных параметров ароматизации ПБФ в зависимости от природы соли, применявшейся для пропитки носителя, — нитрата, хлорида или сульфата цинка.

Для увеличения кислотности катализатора в промышленности применяется введение в его состав хлора или фтора. Поэтому мы предположили, что активность Zn -содержащего цеолита при ароматизации парафинов возрастет с

введением в цеолит галогена. В качестве способа введения галогена была выбрана пропитка цеолита хлоридом цинка вместо нитрата.

Характерные особенности полученных Zn-ZSM-5 катализаторов - появление в продуктах реакции углеводородов C_3 и пропилена, увеличение доли этана в газообразных продуктах и уменьшение содержания полиядерной ароматики в жидких продуктах. Такие изменения в продуктах превращения алканов C_3 - C_4 свидетельствует о том, что хлор влияет на процесс.

При использовании водных растворов сульфата цинка основные показатели процесса были ниже, чем при использовании его нитрата (опыты проводились при содержании цинка 5% масс. и объёмной скорости 550 ч^{-1}). Возможно при этом имело место восстановление сульфат-ионов до сероводорода и нерегулируемое осернение катализатора.

Влияние добавок Mo на активность цеолита H-ЦВМ (30) в ароматизации ПБФ

По литературным данным молибден является эффективным промотором цеолитного катализатора при ароматизации природного газа, поэтому мы исследовали активность катализатора Mo-ЦВМ в реакции ароматизации ПБФ. Однако, выход ароматических углеводородов при этом был низок (не более 32,6% при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и объёмной скорости 550 ч^{-1}).

Влияние введения Cr в катализатор Zn-H-ЦВМ (30) на процесс

Работами Миначёва Х.М. с сотрудниками ранее было установлено, что лимитирующей стадией реакции ароматизации алканов C_3 - C_4 является дегидрирование парафинов. Поэтому нами было исследовано влияние на процесс добавки хрома, как активного промотора катализаторов дегидрирования, в содержащий 5% Zn катализатор на основе пентасила H-ЦВМ (30). Для сопоставления каталитических свойств образцов была выбрана температура 600°C при объёмных скоростях подачи сырья 450 и 550 ч^{-1} .

При 550 ч^{-1} введение 0,25% хрома увеличивает конверсию ПБФ до 73,1%. По мере роста содержания хрома в катализаторе до 2,5% наблюдалось даль-

нейшее повышение активности катализатора, но выход ароматических углеводородов уменьшался. Селективность образования продуктов ароматизации по мере увеличения количества вводимого хрома уменьшалась с 64,1 до 53,2% при увеличении метанообразования с 13,3 до 20,7%.

Таким образом, применение цинк-хромовых катализаторов в этих условиях при ароматизации ПБФ по-видимому нецелесообразно.

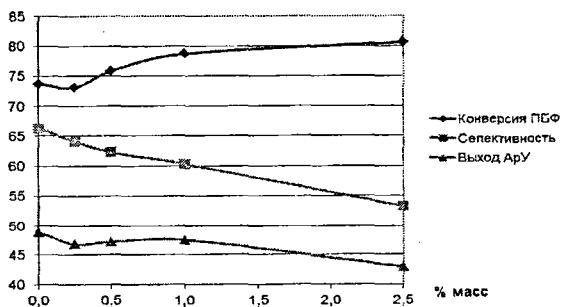


Рис. 4. Зависимость показателей ароматизации ПБФ от содержания Cr в катализаторе Zn-ЦВМ (30) при 600°C и 550ч⁻¹

Пассивация катализаторов ароматизации ПБФ

Для улучшения некоторых свойств катализаторов можно применить метод их частичной пассивации. В качестве пассивирующих агентов в нашем случае могут применяться сера и металлы, являющиеся ядом для катализатора.

Для частичного подавления активности катализаторов можно их обработать дозированными количествами серусодержащих соединений. Отметим, что применение серусодержащих соединений для частичного отравления катализаторов ароматизации затруднительно из-за коротких межрегенерационных циклов и устойчивости катализаторов к малым количествам серы. Поэтому необходим поиск других пассивирующих агентов, которые вносились бы на стадии синтеза катализатора и не удалялись в течении большого количества циклов реакция-регенерация.

В диссертации впервые проведено комплексное исследование возможности пассивации Zn-цеолитных катализаторов добавками олова и свинца с целью повышения их селективности.

Исследование пассивации ГАС проводили при добавлении олова или свинца методом пропитки в количествах 0,1; 0,25; 0,5 % масс олова и 0,1; 0,25; 0,5; 2,0 % масс свинца. Для пропитки выбрали хлориды металлов (рис. 5)

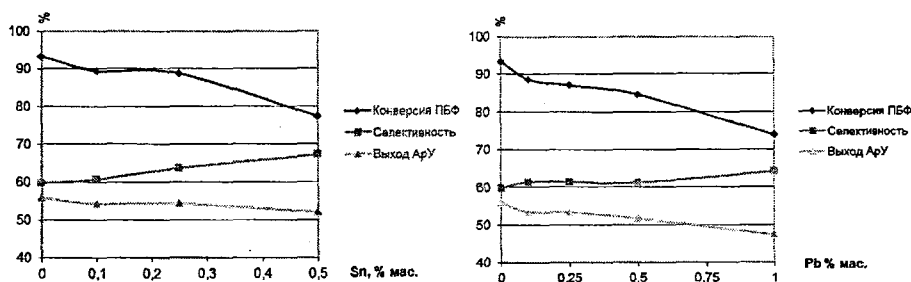


Рис. 5. Зависимость показателей ароматизации ПБФ от содержания свинца и олова в ГАС при 625°C и 550ч⁻¹

Введение свинца и олова в ГАС приводит к уменьшению конверсии алканов, увеличению селективности, уменьшению метанообразования и выхода полиядерных ароматических углеводородов. При росте концентрации олова с 0,1 до 0,5 % масс. увеличивается содержание ΣC_4 в газах с 0,9 до 1,8% об. и уменьшается содержание полиядерных АруВ в жидкости с 9,2 до 6,4 % масс.

Исследование пассивации катализатора 5% Zn H-ZSM-5(90) оловом и свинцом проводили при их введении методом пропитки в количестве 0,1; 0,25; 0,5 % масс олова и 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 % масс свинца. Основываясь на ранее полученных данных по снижению молекулярного веса жидких продуктов при введении галогенов в катализатор, для пропитки выбрали хлориды свинца и олова.

Введение олова приводит к уменьшению конверсии алканов C₃-C₄, уве-

личению селективности, уменьшению метанообразования и выхода полиядерных ароматических углеводородов. Показатели процесса улучшаются при повышении содержания олова с 0,1 до 0,25% масс. (выход 48,6%, выход полициклических АрУВ 4,4%, метанообразование 9,7%). Дальнейшее увеличение содержание олова в катализаторе до 2,0% масс. уменьшает выход АрУВ при незначительном увеличении селективности. Поэтому введение олова более по-видимому 0,25% масс. нецелесообразно (рис.6). Количественный состав продуктов ароматизации ПБФ зависит от содержания олова (содержание ΣC_4 в газах, содержание бензола и полиядерных АрУВ в жидкости).

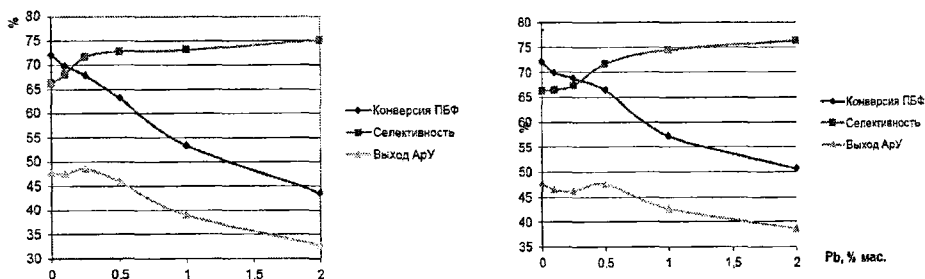


Рис. 6. Зависимость показателей ароматизации ПБФ от содержания олова и свинца в Zn-ZSM-5 (90) при 600°C и 550ч⁻¹

При введении свинца конверсия ПБФ уменьшается, при этом также наблюдается увеличение селективности, уменьшение метанообразования и выхода полиядерных ароматических углеводородов. Показатели процесса улучшаются при введении свинца от 0,1 до 0,5% масс. (выход АрУ 47,6%, выход полициклических АрУВ 3,5%, метанообразование 9,9%). Дальнейшее увеличение содержание олова в катализаторе до 2,0% масс. значительно уменьшает конверсию ПБФ при росте селективности, поэтому введение свинца более 0,5% масс по-видимому нецелесообразно. Количественный состав продуктов ароматизации ПБФ зависит от концентрации свинца (содержание ΣC_4 в газах, содержание бензола, толуола и полиядерных АрУВ в жидкости). Таким образом введение свинца и олова в катализатор целесообразно.

Для сопоставления каталитических свойств катализаторов Zn-Sn-ЦВМ (30) и Zn-Pb-ЦВМ (30) была выбрана температура 600 °С, объёмная скорость 550 ч⁻¹ (по газу). Данные об ароматизации ПБФ на Sn/Pb-Zn-ЦВМ(30) приведены на рис 7.

При изучении зависимости основных показателей процесса ароматизации ПБФ от содержания свинца и олова в катализаторе, содержащем от 0,1 до 1,0 % мас. того или другого металла, были выявлены следующие закономерности процесса. При увеличении содержания свинца или олова наблюдается уменьшение конверсии ПБФ, а также снижение метанообразования. Выход АрУВ проходит через максимум при содержании 0,25 % масс. олова и 0,5% масс. свинца.

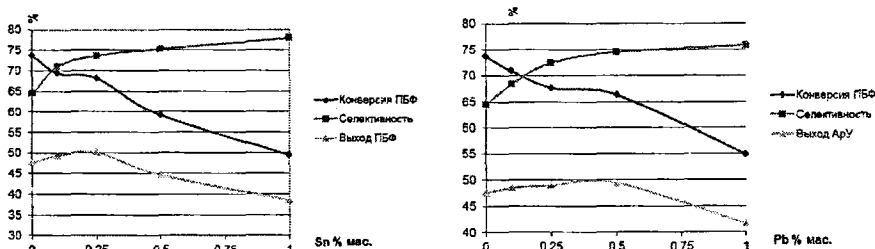


Рис. 7. Зависимость показателей ароматизации ПБФ от содержания олова и свинца в Zn- ЦВМ (30) при 600°С и 550ч⁻¹

Таким образом, применение добавок олова и свинца перспективно для катализатора 5% масс Zn-ЦВМ при ароматизации ПБФ. Более эффективно добавление олова, чем свинца; оптимальная концентрация олова составляет 0,25% мас. (выход АрУ 50,1%).

Пассивация катализаторов Zn,Cr-ЦВМ оловом и свинцом

На основании полученных данных об активности цинк-хромовых катализаторов в реакции ароматизации ПБФ изучили пассивацию наиболее активного катализатора 1% Cr 5% Zn ЦВМ оловом (концентрация 0,1-1,0% масс.).

Для сравнения каталитических свойств цеолита была выбрана температура 600 °С, объёмная скорость 550 ч⁻¹ (по газу).

Введение олова приводит к уменьшению конверсии ПБФ и выхода АрУ, увеличению селективности по АрУ, уменьшению метанообразования и выхода полиядерных ароматических углеводородов. Количественный состав продуктов ароматизации ПБФ зависит от содержания олова (содержание ΣC_4 в газах, содержание бензола и полиядерных АрУ в жидкости). В то же время выход ароматических углеводородов ниже, чем на катализаторе Sn-Zn-ЦВМ(30).

Цинк-галлиевый катализатор, пассивированный оловом

Галлий является эффективным модификатором цеолитсодержащих катализаторов с низким модулем в реакции ароматизации ПБФ. Основываясь на полученных данных о высоком выходе ароматических углеводородов на Zn,Sn-ЦВМ (30) катализаторе, было решено испытать этот катализатор с добавлением галлия. По литературным данным оптимальная концентрация галлия не превышает 2,0% мас., поэтому в экспериментах использовался катализатор 0,25%-Sn; 2,0%-Ga; 5,0%-Zn ЦВМ (30).

Для сопоставления каталитических свойств цеолита была выбрана температура 600 °С, объёмная скорость 550 ч⁻¹ (по газу). В данных условиях конверсия сырья составила 87,5% при селективности 66,3% и выходе ароматических углеводородов 58,0%. Метанообразование не превышало 15%. Состав жидких продуктов приведен в табл. 1.

Таким образом, использование цинк-галлиевого катализатора, пассивированного оловом, позволяет проводить ароматизацию ПБФ с высоким выходом ароматических углеводородов и низким содержанием полиядерных ароматических углеводородов.

Таблица 1 Состав жидких продуктов ароматизации ПБФ
 0,25%-Sn 2,0%-Ga 5,0%-Zn ЦВМ (30) при 600°C и 550 ч⁻¹

ΣC_5	C_6H_6	C_7H_9	ΣC_8H_{10}	ΣC_9H_{12}	$C_{10}H_{10}$	C_{11+}
0,5	33,2	37,9	17,1	4,7	3,5	3,1

Исследование коксообразования на катализаторах

Так как коксообразование является главной причиной малых пробогов катализаторов ароматизации ПБФ, необходимо было измерить накопление на них кокса и установить влияние добавок свинца и олова на этот показатель в течение длительного эксперимента.

Введение олова в Zn-цеолитный катализатор понижает коксообразование на 10 за 5 часов, на 14 за 10 часов и на 18 за 20 часов (% отн.).

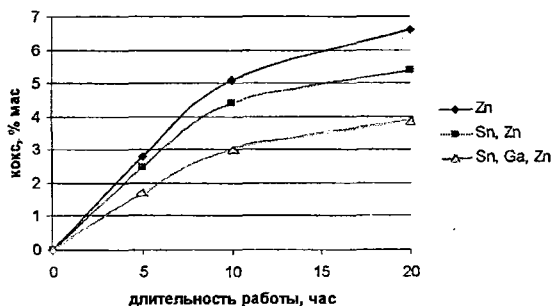


Рис. 8. Коксообразование на катализаторах 5% Zn ЦВМ (30) – (Zn), 0,25% Sn 5% Zn ЦВМ (30) – (Sn, Zn) и 0,25% Sn 2% Ga 5% Zn ЦВМ (30) – (Sn, Ga, Zn)

При введении галлия и олова в Zn-цеолитный катализатор коксообразование также уменьшается, что свидетельствует об улучшении свойств катализатора по сравнению с исходной Zn-цеолитной системой.

Физико-химические методы исследования катализаторов

Полученные нами данные позволили установить, что введение в состав Zn-цеолитных катализаторов ароматизации ПБФ свинца или олова позволяет

улучшить их характеристики при получении ароматических углеводородов, в частности увеличить конверсию и селективность в отношении образования низших гомологов бензола. Вместе с тем, механизм уменьшения выхода гомологов нафталина и коксообразования неизвестен, а литературные данные о пассивировании катализаторов ароматизации алканов C_3 - C_4 отсутствуют.

Наличие в этих катализаторах кислотных центров различного типа определяет их свойства в ряде процессов, таких, как крекинг и гидрокрекинг, изомеризация углеводородов и др. Для определения общей кислотности катализаторов, а также вклада в нее кислотных центров различной силы и их изменения при введении олова и свинца был применен метод термодесорбции аммиака.

Общая кислотность образцов, определенная по термодесорбции аммиака, колеблется в пределах 1,22-1,73 ммоль/г, и имеет тот же порядок, что и кислотность носителей-цеолитов, приводимая в литературе. Кислотность пассивированного оловом (в оптимальном количестве) ГАС примерно равна кислотностям пассивированного оловом и свинцом (в оптимальном количестве) Zn-ЦВМ (30). Разница между катализаторами, пассивированными оловом и свинцом, мала, что позволяет считать сходным механизм их действия, а именно блокирование наиболее активных центров. Различия при введении в состав Zn-цеолитного катализатора олова или свинца фиксируются только после деконволюции полученных кривых ТПД аммиака и заключается в различной избирательности в понижении кислотности средне- и высокотемпературных центров.

При рассмотрении результатов ТПД аммиака можно увидеть, что при введении олова или свинца уменьшается количество активных центров. Например, при пассивировании катализатора Zn-ZSM-5 оловом снижается доля высокотемпературных центров; при пассивировании катализатора Zn-ZSM-5 свинцом снижается доля высокотемпературных центров и уменьшается максимум пика десорбции аммиака с высокотемпературных центров, что свидетельствует об уменьшении их силы. При пассивировании катализатора Zn-ЦВМ оловом снижается доля высокотемпературных центров; при пассивировании катализатора

Zn-ZSM-5 свинцом снижается доля среднетемпературных центров и уменьшается максимум пика десорбции аммиака с высокотемпературных центров, что свидетельствует об уменьшении их силы (рис.9).

Таким образом, путём изучения ТПД аммиака показано, что механизм действия олова и свинца заключается в блокировании наиболее активных высокотемпературных центров цеолитов. Это проявляется в уменьшении коксо- и метанообразования.

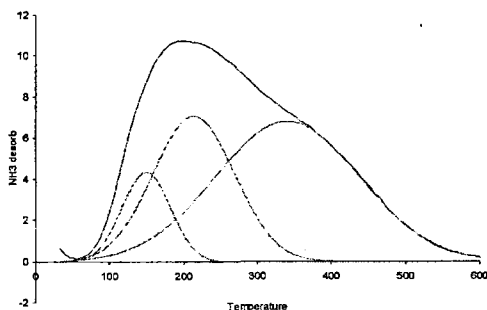


Рис 9. ТПД аммиака катализатора 5%Zn-2%Ga-0,25% Sn /НЦВМ-30 (среднетемпературные центры $T_{MAX}= 230^{\circ}C$, высокотемпературные центры $T_{MAX}= 370^{\circ}C$)

Разработка схемы процесса производства ароматических углеводородов из газового сырья

В настоящее время существуют несколько технологий производства ароматических углеводородов из ПБФ. По основным технико-экономическим показателям процессы во многом схожи. Основной отличительной особенностью процессов ароматизации является тип, количество и принцип работы реакторов и системы регенерации. Существуют схемы с движущимся слоем катализатора с непрерывной регенерацией и кипящим слоем катализатора (недосток – высокая капиталоемкость и материалоемкость), с неподвижным слоем катализатора и периодически работающими реакторами (недосток – цикличность работы). Таким образом, не разработана схема процесса, сочетающая непрерыв-

ность работы установки и капиталоемкость, характерную для схем с периодически работающими реакторами.

На основании приведенных исследований технологий получения ароматических углеводородов из ПБФ была предложена схема для непрерывной переработки газового сырья с реакторами с неподвижным слоем катализатора.

На рис. 10 представлена принципиальная технологическая схема ароматизации газового сырья. ПБФ нагревается в теплообменнике и печи, проходит последовательно три реактора ароматизации с межступенчатым подогревом между реакторами, охлаждается, сепарируется, газ выводится на сжигание в печах, а катализат с растворёнными газами подаётся в стабилизационную колонну. Особенность схемы – наличие дополнительного циркуляционного контура для регенерации катализатора.

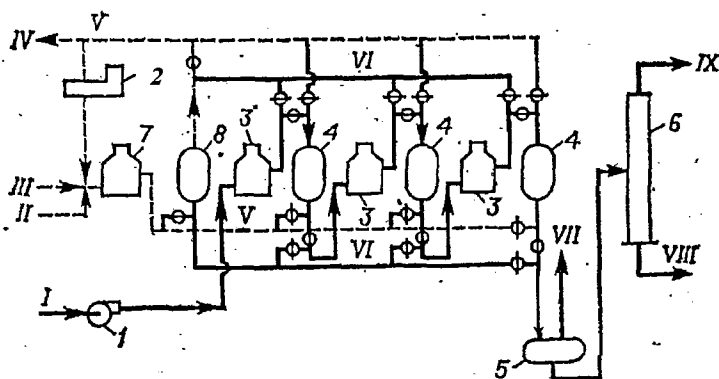


Рис. 10. Технологическая схема установки ароматизации пропан-бутановых фракций

1 - сырьевой насос; 2 - компрессор для циркуляции газов регенерации; 3 - трубчатая печь для подогрева газосырьевой смеси; 4 - реакторы; 5 - сепаратор; 6 - стабилизационная колонна; 7 - трубчатая печь для подогрева газов регенерации; 8 - реактор (на регенерации); I - сырье; II - инертный газ (азот); III - воздух; IV - избыточный газ регенерации; V - линия переключения на регенерацию; VI - линия переключения на реакцию; VII - отходящие газы; VIII — стабильный катализат; IX — пропан-пептановая фракция

Длительность цикла работы каждого реактора может достигать 10 суток. Длительность регенерации одного реактора составляет 8-20 часов.

Экономический расчёт показателей процесса ароматизации ПБФ
на модифицированном Zп-цеолите

Расчет показателей эффективности проводился в соответствии с «Внутрикорпоративными правилами оценки эффективности НИОКР», утвержденными и введенными в действие приказом ОАО «Газпром» № 70 от 16.08.2004 на основе стоимости ПБФ на ГПЗ ООО «Газпром добыча Оренбург».

Экономический эффект ожидается за счет получения коммерческого дохода от реализации ароматических углеводородов, полученных из этановой и пропан-бутановой фракций природного газа.

Результаты расчета (табл. 2) показывают, что интегрированный чистый дисконтированный доход (ЧДД) за 20 лет эксплуатации опытно-промышленной установки составит 789,83 млн. руб., ожидаемый интегрированный ЧДД с вероятностью 0,9 (Θ_n^b) - 710,85 млн. руб., индекс эффективности НИР ($ИЭ_n$) – 44,9, индекс проведения и внедрения НИР ($ИЭ_p$) – 6,0 руб./руб. затрат. Срок полезного использования инновации обусловлен сроком морального и физического устаревания оборудования установок (принимается срок эксплуатации наиболее характерный для оборудования производства ароматических углеводородов – 15 лет). Необходимо подчеркнуть, что эти экономические результаты относятся к опытно-промышленной установке и требуют уточнения для крупномасштабного промышленного процесса.

Табл. 2. Экономическая эффективность процесса ароматизации ПБФ на разрабатанном катализаторе

Показатели	Ед. изм.	Значение показателя по годам									
		2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	...	2030	2031
		-1	0	1	2	3	4	5		17	18
Затраты на НИР	млн. руб.	9,00	9,00	39,50	50,00	50,00					
Затраты на проектирование	млн. руб.	0,50	0,50								
Затраты на строительство	млн. руб.										
Другие кап. затраты	млн. руб.										
Всего инвест. вложения	млн. руб.	9,00	18,50	58,00	108,00	158,00					
Амортизация 6,66%	млн. руб.						10,52	10,52		10,52	10,52
Текущие издержки	млн. руб.						76,97	76,97		76,97	76,97
Выручка от реализации продукции	млн. руб.						1006,90	1006,90		1006,90	1006,90
Прибыль до налогообложения	млн. руб.						237,20	237,20		237,20	237,20
Налог на прибыль 24%	млн. руб.						47,44	47,44		47,44	47,44
Чистая прибыль	млн. руб.						189,76	189,76		189,76	189,76
Чистый поток денежных средств	млн. руб.	-9,00	-9,50	-39,50	-50,00	-50,00	189,76	189,76		189,76	189,76
Накопленный чистый поток денежных средств	млн. руб.	-9,00	-18,50	-58,00	-108,00	-158,00	31,76	221,52		2498,64	2688,40
Коэффициент дисконтирования 12%		1,12	1,00	0,893	0,797	0,712	0,636	0,567		0,146	0,130
Дисконтированный чистый денежный поток	млн. руб.	-10,08	-9,50	-35,27	-39,850	-35,60	120,69	107,59		27,70	24,67
Накопленный дисконтированный чистый денежный поток	млн. руб.	-10,08	-19,58	-54,85	-94,70	-130,30	-9,61	97,98		765,16	789,83
Индекс эффективности НИР	руб./руб.	44,9									
Индекс проведения и внедрения НИР	руб./руб.	6,0									
Интегральный эффект	млн. руб.	789,83									
Ожидаемый интегральный эффект (P=0,9)	млн. руб.	710,85									

Выводы:

1. Предложена принципиальная технологическая схема процесса производства ароматических углеводородов для ООО «Газпром добыча Оренбург», позволяющая обеспечить производство ароматических углеводородов из ПБФ на Zn-цеолитных катализаторах.

2. Впервые установлено, что введение свинца и олова в состав Zn-ЦВМ системы существенно снижает выход кокса, при этом в случае малых концентраций олова и свинца выход дефицитных моноядерных ароматических углеводородов повышается. Модификатор не влияет на основные закономерности процесса ароматизации ПБФ.

3. Предложен катализатор ароматизации ПБФ, характеризующийся низким коксообразованием и высоким выходом моноядерных ароматических углеводородов при температуре 550-600°C.

4. С применением физико-химических методов (ИК-фурье, термопрограммируемая десорбция аммиака) установлено изменение соотношения низко-, средне- и высокотемпературных каталитических центров при введении свинца и олова на Zn-пентасилсодержащих катализаторах.

Публикации по теме диссертации

1. Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Худяков Д.С., Козлов А.М. Химическая переработка природного газа и газоконденсата // Химия и технология топлив и масел. № 2, 2010. – с.52-56
2. Козлов А.М., Худяков Д.С., Лapidус А.Л., Дергачёв А.А. Ароматизация пропан-бутановой фракции на пентасиле, модифицированном солями цинка // Технологии нефти и газа. № 1, 2011. – с. 7-11
3. Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачёв А.А. Ароматизация смеси алканов C_3-C_4 на Zп-пентасиле, модифицированном толовом и свинцом // Известия Академии наук. Серия химическая. №3, 2011. – с. 572-573.
4. Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А., Жагфаров Ф.Г. Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле // Газохимия. №6, 2011. – с.16-18.

Подписано в печать: 08.09.2011

Заказ № 5878 Тираж - 100 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru