**АННОТАЦИЯ**

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD), доктора по профилю

по специальности 6D073900 – Нефтехимия

**ТЕМИРОВА АЙМАН МАКСАТОВНА**

**«Получение ароматических углеводородов из пропан-бутановых фракций на модифицированных высококремнеземных катализаторах»**

**Актуальность темы.** В нефтехимическую и нефтеперерабатывающую промышленность вовлекаются альтернативные источники сырья: газоконденсаты, природные и попутные нефтяные газы, отходящие нефтезаводские газы, с целью получения моторных топлив, низших олефинов, аренов и других ценных продуктов. Потенциальным сырьем для получения ценных нефтехимических продуктов является попутный нефтяной газ, относящийся по своему происхождению к природному углеводородному газу. Наряду с попутным нефтяным газом, одним из основных источников сырья для производства органических соединений в ближайшей перспективе может стать природный газ. Прямая конверсия природного газа в жидкие углеводороды ограничена, практически все реализованные в промышленном масштабе технологии превращения природного газа в химические продукты имеют высокие САРЕХ и ОРЕХ затраты за счет его предварительного превращения в синтез-газ. В связи с этим, себестоимость получаемых конечных продуктов гораздо выше, чем аналогов нефтяного происхождения.

Перспективным направлением рационального использования попутного газа является развитие газоперерабатывающих производств в местах добычи нефтяного сырья, и переработка в присутствии катализаторов с получением ароматических углеводородов. Все это обуславливает поиск и разработку более дешевых и высокоэффективных катализаторов, не содержащих благородных металлов, а также принципиально новых условий протекания реакций риформинга.

Одним из таких изысканий является разработка и применение новых способов и технических решений, касающихся каталитических систем на основе цеолитов. А повышение активности и селективности катализаторов конверсии компонентов природных газов в продукты высокой ароматичности является введение в состав катализатора металлов в качестве модификаторов и цеолитов в качестве носителей.

**Цель работы**

Разработка эффективных катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора; установление физико-химических закономерностей на основе изучения влияния пористой структуры, кислотных характеристик и каталитических свойств в процессе переработки легких алканов с получением ароматических углеводородов.

**Задачи**

1. Информационно- аналитический обзор научно- технической и патентной литературы и анализ существующих процессов ароматизации легкого нефтяного сырья и применяемых катализаторов;

2. Синтез катализаторов и модифицирование их путем введения в структуру элементов Zn, La и фосфора;

3. Физико-химическое исследование свойств, микроструктурных и текстурных характеристик катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора и установление природы активных центров и оптимального состава каталитических систем;

4. Определение концентрации и силы кислотных центров модифицированных цеолитов методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH3);

5. Исследование влияния технологических параметров на выход целевых продуктов, полученных в процессе ароматизации низших алканов на модифицированных ВКК; установление оптимальных режимов процесса; хроматографический анализ низших алканов и ароматических УВ;

6. Выявление основных закономерностей превращения низших алканов С1-С4 (пропан-бутановая и пропан-пропиленовая фракции) на модифицированных катализаторах различного состава на основе цеолитов и установление механизма формирования катионных центров в процессе ароматизации.

**Методы исследования**

В работе приведены результаты испытания образцов на лабораторной установке, в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении и варьировании температуры реакции от 400 до 600 °C. Свойства разработанных катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) -на электронном микроскопе ЭМ-125, Uуск=75кВ и на приборе FEI QuantaInspect и Tescan MIRA3 LMU (США) с помощью стандартного метода подготовки образцов, рентгенофазовый анализ (РФА), метод Брунауэр-Эммет-Теллера (БЭТ), термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД NH3); элементный анализ. ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне 500-4000 см-1. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии (ГХ) «Хроматэк-Кристалл» и «Agilent» с катарометром и пламенно-ионизационным детектором.

В ряде случаев синтезированные продукты были охарактеризованы с использованием оптического микроскопа МИН-8.

**Научная новизна и основные результаты исследования**

Впервые синтезированы серия катализаторов методом пропитки по влагоемкости и модифицированных активными компонентами, а именно, добавками элементов Zn, La и Р, 60 ZSM - 40 Al2O3, 3Zn-1La -60ZSM -36Al2O3, 3Zn-1La-3Р-60ZSM-33Al2O3, 3Zn-1La-3Р-60ZSM-10HY-23Al2O3, 3Zn-1La-3Р-60ZSM-10B(цеолит)-23Al2O3, 3Zn-1La-3Р-60ZSM-10MCM-40 -23Al2O3.

Впервые модифицированные катализаторы апробированы в каталитической конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды; установлено, что для каталитической конверсии низших алканов в ароматические углеводороды на модифицированных углеводородах наиболее оптимальными условиями являются: Т = 550 0С, объемная скорость – 300 ч-1

Комплексом физико-химических методов анализа: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, хроматография**,** методБЭТ, ТПД аммиака проведена характеризация синтезированных и модифицированных цеолитных катализаторов:

Впервые методами ПЭМ и СЭМ изучены пористо-текстурные характеристики катализаторов; показано изменение поверхности матрицы, за счет внедрения в структуру частиц цинка, лантана и фосфора, что приводит к появлению новых активных центров; установлено, что наименьшие размеры кристаллитов от природы металла-модификатора колеблются от 0,2 до 10,0—20,0 нм. На поверхности катализаторов кислотные центры сосуществуют с металлическими. Функционирование различных типов центров в каталитических системах обеспечивает полифункциональность.

Впервые методом ТПД аммиака установлено, что синтезированные и модифицированные цеолитсодержащие катализаторы Zn-ZSM-Al2O3, Zn-La-ZSM-Al2O3, Zn-La-Р-ZSM-Al2O3 обладают высокой каталитической активностью, и селективностью в процессе переработки легкого газа в ароматические УВ; наибольший выход ароматических углеводородов (40,3%) получен на катализаторе Zn-La-ZSM-Al2O3 при температуре 600ºС, при степени конверсии 98,4%.

Впервые изучены адсорбционные и пористо-текстурные свойства: адсорбционная емкость по азоту для всех исследованных катализаторов до и после различается незначительно и составляет — 0,03-0,08 см3/г. Наибольший вклад в общий объем пор вносит объем микропор у катализаторов КТГ-5 и КТГ-6, величина которого несколько больше чем у других и особенно у отработанных катализаторов. По итогам испытаний показано, что наибольшей активностью и высокой стабильностью работы обладает катализатор Zn-Lа-P-ZSM-XY-Al2O3 (КТГ-4), на основе кристаллического цеолита типа ZSM с мезопористой системой. Максимальная конверсия на катализаторе составила 81,4% при выходе ароматических углеводородов 52,6%.

Впервые на основании совокупности полученных результатов исследований предложен следующий механизм протекающих реакций: на синтезированных и модифицированных катализаторах протекает многомаршрутный процесс превращения низших алканов и реализуются реакции последовательно-параллельного характера - дегидроциклизации, изомеризации, алкилирования, дегидрирования.

**Теоретическая значимость работы**

Впервые получены катализаторы, модифицированные добавками элементов цинка, лантана и фосфора; изучены каталитические, кислотные, адсорбционные, пористо-текстурные свойства. Катализаторы показали высокую эффективность в процессе конверсии низших алканов (С3-С4). Основными преимуществами модифицированных катализаторов являются экологичность, химическая инертность, высокая химическая и термическая стабильность, селективность, возможность изменения свой­ств путем модифицирования, длительность работы, технологичность использования, а также регенерируемость, т. е. восстановление активности отжигом кокса.

**Практическая значимость исследования**

В последние годы в связи с ростом энергопотребления и высоким спросом на моторное топливо возникает потребность в увеличении переработки природных и попутных нефтяных газов, отходящих нефтезаводских газов. Перспективным направлением рационального использования попутного газа является переработка в присутствии цеолитных катализаторов с получением ароматических углеводородов.

В связи с этим полученные результаты данного исследования, направленные на изучение каталитических и кислотных свойств цеолитных катализаторов, модифицированных активными компонентами, важны как с научной точки зрения выяснения природы их активных центров, так и с практической целью повышения эффективности каталитического действия модифицированных катализаторов и усиления процесса ароматизации низших алканов.

Разработка новых модифицированных катализаторов, а также оптимальных технологических условий получения ароматических углеводородов в процессе каталитической конверсии легких газов является практическим вкладом в нефтехимию, а именно в переработку всех видов природных и попутных газов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- синтез катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана,  фосфора позволяет увеличить выход ароматических углеводородов при переработке пропан-бутановых фракций до 43,6%;

- закономерности формирования активных фаз на цеолитной основе, влияние природы модифицирующих добавок, изменения микроструктурных и текстурных характеристик (размер пор, удельная поверхность), кислотных и каталитических свойств (от 21,23 до 37,00 \*10-4моль/г) при конверсии газовых смесей**;**

- определена и выбрана наиболее активная и селективная каталитическая система из исследованных катализаторов в процессе ароматизации легкого углеводородного сырья (Zn-La-P-ZSM-Al2O3);

- обоснован и предложен механизм процесса получения ароматических соединений из природных  газов на синтезированных высокремнеземных цеолитных катализаторах модифицированных цинком, лантаном и фосфором.

**Основные результаты работы**

1. Проведен синтез и исследование катализаторов на основе кремнеземных цеолитов типа ZSM-5, полученных модифицированием цеолитной матрицы активными компонентами, а именно, системой элементов Zn, La и Р, в реакциях превращения пропан-бутановой и пропан- пропиленовой фракций в ароматические углеводороды. Показано, что модифицирование цеолитной матрицы приводит к значительному повышению активности гетерогенной системы ZSM-5 и селективности превращения углеводородов в реакциях ароматизации (67,6 %);
2. Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы Zn-ZSM-Al2O3, Zn-La-ZSM-Al2O3, Zn-La-Р-ZSM-Al2O3 обладают высокой каталитической активностью, и селективностью в процессе переработки углеводородного газа в ароматические УВ; наибольший выходароматических углеводородов (40,3%) получен на катализаторе Zn-La-ZSM-Al2O3 при температуре 600ºС, при степени конверсии 98,4%.

3. Установлено, что ароматизирующая способность созданных катализаторов определяется величиной силикатного модуля в цеолите, природой и концентрацией модифицирующей добавки;

4. Исследованиями процесса ароматизации пропан-бутановой и пропан- пропиленовой фракций на катализаторах, предложен эффективный цеолитсодержащий катализатор, модифицированный цинком, лантаном и фосфором- Zn-La-P-ZSM-Al2O3, обеспечивающий оптимальный баланс между содержанием в продукте и выходом целевых ароматических углеводородов (59,1 % масс.).

5.  Выявлена зависимость конверсии и селективности образования продуктов превращения пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций на модифицированных цеолитах от технологических параметров: температуры реакции и объемной скорости подачи сырья, время работы катализаторов. Установлено, что температура является решающим фактором, определяющим глубину и направление превращения низших алканов: с повышением температуры степень превращения C1-С4возрастает из-за увеличения скорости реакций крекинга и дегидрирования;

6. Установлено, что модифицированные цеолитсодержащие катализаторы обладают полифункциональными свойствами;в состав кислотных центров могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне;состав продуктов переработки легких алканов показывает, что образование ароматическихуглеводородов происходит в одну стадию в результате протекания реакций крекинга, дегидрирования,олигомеризации, дегидроциклизации, алкилирования;

7. Совокупность результатов исследования каталитических систем на основе модифицированного кремнеземного катализатора (ZSM-5) различными экспериментальными и физико-химическими методами позволили сделать предположение о механизме реакций низших алканов С1 – С4 на границе раздела фаз «газ – твердое тело» с участием активных центров разной природы; на исследованных катализаторах протекает многомаршрутный процесс превращения низших алканов и реализуются реакции последовательно-параллельного характера: дегидроциклизации, изомеризации, алкилирования, дегидрирования.

8. Полифункциональный катализатор Zn-La-P-ZSM-Al2O3 рекомендуется к пилотным испы­таниям на нефтеперерабатывающих заводах в процессе переработки пропан-пропиленовой фракции для получения ароматических углеводородов.

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.** Работа выполнялась в соответствии с программами научных исследований КазНУ им. аль-Фараби и Института топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского в рамках Грантового финансирования фундаментальных и прикладных исследований МОН РК (2018-2021 гг) .

**Публикации**

Данные выполненного диссертационного исследования опубликованы в отечественных научных изданиях, так и в журналах дальнего зарубежья, а также представлены на международных конференциях и симпозиумах, что подтверждает высокий их научный уровень. В результате исследований по теме диссертационной работы было опубликовано в соавторстве 9 научных статей, в том числе 2 в журналах входящих в базу данных Scopus, 3 статья в журнале «Известия» НАН РК, 1 статья в журнале «Нефть и газ», входящих в перечень журналов, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и 3 доклада на международных научных конференциях и симпозиумах.

**Список публикаций:**

1. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А.А., Тенизбаева А.С. Превращение легких алканов в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.// Нефть и газ. - 2019. – №3. –С.62-72

2. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А.А., Тенизбаева А.С. Тезисы доклада на тему «Превращение газообразных углеводородов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах»//Химические технологии функциональных материалов.- Новосибирск.-2019.-С.334-337

3. Туктин Б.Т.,Темирова А.М.,Сайдилда Г.Т.,Омарова А. А. Превращение пропан-пропиленовой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитных катализаторах.//Известия НАН РК.-Серия Химии и технологии.-Алматы.-2020.-№1.-С.64-71

4. Туктин Б.Т.,Темирова А.М., Омарова А. А., Анисимов А.В. Ароматизация низкомолекулярных углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах.//Химическая технология.-Москва.-2020.№21.-С 498.

5. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А. А., Сайдилда Г.Т. Тезисы доклада на тему «Ароматизация пропан-пропиленовой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах».//Фараби әлемы.-Алматы.-2020.-С 18.

6. B. T. Tuktin, A. M. Temirova , A. A. Omarova , Zh. K. Myltykbaeva , A. V. Anisimov//Aromatization of Low-Molecular-Weight Hydrocarbons on Modified Zeolite Catalysts// Theoretical Foundations of Chemical Engineering-V.55-N.5-P.1016-1021

7. Туктин Б.Т., Тенизбаева А.С., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т. Переработка н-алканов и бензиновых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах// Известия НАН РК. -Серия Химии и технологии.-Алматы. -2021.- Т.449 -№5-6. -С.75-83

8. А.М.Темирова., Б.Т.Туктин, А.А.Омарова, Е.А.Аубакиров, А.В.Анисимов Превращения легких углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах// Химическая технология.-Москва

9. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т., Омарова А.А. Тезисы доклада на тему «Переработка пропан-бутановой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах»//Химические технологии функциональных материалов. - Томск-2022.