

Государственный контракт от 07 октября 2009 г. № 02.513.11.3484

на выполнение НИР по теме «Разработка эффективных наноструктурированных металл-цеолитных катализаторов конверсии природных и попутных нефтяных газов в ценные химические продукты с участием научных организаций Казахстана» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (Приоритетное направление развития науки и техники «Индустрия наносистем и материалов», мероприятие 1.3 Программы)

Шифр: «2009-03-1.3-28-12-005»

Период выполнения 07.10.2009 г.- 21.09.2010 г.

Исполнитель: Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск с участием иностранного партнера - Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, г. Алма-Ата

Цель работы Создание научно-технического задела для разработки технологии приготовления наноструктурированных металл-цеолитных катализаторов конверсии природного и попутного нефтяного газов в бензол и водород.

Повышение уровня информационного обмена, стимулирование научной и деловой активности на основе международной кооперации и интеграции инновационного научного потенциала университетов и других научно-исследовательских организаций, усиление конкурентоспособности и инвестиционной привлекательности nanoиндустрии Российской Федерации, привлечение талантливой молодежи к участию в перспективных международных научных исследованиях по приоритетному направлению «Индустрия наносистем и материалов»

1 Актуальность проекта

Метан - основной компонент природного газа - в настоящее время рассматривается как альтернативный источник получения ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза. Сегодня метан, главным образом, используется как топливо. Химическая промышленность потребляет лишь 2.5-5% добываемого газа. Более широкому использованию метана препятствует его высокая химическая и термическая устойчивость. Проблему переработки метана в органические соединения (олефины, ароматические продукты) пытаются решать преимущественно путем проведения окислительной конденсации. В последние 20 лет было разработано несколько одностадийных каталитических процессов конверсии метана. Примерами могут служить окислительная димеризация метана в этилен или этан, селективное окисление метана в метанол. Однако в присутствии кислорода об-

разующиеся углеводороды легко окисляются до углекислого газа и воды. Побочные реакции существенно снижают селективность реакции при высоких значениях конверсии метана. Поэтому пока себестоимость углеводородного сырья, полученного из метана, выше, чем аналогов нефтяного происхождения. В связи с этим весьма актуальной задачей является создание новых способов и эффективных катализаторов утилизации природного газа.

Значительное внимание привлекает новый путь селективного превращения метана непосредственно в ценные химические продукты - ароматические углеводороды без участия кислорода. Образование ароматических продуктов в отсутствие кислорода не является термодинамически выгодным процессом при температурах менее 500°C, при 700°C равновесная конверсия метана составляет 12%. При этом выход бензола и других ароматических продуктов составляет несколько процентов.

Таким образом, актуальной задачей является повышение выхода ароматических продуктов, что может быть достигнуто путем разработки более активных и селективных катализаторов для данного процесса.

Проведенные исследования дают основание предполагать, что модифицирование нанопористого цеолита H-ZSM-5 металлсодержащими наночастицами (Mo, Mo + промотор (Fe, Ni, Co)) – перспективный способ создания эффективных катализаторов одностадийной конверсии легких углеводородов в бензол и водород. Повышение каталитических характеристик нанопористых цеолитов, модифицированных металлсодержащими наночастицами, будет достигаться за счет образования бифункциональной структуры материала (сочетание металлсодержащих и кислотных центров).

2. Разрабатываемая продукция

2.1 Номенклатура продукции, разрабатываемой в рамках проекта

1. Одностадийный метод проведения каталитической конверсии природного и попутного нефтяного газов в бензол и водород.
2. Лабораторная методика синтеза цеолитов, модифицированных металлами, и получения на их основе порошкообразного наноструктурированного катализатора конверсии природного и попутного нефтяного газов в бензол и водород.
3. Экспериментальные образцы порошков цеолитов, модифицированные металлами – Mo и Fe, Co, или Ni.
4. Экспериментальные образцы сформованного в гранулы наноструктурированного металл-цеолитного катализатора, содержащие оптимальное количество Mo и Fe, Co, или Ni.
5. Лабораторная пропись получения оптимального сформованного в гранулы наноструктурированного катализатора на основе Mo/ZSM-5, допированного Fe, Co, или Ni.
6. ТЗ на ОТР «Разработка технологического регламента промышленного производ-

ства наноструктурированного катализатора»

2.2 Характеристика разрабатываемой продукции

Экспериментальные образцы сформованного в гранулы наноструктурированного металл-цеолитного катализатора, содержащие оптимальное количество Mo и Fe, Co, или Ni. Аналогами являются лабораторные образцы сформованного катализатора 2%Mo/ZSM-5 со связующим – SiO₂ или Al₂O₃, синтезированные и исследованные японскими учеными (K. Honda, X. Chen, Z.-G. Zhang, *Applied Catalysis A*, 2008, 351, 122-130).

Характеристики (параметры), определяющие конкурентоспособность	Ед. изм.	Наименование продукции по проекту Экспериментальный образец сформованного в гранулы катализатора 2%Mo0,5%Co/ZSM-5, содержащий 20% связующего - кальциевой формы монтмориллонита	Наименование аналога 1 Лабораторный образец сформованного катализатора 2%Mo/ZSM-5, со связующим – SiO ₂ Национальный институт передовой прикладной науки и технологии, Япония, K. Honda, X. Chen, Z.-G. Zhang, <i>Applied Catalysis A</i> , 2008, 351, 122-130	Наименование аналога 2 Лабораторный образец сформованного катализатора 2%Mo/ZSM-5, со связующим – Al ₂ O ₃ Национальный институт передовой прикладной науки и технологии, Япония K. Honda, X. Chen, Z.-G. Zhang, <i>Applied Catalysis A</i> , 2008, 351, 122-130
<i>Показатели: эксплуатационные</i>				
Выход бензола через 2 часа*	%	4,4	1,6	1,6
Выход бензола через 6 часов*	%	3,5	0,7	0,7
Скорость образования бензола через 2 часа*	нмольС /Г _{кат.} с ⁻¹	1670	613	613
Скорость образования бензола через 6 часов*	нмольС /Г _{кат.} с ⁻¹	1330	288	288

при объемной скорости подачи сырья (90%CH₄ +10% Ar) 3500 мл/(Г_{кат} ч) и температуре 700°С

Разработанный оптимальный сформованный катализатор 2%Mo0,5%Co/ZSM-5, содержащий 20% связующего - кальциевой формы монтмориллонита, является конкурентоспособным, так как по сравнению с аналогами обеспечивает более высокий выход бензола из метана и более высокую скорость образования бензола из метана в тех же условиях, в которых испытывались аналоги - при объемной скорости подачи сырья (90%CH₄ +10% Ar) 3500 мл/(Г_{кат} ч) и температуре 700°С). Испытания катализатора показали, что в интер-

вале температур 720 – 750°C и давлений 1-5 атм выход ароматических углеводородов на этом катализаторе составляет не менее 90 % от теоретически возможного.

3. Характеристика выполненных работ

3.1. Результаты работы

Проведен анализ научно-технической литературы и других материалов, относящихся к теме проекта. Выполнены патентные исследования. Осуществлен выбор и обоснование принятого направления исследований и способов решения поставленных задач.

Определены оптимальные режимы проведения одностадийного процесса дегидроароматизации метана с выходом ароматических углеводородов не менее 90 % от теоретически возможного.

Разработана лабораторная методика синтеза цеолитов, модифицированных металлами, и получения на их основе порошков наноструктурированных катализаторов. Синтезированы экспериментальные образцы порошков катализаторов Mo/ZSM-5, модифицированных Fe, Co, Ni: Mo-Fe/ZSM-5 (4 образца), Mo-Co/ZSM-5 (4 образца), Mo-Ni/ZSM-5 (4 образца) с различным содержанием промотирующей добавки (0.05-1 масс. %).

Проведены исследования синтезированных образцов порошков катализаторов Mo/ZSM-5, модифицированных Fe, Co, Ni, физико-химическими методами. Результаты исследований показали, экспериментальные образцы наноструктурированных цеолитных катализаторов имеют структуру ZSM-5 (нанопоры с преимущественным диаметром 0.5 нм) и степень кристалличности 100%, что полностью соответствует характеристикам, заданным в техническом задании.

Выбран оптимальный образец Mo-Co/ZSM-5, содержащий 2 масс. % Mo и 0,5 масс. % Co, по показателям общей конверсии метана (16.8 %) и селективности образования бензола (44.6 %) и выхода ароматических углеводородов – 8.5 %, что составляет не менее 90% от теоретически возможного.

Проведена проверка воспроизводимости синтеза оптимального порошкообразного катализатора состава 2Mo-0.5Co/ZSM-5, показавшая сходимость физико-химических характеристик и активности образцов параллельных серий синтеза в пределах ошибки метода их определения.

Разработана методика формования наноструктурированного катализатора. Осуществлен синтез сформованных образцов катализаторов на основе порошков модифицированных катализаторов Mo/ZSM-5 при варьировании природы (CaM, SiO₂) и концентрации связующей добавки (10, 20 и 30 масс. %), и способа синтеза (нанесение активного компонента до или после формования цеолита H-ZSM-5). Проведено исследование синтезированных сформованных образцов катализаторов физико-химическими методами. Сделан

выбор оптимального сформованного в гранулы образца по показателям значения пористости и фазового состава: 2Mo-0.5Co/80ZSM-5/20CaM. Выбранный катализатор 2Mo-0.5Co/80ZSM-5/20CaM проявляет высокую активность в одностадийном процессе дегидроароматизации метана и обеспечивает выход ароматических углеводородов 6.7%.

Осуществлена наработка выбранного оптимального экспериментального образца сформованного в гранулы наноструктурированного 2Mo-0.5Co/80ZSM-5/20CaM катализатора.

Анализ литературы показывает, что разработанные каталитические системы по основным характеристикам соответствуют мировому уровню.

Иностранным партнером АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» в течение первого года работы наработаны и испытаны 6 экспериментальных образцов катализаторов Mo/ВКЦ и Mo-Co/ВКЦ, где ВКЦ высококремнеземный цеолит, синтезированный в рамках данной работы на основе сырья Республики Казахстан. Отобраны наиболее перспективные порошкообразные катализаторы 2Mo/ВКЦ и 2Mo-0.4Co/ВКЦ для дальнейших исследований. Эти катализаторы проявляют высокую активность в одностадийном процессе дегидроароматизации метана (конверсия метана 14,2-14,8%) и обеспечивают выход ароматических углеводородов более 90% от теоретически возможного.

Проведено исследование оптимального экспериментального образца сформованного в гранулы наноструктурированного катализатора физико-химическими методами (порометрия, рентгенофазовый анализ, химический элементный анализ, ИКС, электронная спектроскопия).

Разработана программа и методика (ПМ) лабораторных испытаний экспериментальных образцов сформованных в гранулы наноструктурированных катализаторов, включающая лабораторную методику проведения процесса каталитической дегидроароматизации метана с получением ароматических углеводородов.

Проведены лабораторные исследовательские испытания оптимального экспериментального образца наноструктурированного катализатора, сформованного в гранулы, показавшие его высокую каталитическую активность в одностадийном процессе дегидроароматизации. Экспериментальный образец наноструктурированного катализатора, сформованного в гранулы обеспечивает выход ароматических углеводородов выше 90% от теоретического в интервале температур 720–750°C и давлений 1-5 атм.

Показана возможность многоциклового регенерации экспериментального образца наноструктурированного катализатора, сформованного в гранулы, путем обработки катализатора в потоке кислорода при 610°C в течение 2 часов, при которой его каталитическая активность остаётся практически неизменной.

Проведены дополнительные препаративные (проверка воспроизводимости методики синтеза образца), физико-химические (дифференциальный термический анализ, РФЭС, ПЭМВР) и каталитические исследования сформованных экспериментальных образцов наноструктурированного катализатора. Установлено наличие только оксидной поверхностной фазы MoO_3 в исходном и регенерированном катализаторе и образование карбида молибдена Mo_2C и графитоподобного углерода в катализаторе при его эксплуатации в реакции дегидроароматизации метана. Показано, что в ходе регенерации катализатора происходит практически полное удаление углеродных отложений и восстановление структурных и текстурных свойств катализатора.

Разработана лабораторная пропись получения сформованного в гранулы наноструктурированного катализатора на основе модифицированного Mo/ZSM-5 .

Показано, что разработанный экспериментальный образец может быть рекомендован в качестве оптимального образца сформованного в гранулы наноструктурированного катализатора для одностадийного процесса каталитической конверсии природного и попутного нефтяного газов в бензол и водород при температуре $720\text{-}750^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм.

Обобщены результаты работ, в том числе проведен анализ влияния концентрации активных центров, химического состава и методов приготовления катализаторов на их активность в целевой реакции, анализ влияния последовательных циклов эксплуатации и регенерации на активность катализатора.

Проведена оценка полноты решения задач и эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Показано, что задачи работы решены в полном объеме. В результате проведенной работы впервые получены и исследованы сформованные металл-цеолитные Co-Mo катализаторы дегидроароматизации метана. Катализаторы по активности и стабильности работы превосходят зарубежные аналоги – сформованные молибден-цеолитные катализаторы. По результатам исследований подготовлена и подана заявка на патент РФ «Катализатор, способ его приготовления и процесс неокислительной конверсии метана». Проведена технико-экономическая оценка полученных результатов. Показана возможность рентабельного производства бензола и водорода из метана, в том случае, если в качестве сырья используется отбензиненный и осушенный попутный нефтяной газ. Оценен рыночный потенциал внедрения установок одностадийного получения бензола из попутного нефтяного газа

Разработано ТЗ на ОТП «Разработка технологического регламента промышленного производства наноструктурированного катализатора».

Иностраным партнером АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» в течение второго года работы наработаны и испытаны 4 экспери-

ментальных образца Мо катализаторов, сформованных со связующим (SiO_2 и Al_2O_3): $2\%\text{Mo}/\text{ВКЦ} + 20\%\text{SiO}_2$; $2\%\text{Mo}-0,4\%\text{Co}/\text{ВКЦ} + 20\%\text{SiO}_2$; $2\%\text{Mo}/\text{ВКЦ} + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$; $2\%\text{Mo}-0,4\%\text{Co}/\text{ВКЦ} + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$, где ВКЦ высококремнеземистый цеолит, синтезированный в рамках данной работы на основе сырья Республики Казахстан. Для сравнения в тех же условиях испытан сформованный экспериментальный образец катализатора, разработанный в Институте катализа им. Г.К.Борескова СО РАН: $2\%\text{Mo}-0,5\%\text{Co}/\text{ZSM-5} + 20\%\text{CaM}$, где CaM – кальциевая форма монтмориллонита. В результате проведенных испытаний показано, что сформованные в гранулы наноструктурированные катализаторы проявляют достаточно высокую активность в одностадийном процессе дегидроароматизации метана: конверсия метана в пределах 11-12,9%; выход ароматических углеводородов в интервале 5,5-6,7%. Наиболее активными в реакции дегидроароматизации метана являются сформованные катализаторы $2\%\text{Mo}-0,4\%\text{Co}/\text{ВКЦ} + 20\%\text{SiO}_2$ и $2\%\text{Mo}-0,5\%\text{Co}/\text{ZSM-5} + 20\%\text{CaM}$.

3.2 Получен охраноспособный результат интеллектуальной деятельности (РИД):

Патент № 2438779 «Катализатор, способ его приготовления и процесс неокислительной конверсии метана», опубликовано 10.01.2012 г., РФ.

3.3 По результатам работы опубликовано 4 статьи в ведущих отечественных и зарубежных изданиях.

4 Области и масштабы использования полученных результатов

В результате работы по проекту получен наноструктурированный катализатор, перспективный для промышленного использования.

Промышленное использование наноструктурированных катализаторов прямой конверсии метана позволит:

- 1) снизить объем вредных выбросов в атмосферу (~1.4 млн.куб.м CO_2 в год на тонну катализатора), что важно для решения проблем экологии;
- 2) получить ~560 т бензола в год на тонну катализатора при одностадийной конверсии широкого набора легких углеводородов;
- 3) получить ~2 млн.куб.м H_2 в год на тонну катализатора из доступного сырья (природный газ, ПНГ) для водородной энергетики.

Для включения результатов работы в последующий хозяйственный оборот после выполнения настоящего проекта потребуется выполнение следующих работ:

- Разработка лабораторного регламента на катализатор.
- Нарботка пилотной партии катализатора в Институте катализа СО РАН.
- Создание пилотной установки дегидроароматизации метана в Институте катализа СО РАН.
- Испытание катализатора на пилотной установке Института катализа СО РАН.
- Выбор объекта на одном из предприятий нефтегазодобывающего комплекса.

- Разработка технологического регламента промышленного производства катализатора
- Создание опытно-промышленной установки дегидроароматизации метана на одном из предприятий нефтегазодобывающего комплекса.
- Нарботка опытно-промышленной партии катализатора на одном из предприятий.
- Испытание катализатора на опытно-промышленной установке.

5 Показатели выполнения контракта

Показатель	2009 г.		2010 г.		Всего	
	план	факт	план	факт	план	факт
Объем финансирования, млн. руб.	4,05	4,05	4,05	4,05	8,1	8,1
в том числе:						
бюджетные средства, млн. руб.	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	4,0
внебюджетные средства, млн. руб.	2,05	2,05	2,05	2,05	4,1	4,1
Объем продаж (выручки от реализации) новой и усовершенствованной высокотехнологичной продукции, произведенной в результате реализации проекта, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
в том числе НДС, млн. руб.	-	-	-	-	-	-
в том числе объем экспорта новой и усовершенствованной высокотехнологичной продукции, произведенной в результате реализации проектов, млн. руб.	-	-	-	-	-	-

Руководитель работ по проекту
 Зав. лабораторией Института катализа СО РАН,
 чл.-корр. РАН З.Р. Исмагилов
 2010 г.