**Шавалеева Назифа Наилевна. Синтез и свойства гранулированных**

**ультрастабильных цеолитов y, не содержащих связующих веществ**

**: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.15 / Шавалеева Назифа Наилевна;[Место защиты: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук].- Уфа, 2016.- 110 с.**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Шавалеева Назифа Наилевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ УЛЬТРАСТАБИЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ Y, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

02.00.15 - Кинетика и катализ

диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Павлов М.Л.

Уфа-2016

Содержание

Введение 4

1. Литературный обзор 7
   1. Цеолиты - общие сведения 7
   2. Цеолит Y (тип FAU) - структура и свойства
   3. Синтез высокодисперсного цеолита Y 10
   4. Синтез гранулированного цеолита Y, не содержащего связующих

веществ 13

* 1. Получение ультрастабильных высокодисперсных цеолитов Y 16
     1. Ультрастабилизация неорганическими кислотами 16
     2. Ультрастабилизация этилендиаминтетрауксусной кислотой. 18
     3. Ультрастабилизация тетрахлоридом кремния 20
     4. Ультрастабилизация раствором гексафторсиликата аммония 22
     5. Термопаровая ультрастабилизация 24
     6. Комбинированная термопаровая и химическая ультрастабилизация 29
  2. Свойства ультрастабильных цеолитов Y 31
     1. Присутствие и тип нерешеточного алюминия 31
     2. Термическая и гидротермическая стабильность 32
     3. Поровая система и сорбционные свойства 32
     4. Кислотность ультрастабильных цеолитов 3 3
  3. Катализаторы на основе ультрастабильного цеолита Y 35
     1. Катализаторы для процессов алкилирования и трансалкилирования 35 ароматических углеводородов
  4. Заключение 37

1. Методическая часть



* 1. Методы синтеза и исследования цеолитов и катализаторов 38
     1. Методика определения химического состава образцов катализатора 38
     2. Методики определения концентрации натрия, алюминия и кремния

в растворах 38

* + 1. Рентгеноструктурный анализ 3 9
    2. Методика определения равновесных адсорбционных емкостей

катализаторов 39

* + 1. Методика определения концентрации и силы кислотных центров

катализаторов методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака 40

* + 1. Методики исследования характеристик пористой структуры 42
    2. Определение механической прочности на раздавливание 43
  1. Сырье и реагенты для получения цеолитов и катализаторов 43
  2. Синтез цеолита NaY-БС и катализатора USY-БС 46
  3. Установка для ультрастабилизации цеолита NaY-БС 47
  4. Определение каталитических свойств образцов 48
     1. Установка для определения каталитических свойств USY-БС 49
     2. Анализ сырья и продуктов реакции 50
     3. Расчеты по оценке каталитических свойств образцов катализаторов 51

1. Результаты и их обсуждение 53
   1. Синтез цеолита NaY-БС - основы для получения USY-БС 53
      1. Разработка оптимального состава исходных для

кристаллизации гранул 54

* + 1. [Изучение кинетики кристаллизации цеолита NaY-БС 59](#bookmark12)
  1. Синтез гранулированного ультрастабильного цеолита USY-БС,

не содержащего связующих веществ 65

* 1. Изучение каталитических свойств цеолита USY-БС в процессе

трансалкилирования бензола ДЭБ 75

* + 1. Лабораторные испытания цеолитов USY-БС 76
    2. Пилотные испытания цеолитных катализаторов USY-БС 77
    3. Изучение компонентного состава продуктов реакции 82
    4. Способ получения цеолита USY-БС (модуль 7,6) 85
    5. Сравнение показателей процесса трансалкилирования бензола ДЭБ 86

Выводы 88

Список литературы 89

Введение

Актуальность темы. В настоящее время в таких крупнотоннажных гетерогенно-каталитических процессах, как крекинг и гидрокрекинг углеводородных фракций, гидроизомеризация нормальных парафинов, алкилирование ароматических углеводородов олефинами и др., применяют цеолитсодержащие катализаторы, для которых характерны высокая активность, селективность и стабильность.

Наиболее часто в промышленных катализаторах применяются высокодисперсные, а в последнее время и гранулированные цеолиты структурного типа FAU (цеолит Y)1, не содержащие связующих веществ, поэтому большое внимание уделяется способам модифицирования их физико-химических и каталитических свойств.

В 1967 году впервые появилось сообщение о декатионированной форме высокодисперсного цеолита Y, которая содержала менее 0,3 мас.% Na2O и сохраняла кристаллическую структуру при термообработке до 1000 °C, поэтому такой цеолит назвали ультрастабильным. Катализаторы на его основе сохраняют свои активность и селективность в течение длительной промышленной эксплуатации в сменно-циклических (реакция-регенерация) процессах крекинга и гидрокрекинга.

Способы приготовления высокодисперсного ультрастабильного цеолита Y, основанные на деалюминировании его кристаллической решетки в результате различных обработок, в литературе описаны подробно. В то же время сведения о возможности синтеза и применения в катализе гранулированных ультрастабильных цеолитов Y высокой степени кристалличности с развитой системой транспортных пор в литературе отсутствуют. Поэтому исследования, направленные на разработку способов приготовления таких кристаллических алюмосиликатов, изучение их физико­химических и каталитических свойств в реакциях кислотно-основного типа, являются важными и актуальными.

Цель работы. Разработка способов синтеза гранулированных ультрастабильных цеолитов Y, не содержащих связующих веществ и характеризующихся высокой степенью кристалличности, и иерархической пористой структурой, изучение их физико-химических и каталитических свойств в реакции трансалкилирования бензола диэтилбензолами в этилбензол.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

* изучение кинетики кристаллизации в растворах силиката натрия гранул, содержащих в различных соотношениях высокодисперсный цеолит Y, метакаолин (Al2Si2О7) и белую сажу ^Ю2);
* разработка нового способа приготовления гранулированного цеолита NaY, не содержащего связующих веществ (NaY-БС);
* изучение влияния температуры и количества обработок в среде 100 % водяного пара на степень деалюминирования кристаллической решетки катион-декатионированных форм цеолита Y-БС, исследование физико­химических свойств полученных пористых алюмосиликатов;
* разработка способа синтеза гранулированных ультрастабильных цеолитов Y, не содержащих связующих веществ (цеолиты USY-БС), с высокой степенью кристалличности и иерархической пористой структурой, для которой характерны не только микро-, но и мезо- и макропоры;
* исследование каталитических свойств цеолитов USY-БС в реакции трансалкилирования бензола диэтилбензолами в этилбензол на лабораторной и пилотной установках в условиях, моделирующих промышленный процесс.

Научная новизна. Установлены кинетические закономерности кристаллизации в растворах силиката натрия гранул, состоящих из высокодисперсного цеолита NaY, метакаолина и белой сажи. Определены условия синтеза гранулированного цеолита NaY, не содержащего связующих веществ, с модулем ^Ю2/Л12О3) 5,2, для которого характерны высокая степень кристалличности и иерархическая пористая структура.

В результате изучения влияния условий термопаровой обработки цеолитов Y-БС на степень их деалюминирования и физико-химические свойства формирующихся при этом алюмосиликатов впервые определены условия синтеза цеолитов USY-БС с модулем (M) от 7,6 до 29,0, степенью кристалличности 86-98 %, остаточным содержанием №2О от 0,5 до 0,11 % мас.

Показано, что каталитическая система, представляющая собой цеолит USY-БС с модулем 7,6, в реакции трансалкилирования бензола диэтилбензолами в этилбензол при 200 °С, давлении 3,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 1,0 ч-1, массовом соотношении в сырье бензол/ диэтилбензолы = 5/1, обеспечивает конверсию смеси диэтилбензолов на уровне 85,5 % при селективности образования этилбензола 94,0 %.

Практическая значимость. Результаты проведенных в рамках диссертационной работы исследований позволяют рекомендовать к промышленному внедрению способ приготовления цеолитов USY-БС с модулем от 7,6 до 29,0, а также высокоэффективный цеолитный катализатор для процесса трансалкилирования бензола смесью диэтилбензолов в этилбензол.

Апробация работы. Материалы, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на Международных научно­практических конференциях «Нефтегазопереработка» (г. Уфа, 2013, 2014, 2015 гг.); VII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Звенигород, 2015 г.); VI Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники - 2013» (г. Уфа, 2013 г.); Международной научно-методической конференции «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля»

(г. Салават, 2014 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 12 работах, в т. ч. в 3 статьях в рецензируемых изданиях, 3 патентах РФ, 6 тезисах докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, отражающих основное содержание работы, а также выводов и списка литературы. Общий объем работы 110 страниц, включая список литературы (180 наименований), 33 рисунка, 17 таблиц.

Результаты и выводы

1. Впервые разработан способ приготовления гранулированных ультрастабильных кислотных цеолитов USY-БС с модулем 7,6-29,0 и степенью кристалличности 86-98 %, который предусматривает синтез цеолита NaY-БС, от двух до шести ионных обменов в нем катионов Na+ на катионы NH4+, чередующихся с термообработками в среде 100 % водяного пара при температуре 540 оС в течение 3 ч и массовом соотношении цеолит/ пар =1,0/1,0.
2. Установлена предельная величина модуля USY-БС (М=42), достигаемая в результате деалюминирования цеолита NaY-БС, при которой происходит механическое разрушение поликристаллического сростка - гранулы цеолита.
3. Разработан новый способ синтеза гранулированного цеолита NaY-БС c модулем 5,2, основанный на гидротермальной кристаллизации в растворах силиката натрия при 100 оС предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих высокодисперсный цеолит Y, метакаолин и белую сажу. Синтезированный цеолит характеризуется близкой к 100 % степенью кристалличности, иерархической пористой структурой и механической прочностью 2,3 кг/мм2.
4. При изучении каталитических свойств цеолитов USY-БС, отличающихся модулем и, как следствие, кислотными свойствами и характеристиками пористой структуры, в реакции трансалкилирования бензола смесью диэтилбензолов в этилбензол установлено, что при использовании цеолита USY-БС с модулем 7,6 наблюдается максимальная конверсия ДЭБ и селективность образования этилбензола.
5. Показано, что у цеолита USY-БС с модулем 7,6 сочетание концентрации «сильных» кислотных центров и характеристик пористой структуры таково, что оно обеспечивает в реакции трансалкилирования бензола смесью ДЭБ в этилбензол более высокую селективность образования этилбензола (94 %), чем в присутствии катализатора КТ-БС-1 (90 %).