Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина

61:07-5/3216

На правах рукописи

МАКАРОВ АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

02.00.15 - Катализ 05.17.07 - Химия и технология топлив и специальных продуктов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.х.н. проф. Мельников В. Б. Научный руководитель: д.т.н. проф. Глаголева О. Ф.

Москва-2007

Содержание

2

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор на тему: «Катализаторы крекинга» 8

Введение ..8

1.1. Влияние основных факторов на эффективность процесса каталитического крекинга 8

1.2. Требования к современным катализаторам крекинга 18

1.3. Состояние исследований в области синтеза и разработки катализаторов крекинга 24

1.3.1. Структурные особенности алюмосиликатных цеолит¬содержащих катализаторов крекинга 24

1.3.2. Влияние условий приготовления алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов крекинга на их свойства 27

1.3.3. Влияние алюмосиликатной основы и цеолита на ка-талитические и физико-химические свойства катализаторов крекинга 37

1.3.4. Фазовые изменения в алюмосиликатных цеолитсо¬держащих катализаторах крекинга 40

Глава 2. Методики синтеза и исследования катализаторов крекинга 42

2.1. Методика синтеза катализаторов . 42

2.2. Методика определения каталитических и физико-химичес¬ких свойств катализаторов 46

2.3. Методика определения качества продуктов крекинга .55

2.4. Методика исследования структуры катализаторов 56

Глава 3. Синтез и исследование шариковых алюмосиликатных катализа¬торов крекинга с цеолитом NaY 59

3.1. Влияние условий проведения стадии синерезиса на катали-тические и физико-химические свойства алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов 60

з

3.2. Влияние условий проведения стадии активации на катали-тические и физико-химические свойства алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов 64

3.3. Влияние содержания наполнителя и его природы на катали-тические и физико-химические свойства алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов 70

Выводы к главе 3 76

Глава 4. Синтез и исследование перспективных микросферических алю-мосиликатных катализаторов крекинга с цеолитом РЗЭУ 77

4.1. Влияние содержания цеолита РЗЭУ и способа его введения на каталитические и физико-химические свойства алюмо-силикатных катализаторов 78

4.2. Влияние содержания наполнителя, его природы и способа введения на каталитические и физико-химические свойства алюмосиликатных катализаторов 94

4.3. Влияние способа взаимного введения цеолита РЗЭУ и на-полнителя а-А1203 на каталитические и физико-химические свойства алюмосиликатных катализаторов 113

4.4. Влияние условий синтеза на каталитические и физико-химические свойства алюмосиликатных цеолитсодержа¬щих катализаторов .126

Выводы к главе 4 132

Глава 5. Исследование структурных особенностей синтезированных ка¬тализаторов крекинга 133

5.1. Исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии 133

5.2. Исследование микросферических катализаторов методом РФА.... 157

5.3. Механизм взаимодействия фаз при синтезе многокомпо-нентных алюмосиликатных цеолитсодержащих катализа¬торов 178

4

5.4. Взаимосвязь особенностей структуры, каталитических и физико-химических свойств многокомпонентных алюмо- силикатных цеолитсодержащих катализаторов 185

Выводы к главе 5 192

Глава 6. Изучение процесса крекинга на современных промышленных и

синтезированных катализаторах 193

6.1. Изучение процесса крекинга на шариковых катализаторах 193

6.2. Изучение процесса крекинга на микросферических катали¬заторах 199

Выводы к главе 6 .217

Выводы к диссертации 218

Литература 221

Приложение 231

Выводыкдиссертации

 РазработанымногокомпонентныекатализаторыдляпроцессакрекингаТВГсостоящиеизалюмосиликатнойосновыцеолитаиаоксидаалюминияглиноземаиопределеныоптимальныеусловияпроцессакрекингатемпература°Смассовоеотношениекатализаторсырьемассоваяскоростьподачисырьячпричеммаксимальныевыходыбензиновойидизельнойфракциисоставляютсоответственноинасырье

 УстановленочтоприсинтезеалюмосиликатныхкатализаторовсодержащихцеолитРЗЭУиаАзпротекаетпроцессфизикохимическоговзаимодействиямеждуалюмосиликатнойосновойикристаллическимифазамиврезультатекоторогопроисходитдиспергированиеполикристалловцеолитаиаАзнаотдельныемикрокристаллыупорядочиваниеструктурыалюмосиликатнойосновынаповерхностикристаллическихфазцеолитаиаАЗпоподобиюихкристаллическихрешетокобразованиеновыхмикрокристаллическихфаз

 НайденочтонапроцессфизикохимическогофазовоговзаимодействияприсинтеземногокомпонентныхкатализаторовкрекингаоказываетвлияниеколлоиднодисперсноесостояниеалюмосиликатнойосновыгидрозольилигидрогельсодержаниекристаллическихфазцеолитаиаАатакжеихспособывведениявалюмосиликатнуюоснову

 УстановленочтокристаллическиеструктурыцеолитаилиаАзподвергаютсянаибольшимдеформациямиискажениямсимметрииэлементарнойячейкиприихвведениивгидрозольалюмосиликатаПрисовместномвведениицеолитаиаАзвгидрозольилигидрогельалюмосиликатакристаллическиеструктурыицеолитаиаАизменяютсявбольшеймеречемприихотдельномвведениивгидрозольилигидрогельалюмосиликата

 Предложенмеханизмиструктурнаясхемавзаимодействияфазприсинтеземногокомпонентныхцеолитсодержащихкатализаторов





 УстановленочтоизменениемусловийсинтезатипомисодержаниемнаполнителяможнополучатьвысокоактивныекатализаторыкрекингасзаданнойнасыпнойплотностьюПонижениетемпературстадийсинерезисаиактивацииотдо°Спозволяетполучатькатализаторысвысокимикаталитическойактивностьюинасыпнойплотностью

 Установленочтокаталитическиеифизикохимическиесвойствамногокомпонентныхцеолитсодержащихкатализаторовможнорегулироватьприсинтезесочетаниемтипаисодержанияцеолитаинаполнителяатакжеспособаихвведениявалюмосиликатнуюоснову

НаиболееэффективнымявляетсяспособвведенияцеолитаРЗЭУвалюмосиликатныйгидрогельиаАзвалюмосиликатныйгидрозольвмоментегообразованияПолученныйкатализаторпосвоимкаталитическимсвойствамзначительнопревосходитапонасыпнойплотностинезначительноуступаетодномуизлучшихзарубежныхкатализаторов

 НайденочтокатализаторыкрекингасодержащиевкачественаполнителяотечественныйглиноземболеекаталитическиактивныиселективныповыходубензиновойфракциичемкатализаторысодержащиеимпортныйаоксидалюминияНаилучшиекаталитическиесвойствадостигаютсявведениемглиноземавсоставкатализатораВведениеглиноземапосравнениюсаАЬОзвцеолитсодержащийалюмосиликатныйгидрозольприводиткполучениюкатализаторовимеющихболеенизкуюнасыпнуюплотностьименьшуюудельнуюповерхностьчтосвязаносформированиемболееширокопористойструктурывкатализаторе

 РезультатыисследованийвлиянияусловийсинтезатипаиколичестванаполнителянасвойствакатализаторовкрекинганашлиприменениеприразработкепромышленнойтехнологиипроизводствашариковогоцеолитсодержащегокатализатораЦвОАОСалаватнефтеоргсинтез

ОсуществлениепроцессакрекинганегидроочищенногоТВГприиспользованиишариковогокатализатораЦпозволяетувеличитьвыходбензи





новойфракциинамасснасырьевыходдизельнойфракциинамасснасырьепосравнениюскатализаторамиотечественнымЦизарубежнымкомпании