Успенская Любовь Аврамовна. Разработка новых методов синтеза, исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитов типа пентасил : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 Уфа, 1999 138 с. РГБ ОД, 61:99-2/413-3

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**На правах рукописи**

**УСПЕНСКАЯ ЛЮБОВЬ АБРАМОВНА**

**УДК. 661.183.6.001.5.**

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ**

**ТИПА ПЕНТАСИЛ**

**Специальность 02. 00. 15. - «Химическая кинетика и катализ»**

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук**

**Научный руководитель:**

* **кандидат химических наук,**

**W W**

**старшин научный сотрудник**

**ПАВЛОВ М. Л.**

**Научный консультант:**

* **доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН,**

**ДЖЕМИЛЕВУ. М.**

**Уфа-1999 г.**

**СОДЕРЖАНИЕ**

[**ВВЕДЕНИЕ .4**](#bookmark0)

**W «ш**

**ГЛАВА 1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛА. (ЛИТЕРАТУРНЫМ**

**ОБЗОР)** 8

1. **СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ**

**СОЕДИНЕНИЙ** 8

1. **ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КРЕМНИЯ В КАРКАСЕ ПЕНТАСИЛА.**

 **15**

1. **КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ НА ОСНОВЕ**

**ПЕНТАСИЛОВ 19**

1. **КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ 19**
2. **КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ**

**БЕНЗИНОВ 22**

1. **КАТАЛИЗАТОРЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ 24**
2. **КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ЖИДКИЕ**

**УГЛЕВОДОРОДЫ 25**

1. **АРОМАТИЗАЦИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ 28**

**ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ**

**РЕАКЦИИ ЦБОЛИТООБРАЗОВАНИЯ 31**

1. **СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПОРОШКООБРАЗНЫХ И**

**МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ АЛЮМО- И**

**ЭЛЕМЕНТОСИЛИКАТНЫХ ПЕНТАСИЛОВ 31**

1. **МЕТОДЫ АНАЛИЗА 34**

**ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ПЕНТАСИЛ 38**

1. **ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КРЕМНЕСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ**

**СИНТЕЗА ПЕНТАСИЛОВ 38**

1. **РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО**

**СИЛИКАГЕЛЯ 43**

1. **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА**

**ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПЕНТАСИЛА. 53**

1. **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА**

**КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕНТАСИЛОВ 61**

1. **ВЫЯВЛЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ДИСПЕРСНЫЙ**

**СОСТАВ ПЕНТАСИЛОВ 69**

1. **СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТОСИЛИКАТОВ ТИПА ПЕНТАСИЛОВ.**

**ГЛАВА 4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЕЛ И АРОМАТИЗАЦИИ С3-**



**УГЛЕВОДОРОДОВ** 88

1. **ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕНТАСИЛА В**

**РЕАКЦИИ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ .** 88

1. **ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ**

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГАЛЛОСИЛИКАТОВ В РЕАКЦИИ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА И ПРОПИЛЕНА 91**

1. **СОПОСТАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ**

**ГАЛЛОСИЛИКАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ В КАРКАСЕ В РЕАКЦИИ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА 102**

**ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ ТИПА ПЕНТАСИЛ В ВИДЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СРОСТКОВ 106**

1. **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ**

**МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛА 106**

1. **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВОВ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

**И РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО ПЕНТАСИЛА. 108**

1. **РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ**

**И ОСНОВНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ, ПОЛОЖЕННЫХ В ОСНОВУ ПРОЦЕССА 114**

**ВЫВОДЫ 125**

[**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 127**](#bookmark17)

**ВВЕДЕНИЕ**

**В современной науке и технике широкое распространение получили синтетические цеолиты как катализаторы и адсорбенты. Применение цеолит­содержащих катализаторов и адсорбентов для создания новых и коренного улучшения существующих процессов является одним из путей научно­технического прогресса во многих отраслях народного хозяйства и, прежде всего в нефтепереработке и нефтехимии.**

**Широкие возможности разработки новых высокоэффективных катали­заторов и адсорбентов для различных процессов нефтепереработки и нефте­химии появились в последние годы в связи с освоением синтеза высококрем­неземных цеолитов типа пентасилов. Интерес к этому семейству цеолитов обусловлен их уникальными адсорбционными и каталитическими свойства­ми. Благодаря высокому содержанию кремния эти цеолиты отличаются вы­сокой термической и термопаровой стабильностью, гидрофобносгью, высо­кой селективностью к превращению углеводородов нормального и слабораз­ветвленного строения. Их применение перспективно в процессах крекинга, селективного гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования, ароматизации при переработке массового высокопарафинисгого сырья. Особенно важна роль пентасилов в развитии процессов получения моторных топлив из не­нефтяного сырья метанола и синтез-газа, процессов прямого превращения метана в высшие углеводороды, утилизации углеводородных стоков и газо­образных выбросов нефтеперерабатывающих заводов, гидродепарафиниза­ции масел, ароматизации пропана и пропилена.**

**В связи с этим, исследования по синтезу новых алюмосиликатных и элементосиликатных пентасилов, изучению их физико-химических и катали­тических свойств, разработке бессточных энергосберегающих технологий их производства, перспективных цеолитсодержащих каталитических систем весьма актуальны.**

**Настоящая работа является целенаправленным исследованием по изу­чению физико-химических закономерностей образования» разработке новых методов синтеза порошкообразных, гранулированных алюмо- и элементоси­ликатных пентасилов и рассмотрению их каталитических свойств в реакции гидродепарафинизации масел и ароматизации пропана и пропилена.**

**В диссертации приведены результаты исследований и на их основе разработаны методы синтеза мелкодисперсного кристаллического алюмоси­ликата, Fe-, В-, Ga- силикатов и Fe-, В-, Ga-алюмосиликатов со структурой пентасила Изучены зависимости фазового и дисперсного состава продуктов кристаллизации от природы силикатного сырья, органического темплата, кристаллической затравки, температуры и продолжительности процесса При этом всесторонне рассмотрены факторы, влияющие на кинетику процесса и дисперсный состав цеолита Разработан способ получения и технология при­готовления микросферического цеолита типа пенгасил в виде поликрисгал- лических сростков. Исследованы каталитические свойства синтезированных пентасилов в реакции депарафинизации масел и ароматизации пропана и пропилена При этом впервые изучено влияние дисперсного состава алюмо­силикатного пентасила на свойства катализатора гидродепарафинизации ма­сел и сопоставлены свойства алюмо-, галло- и галлоалюмосипикатов, полу­ченных прямым синтезом, в реакции ароматизации пропана и пропилена.**

**Решение поставленных в диссертационной работе задач, имеющих не только научное, но и практическое значение, позволило выбрать оптималь­ные условия синтеза порошкообразных, микросферических алюмо- и элемен­тосиликатов типа пентасил и разработать на их основе высокоэффективные каталитические системы. Разработана и опробована в опытно­промышленных условиях технология получения микросферического пента- сипа в виде поликрисгаллических сростков, обладающего** 100 **% степенью кристалличности, адсорбционной емкостью по парам н-гептана равной 0,15­0,17 см3/г и механической прочностью на уровне микросферических катали­заторов крекинга**

**Данные представленной диссертации являются частью исследований по разработке методов синтеза, изучению физико-химических, каталитиче­ских свойств и опытно-промышленного внедрения технологии получения пентасила, проведенных в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте (Гроз НИИ) в 1989-1991 годах, на Ишимбайском спецхимзаводе катализаторов и Институте нефтехимии катализа АН РБ в 1993-1999 годах.**

**Диссертационная работа состоит из введения, пяти основных глав, вы­водов, списка используемой литературы и приложения.**

**В литературном обзоре - первой главе критически проанализированы основные работы, характеризующие современное состояние в области изуче­ния синтеза и физико-химических свойств алюмо- и элементосиликатных пентасилов. Рассмотрены ныне известные катализаторы процессов нефтехи­мии и нефтепереработки на основе пентасилов. Показано, что физико­химические закономерности образования, зависимость фазового и дисперс­ного состава продуктов кристаллизации от природы силикатного сырья, ор­ганического темплата, затравки, интенсивности перемешивания, температу­ры и продолжительности процесса, введения промотирующих элементов в структуру пентасила изучены недостаточно.**

**В литературе отсутствуют данные о влиянии вышеперечисленных фак­торов на свойства пентасил содержащих систем - катализаторов процессов гидродепарафинизации масел и ароматизации пропана и пропилена До на­стоящего времени не разработан метод синтеза и технология получения мик­росферического пентасила в виде поликристаллических сростков.**

**Во второй главе дана краткая характеристика способа получения по­рошкообразного, микросферического алюмо- и элементосиликатных пента­силов и исследования их физико-химических и каталитических свойств.**

**В третьей-пятой главах представлены и проанализированы полученные экспериментальные данные.**

Автор диссертации сердечно благодарит за помощь при выполнении работы и обсуждении результатов научного руководителя кандидата химиче­ских наук, старшего научного сотрудника Павлова М. Л. и научного консуль­танта доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента РАН Джемилева У. М.

**ВЫВОДЫ**

1. **Выполнена программа исследований по разработке новых способов получения алюмо- и Fe-, В-, Ga-силикатов со структурой пентасила на основе доступного сырья и реагентов, а также изучению физико-химических и катали­тических свойств синтезированных цеолитсодержащих катализаторов.**

2 **. Впервые разработан бессточный способ получения мелкодисперсного (преимущественное содержание кристаллов размером менее 2 мкм) алюмоси­ликатного пентасила с высокой степенью кристалличности (-100 %), основан­ный на гидротермальной кристаллизации алюмосиликатов с применением по­рошкообразного силикагеля (Рн<0,25г/см3 и Na2O<l,0 % масс.) и использовании в качестве органического темплата моноэтаноламина**

**3. Впервые установлено, что основными параметрами, влияющими на размер кристаллов пентасилов, являются концентрация затравочных кристал­лов и скорость перемешивания реакционной смеси в процессе кристаллизации цеолитов.**

**4 . Разработаны способы синтеза Fe-, В-, Ga-содержащих силикатов и Fe-, В-, Ga-алюмосиликатов, основанные на приготовлении элементосиликатных гидрогелей в кислых средах рН=1,0-4,0 и позволяющие вводить в структуру це­олита атомов Fe до 4%, В до 3%, Ga до 13% масс.**

**5. Разработан способ получения микросферических пентасилов путем предварительного формирования алюмосиликатного гидрогеля с последующей гидротермальной кристаллизацией его в цеолит. Полученные таким образом пентасилы представляют собой поликрисгаллические сростки размером от 50 до 100 микрон, которые не содержат связующих веществ, обладают 100% сте­пенью кристалличности и адсорбционной емкостью по парам н-гептана равной 0,15-0,17 см3/г, а также износоустойчивостью на уровне микросферических ка­тализаторов крекинга углеводородного сырья.**

1. **Изучены каталитические свойства синтезированных алюмосиликатов, а также галлосиликатов и галлоалюмосиликатов, полученных прямым синтезом в реакциях ароматизации С3 -углеводородов, при этом установлен следующий ряд селективности: галлоалюмосиликаты > галлосиликаты > алюмосиликаты и показано, что наличие атомов галлия и алюминия в цеолитах приводит к синер­гическому эффекту, позволяющем снизить содержание в этих катализаторах Ga203 в 6 раз при сохранении их высокой селективности.**
2. **Установлено, что при введении в состав катализаторов гидродепара­финизации масел в качестве активных компонентов цеолитов типа пентасил, полученных с использованием НО(СН2) NH2 и содержащих не менее 79% масс, частиц размером до 2 микрон, дает возможность получать масла с температу­рой застывания - 61° С.**