**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**им. М.В. ЛОМОНОСОВА**

**Химический факультет**

*на правах рукописи*

**Попов Андрей Геннадиевич**

Физико-химические и каталитические свойства

цеолитов типа 28М-5, модифицированных переходными

металлами

(02.00.15 - катализ)

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

с.н.с, к.х.н. А.В. Смирнов

Научный консультант

в.н.с, д.х.н. И.И. Иванова

Москва - 2005 г.

Содержание

1. Введение 4

2. Обзор литературы 5

2.1. Цеолитные катализаторы переработки углеводородов Сз-Сю 5

2.1.1. Типы катализаторов ароматизации 5

2.1.2. Модифицирующие агенты 7

2.1.3. Влияние способа введения модификатора на каталитическую активность ..10

2.1.4. Влияние газа-носителя на работу катализатора 12

2.1.5. Дезактивация катализаторов ароматизации 12

2.2. Промышленные процессы переработки легких углеводородов 15

2.2.1. Циклар 15

2.2.2. Аромакс 15

2.2.3. Платформинг 16

2.2.4. Цеоформинг 16

2.2.5. М2-форминг 17

2.2.6. Альфа-процесс 17

2.3. Особенности превращения легких углеводородов на цеолитных катализаторах. 18

2.4. Методы приготовления бифункциональных цеолитных катализаторов 24

2.4.1. Пропитка 24

.\* 2.4.2. Жидкофазный ионный обмен 27

2.4.3. Твердофазный ионный обмен 30

2.4.4. Нанесение из газовой фазы 31

2.4.5. Изоморфное замещение 32

2.4.6. Сульфидный метод 32

3. Экспериментальная часть 34

3.1. Приготовление катализаторов 34

3.1.1. Синтез металлосодержащих цеолитов типа 28М-5 34

3.1.2. Постсинтетические обработки 35

3.2. Исследование физико - химических свойств образцов 36

3.3. Исследование каталитических свойств 38

3.3.1. Каталитическая установка 38

3.3.2. Анализ продуктов реакции 41

3.3.3. Расчет показателей каталитического процесса 41

3.3.3.1. Превращение пропана 41

3.3.3.2. Превращение газового конденсата 41

**2**

3.3.4. Характеристики используемых веществ 42

4. Результаты и обсуждение 44

4.1. Ароматизация пропана 44

4.1.1. Физико-химические свойства образцов 45

4.1.1.1. Окислительная обработка металлсодержащих образцов, полученных

сульфидным методом 45

4.1.1.2. Изменение состояния металлсодержащих частиц в восстановительной

среде. 54

4.1.1.3. Кислотные свойства образцов. 60

4.1.2. Каталитические свойства синтезированных систем 63

4.1.2.1. Превращение пропана на силикалитных катализаторах 64

4.1.2.2. Превращение пропана на металлсодержащих цеолитных системах 71

4.1.2.3. Влияние метода приготовления и состава цинксо держащих

катализаторов на процесс ароматизации пропана 75

4.2. Превращение газового конденсата 78

4.2.1. Влияние условий реакции и состава катализатора на процесс конверсии

газового конденсата 79

4.2.1.1. Выбор условий проведения реакции 79

4.2.1.2. Корреляция каталитических и кислотных свойств образцов Н/23М-5

*-и* разного состава 83

4.2.1.3. Каталитические свойства образцов, модифицированных переходными

металлами 85

4.2.1.4. Влияние состава цинксодержащих цеолитных катализаторов на

каталитическое превращение газового конденсата 92

4.2.1.5. Роль активных центров разного типа в превращении газового

конденсата 96

4.2.1.6. Каталитические свойства цинксодержащих цеолитов, приготовленных

разными методами 100

4.2.1.7. Сопоставление стабильности работы цинксодержащих катализаторов,

приготовленных разными методами 102

4.2.2. Пилотные испытания 103

4.3. Выводы 105

5. Список литературы 106

1. ВВЕДЕНИЕ

Цеолитные катализаторы, модифицированные металлами и их оксидами, широко

применяются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Традиционным методом получения таких каталитических материалов является пропитка

носителя растворами солей металлов с последующим термическим разложением

введенного прекурсора. Однако этот метод не всегда позволяет добиться равномерного

распределения модификатора в объеме носителя, при этом значительная его часть

оказывается локализованной на внешней поверхности кристаллов цеолитов, что снижает

эффективность работы таких систем. В связи с этим, разработка новых методов

модифицирования цеолитных катализаторов, обеспечивающих равномерное

распределение модификатора, представляет большой научный и практический интерес.

В этом отношении перспективным представляется введение модификатора в

процессе синтеза цеолита; для этой цели используются методы изоморфного замещения и

инкапсулирования. Первый метод позволяет встраивать атомы модифицирующего

металла в цеолитный каркас, во втором случае происходит включение высокодисперсной

фазы модификатора в кристаллы цеолита. Однако, если метод изоморфного замещения

разработан достаточно детально, то информация о металлсодержащих цеолитных

системах, приготовленных методом инкапсулирования, в литературе встречается крайне

редко. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на разработку

новых методов приготовления бифункциональных катализаторов путем

инкапсулирования.

В настоящей работе были получены новые каталитические материалы с

сульфидами переходных металлов, внедренными в цеолит. Они были испытаны в

процессах ароматизации пропана и превращения газового конденсата в высокооктановые

топлива. Эти процессы реализованы в промышленных масштабах, и улучшение таких

показателей, как активность, селективность и стабильность работы катализаторов, должно

привести к значительному экономическому эффекту.\_\_

Выводы

1. Разработан метод синтеза цеолитов типа 28М-5, основанный на кристаллизации

алюмосиликатного геля в присутствии сульфидов металлов. Показано, что природа

*+~* металла-модификатора (2п, Со, №, Ре) влияет на морфологию образующихся кристаллов

цеолитов.

2. Методами РФА, СЭМ, ЕХАР5, ТГА, ТПВ Н2, ТПД ИН3 и ИКС адсорбированных

молекул-зондов установлено, что свежесинтезированные цеолиты содержат

высокодисперсные частицы сульфидов 2п, Со, №, а в случае модифицирования Ре -

оксидные частицы. Постсинтетические окислительные обработки приводят к полному

(Со) либо частичному (2п, №) превращению сульфидов в оксид.

3. Показано, что среди полученных цеолитов 2п-со держащий образец является

наиболее эффективным катализатором превращения алканов. Найдено оптимальное

содержание цинка, соответствующее 2 мас.% и обеспечивающее максимальный выход

ароматических углеводородов.

4. Установлено, что по сравнению с традиционными методами модифицирования

введение цинка сульфидным методом приводит к более высокой селективности

ароматизации пропана и способствует стабильной работе катализатора в процессе

превращения газового конденсата в высокооктановый бензин.

5. Методом региональных скоростей установлена корреляция между кислотностью и

каталитической активностью в превращении основных компонентов газового конденсата.

Показано, что процесс ароматизации протекает на льюисовских центрах средней силы, а

за образование пропан-бутановой фракции отвечают преимущественно сильные

бренстедовские кислотные центры.

6. Разработан катализатор получения высокооктановых топлив из газового конденсата

и прямогонного бензина, позволяющий получать бензин АИ-92 и АИ-80 с выходом

жидкой фракции 50-60 и 60-75 %, соответственно. В ходе пилотных испытаний

межрегенерационный пробег катализатора составил 300-450 часов.\_\_