Восмериков Антон Александрович. Закономерности формирования активных центров Zn-содержащих цеолитных катализаторов и их роль в процессе превращения легких углеводородов;[Место защиты: ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук], 2021

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти Сибирского отделения

Российской академии наук

На правах рукописи

Восмериков Антон Александрович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ РОЛЬ В

ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Л.Н. Восмерикова

Томск - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1 Литературный обзор 10

1.1 Общие сведения о природном и попутном нефтяном газах: проблемы

утилизации и экологии 10

1.2 Пентасилсодержащие катализаторы для процесса ароматизации

углеводородных газов 15

1.2.1 Химический состав и структура высококремнеземных цеолитов .. 16

1.2.2 Гидротермальный синтез цеолитов 21

1.2.3 Изоморфные замещения в решетке цеолита 26

1.3 Ароматизация легких алканов на Zn-содержащих цеолитных

катализаторах 29

1.3.1 Современные представления о природе активных центров цеолитных

катализаторов 29

1.3.2 Активация алканов С3-С4 на цеолитных катализаторах 37

1.4 Современные каталитические процессы и катализаторы для переработки газообразного углеводородного сырья в ароматические соединения, их

преимущества и недостатки 43

Заключение 51

Глава 2 Экспериментальная часть 53

2.1 Методики приготовления катализаторов 53

2.1.1 Методика синтеза Zn-алюмосиликата 53

2.1.2 Получение Zn-алюмосиликата с разной структурообразующей

добавкой 54

2.1.3 Приготовление Zn-алюмосиликата с разным источником

кремния 55

2.1.4 Приготовление Zn-алюмосиликата с микро-мезопористой

структурой 55

2.1.5 Методика получения Н-формы Zn-алюмосиликатов 56

2.1.6 Характеристика промышленных катализаторов для переработки газообразного углеводородного сырья в ароматические соединения 56

2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов 57

2.3 Исследование процесса превращения пропана на цеолитных

катализаторах 66

2.3.1 Обработка экспериментальных данных 70

3.1 Исследование физико-химических свойств цинкалюмосиликатов

структурного типа MFI 72

3.1.1 Влияние концентрации ZnO 72

3.1.2 Влияние природы структурообразующей добавки 79

3.1.3 Влияние природы источника кремния 91

3.1.4 Влияние второго темплата (технического углерода) 94

3.2 Превращение пропана на цинкалюмосиликатах структурного

типа MFI 98

3.2.1 Влияние концентрации ZnO 98

3.1.2 Влияние природы структурообразующей добавки 101

3.2.3 Влияние природы источника кремния 111

3.2.4 Влияние второго темплата (технического углерода) 118

ВЫВОДЫ 129

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 131

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 132

**ВЫВОДЫ**

1. Методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей синтезированы цинкалюмосиликаты структурного типа MFI, оптимизированы условия их синтеза и химический состав, обеспечивающие получение образцов с высокими качественными характеристиками и требуемыми каталитическими свойствами. Показано, что наиболее эффективным катализатором для процесса превращения пропана в ароматические углеводороды является образец 0,82 % Zn- AC, селективность образования ароматических углеводородов на котором при 600 °С достигает 40,2 % при полном превращении пропана.
2. Исследовано влияние природы структурообразующего агента на физико­химические и каталитические свойства цинкалюмосиликатов. Установлено формирование частиц Zn-AC различной морфологии, связанное с природой структурообразователя, и впервые показано, что в образцах 7п-АС(ГМДА) и Zn- АС(БКА) наблюдается однородное распределение цинка в цеолитном катализаторе, а в образце 7п-АС(Бутанол) - неоднородное распределение цинка как по частице, так и в пределах объема одной частицы. Установлено, что наибольшей ароматизирующей активностью обладает цинкалюмосиликат, синтезированный с бикарбонатом аммония, а максимальную стабильность работы проявляет образец, полученный с гексаметилендиамином.
3. Изучено превращение пропана в ароматические углеводороды на Zn- алюмосиликатах, синтезированных с разным источником кремния. Показано, что селективность образования ароматических углеводородов на полученных образцах достигает более 40 % при практически полном превращении исходного сырья. Установлено, что наибольшей ароматизирующей активностью обладает Zn-алюмосиликат, синтезированный с использованием белой сажи. Выход ароматических углеводородов на нем при 600 °С достигает 42,9 %, а конверсия - 99 %.
4. Методом гидротермального синтеза с добавкой технического углерода в реакционную смесь получены цинкалюмосиликаты с микро-мезопористой структурой. Установлено, что оптимальное соотношение между объемом образовавшихся мезопор и числом активных центров достигается на цинкалюмосиликате, полученном при добавке на стадии его синтеза 1,0 % технического углерода, что приводит к уменьшению скорости коксообразования и соответственно к повышению стабильности работы катализатора.

Проведено сравнительное исследование каталитической активности цеолитсодержащих катализаторов, полученных в лабораторных и промышленных условиях, в процессе ароматизации пропана. Показано, что по активности и селективности образования целевого продукта полученный в лабораторных условиях катализатор не уступает известным отечественным и зарубежным аналогам. Селективность образования ароматических углеводородов на нем при температуре 600 °С и объемной скорости подачи сырья 250 ч-1 достигает 38,8 % при конверсии пропана 99 %, что сопоставимо с результатами, полученными при этих условиях процесса на катализаторах сравнения.