

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Ефимов Андрей Владимирович

**Дезактивация цеолитных катализаторов структурного типа
MFI в ходе олигомеризации бутиленов**

1.4.14 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

- Научный руководитель** – ***Попов Андрей Геннадиевич***
кандидат химических наук
- Официальные
оппоненты**
- ***Григорьева Нелля Геннадьевна***
доктор химических наук, доцент,
Уфимский федеральный исследовательский
центр Российской академии наук,
Институт нефтехимии и катализа,
лаборатория приготовления катализаторов,
ведущий научный сотрудник
 - ***Никульшин Павел Анатольевич***
доктор химических наук,
Акционерное общество «Всероссийский
научно-исследовательский институт по
переработке нефти», дирекция,
заместитель генерального директора по науке
 - ***Коннов Станислав Владиславович***
кандидат химических наук,
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
лаборатория №5 «Катализаторов
нефтехимических процессов»,
ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 9 декабря 2022 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3(МГУ.02.04) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова (адрес: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/497225651/>.

Автореферат разослан 8 ноября 2022 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета
МГУ.014.3(МГУ.02.04),
Кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Олигомеризация лёгких алкенов – промышленно важный процесс, позволяющий получать из линейных бутиленов ценные продукты, такие как пластификаторы, ПАВ, масла, бензиновые и дизельные фракции. Одной из важных задач является получение высокооктанового бензина с пониженным содержанием серы и ароматических соединений. В настоящее время цеолиты являются наиболее перспективным классом катализаторов благодаря своей экологичности, лёгкости регенерации и возможности преимущественного получения бензиновой либо дизельной фракции за счёт изменения условий процесса.

В ходе олигомеризации олефинов протекают также реакции изомеризации, крекинга, а также нежелательные процессы гидридного переноса, в ходе которых образуются алканы, циклоалканы, ароматические соединения и кокс, приводящий к дезактивации катализатора. Быстрая дезактивация является основной проблемой при промышленном использовании катализаторов. Например, на Московском нефтеперерабатывающем заводе (МНПЗ) до недавнего времени использовали катализатор, межрегенерационный пробег которого составлял всего 25 сут.

Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на изучение процесса дезактивации, путей повышения стабильности работы и разработку новых эффективных катализаторов олигомеризации олефинов.

Цель диссертационной работы

Цель работы заключалась в разработке эффективного катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на основе цеолита структурного типа MFI.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- 1) Исследовать параметры реакции, влияющие на процесс дезактивации цеолитных катализаторов олигомеризации;
- 2) Разработать экспресс-методику определения устойчивости катализаторов олигомеризации к дезактивации;

- 3) Исследовать каталитические свойства цеолитов с разной локализацией и концентрацией кислотных центров в реакции олигомеризации бутиленов;
- 4) Установить факторы, влияющие на стабильность работы катализаторов олигомеризации;
- 5) Разработать лабораторный прототип промышленного катализатора олигомеризации и провести сравнительные каталитические испытания прототипа и промышленного аналога;
- 6) Провести масштабирование технологии производства катализатора до опытно-промышленной партии.

Объект исследования

Объектом исследования являются катализаторы на основе цеолитов структурного типа MFI, полученные в ходе гидротермального синтеза или постсинтетической обработкой.

Предмет исследования

Предметом исследования являются параметры гидротермального синтеза (соотношение алюминия и кремния, содержание воды в исходной смеси, наращивание кремниевой оболочки) и постсинтетической обработки (количество натрия, вносимого в структуру при ионном обмене, обработка водяным паром), оказывающее влияние на физико-химические и каталитические свойства исследуемых систем.

Методология и методы исследования

Структура, состав и свойства катализаторов исследованы с использованием комплекса физико-химических методов анализа: порошковой рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), температурно-программированной десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии адсорбированных молекул пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина. Каталитические свойства созданных систем были протестированы в реакции олигомеризации бутиленов в лабораторном проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. В качестве сырья для отработки

методик была использована бутан-бутиленовая фракция (ББФ) с массовой долей бутиленов различного состава 78,9 мас. % (производитель – МНПЗ).

Научная новизна

Установлены закономерности формирования полиалифатического и полиароматического кокса на цеолите структурного типа MFI в условиях реакции олигомеризации бутиленов.

Разработан подход, позволяющий оценивать устойчивость к дезактивации исследованных катализаторов благодаря формированию кокса только одного, полиароматического, типа.

Установлено, что стабильность работы катализатора олигомеризации олефинов зависит от концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Предложен метод синтеза композитного цеолитного катализатора, устойчивого к дезактивации в реакции олигомеризации за счёт инертной силикалитной оболочки.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные в диссертации экспериментальные данные могут быть использованы для создания научных подходов при разработке устойчивых к дезактивации цеолитных катализаторов олигомеризации лёгких олефинов.

Практическая значимость результатов определяется тем, что была разработана экспресс-методика, позволяющая определять стабильность работы катализаторов, не проводя исследования катализаторов на ресурс, которые могут длиться несколько недель. Был разработан и внедрён в промышленность новый катализатор олигомеризации лёгких алкенов в компоненты бензиновой фракции, позволяющий увеличить по сравнению с промышленным аналогом межрегенерационный пробег более чем в два раза, а выход целевых продуктов – на 35 %.

Основные положения, выносимые на защиту

– Низкая температура процесса олигомеризации способствует формированию полиалифатического и полиароматического кокса; повышение температуры до 380 °С приводит к образованию исключительно полиароматического кокса;

– Стабильность работы цеолитного катализатора олигомеризации лёгких алкенов может быть определена с помощью созданной экспресс-методики, основанной на формировании полиароматического кокса при температурах 380 – 550 °С;

– Кислотные центры Брэнстеда в микропорах незначительно влияют на стабильность работы катализатора олигомеризации, а основной вклад в дезактивацию вносят брэнстедовские кислотные центры на внешней поверхности цеолитных кристаллов;

– Композитный катализатор, на основе цеолита структурного типа MFI, покрытого оболочкой силикалита-1, обладает повышенной устойчивостью к дезактивации в реакции олигомеризации благодаря снижению концентрации брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности;

– Новый промышленный катализатор олигомеризации бутиленов обеспечивает двукратное увеличение межрегенерационного пробега и выхода олигомеризата более чем на 35 % по сравнению с традиционным промышленным катализатором.

Степень достоверности

Достоверность представленных в работе результатов обеспечена применением комплекса современного научно-технического оборудования, позволяющего провести надежное сопоставление физико-химических данных о цеолитных катализаторах и их каталитических свойств в модельной реакции олигомеризации бутиленов. Результаты работы опубликованы в российских и международных журналах и прошли рецензирование со стороны коллег-исследователей, что подтверждает высокую степень достоверности полученных результатов и обоснованность их интерпретации.

Публикации и сведения об апробации результатов исследований

Основное содержание работы в полной мере изложено в 10 публикациях (общим объёмом 10 печатных листов), из них 3 статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ», 4 патента РФ на изобретение и 3 тезиса

докладов на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты работы соискатель представил на научных российских и международных конференциях в рамках устных и стендовых сессий: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2017 и 2022 гг., Москва) и VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (2018 г., Уфа).

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке цели, задач и составлении программы исследований, подготовил и провел синтез всех каталитических систем, выполнил все каталитические эксперименты. Автору принадлежит ключевой вклад в обработку, интерпретацию и обсуждение данных всех физико-химических методов и каталитических результатов. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является определяющим и составляет от 40 до 70 %. Исследование структурных, текстурных и кислотных свойств катализаторов, а также интерпретацию полученных результатов автор проводил совместно с Поповым А.Г., Касьяновым И.А., Шкуропатовым А.В., Добряковой И.В., Казениной А.Д., Солоповым А.Б., Сорокиным С.Е. Соискатель проводил каталитические испытания образцов и обрабатывал результаты испытаний. Анализ и обсуждение полученных результатов, а также подготовку материалов к печати соискатель проводил совместно с научным руководителем Поповым А.Г.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка использованных в работе сокращений, а также списка цитируемой литературы.

Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 23 таблицы. Список литературы включает 132 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи, перечислены объекты и предмет исследования, описана

методология исследования, отражены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы, публикации по теме исследования.

Обзор литературы

Первая часть обзора литературы посвящена механизмам олигомеризации алкенов на различных катализаторах, в том числе и используемым в промышленности. Во второй части главы описаны структурные особенности цеолитов, их кислотные свойства и текстурные характеристики. В третьей части обзора рассмотрены основные механизмы дезактивации цеолитных катализаторов в ходе олигомеризации лёгких алкенов.

Экспериментальная часть

В главе 2 описаны методики синтеза и обработки цеолитов со структурой MFI (Таблица 1), а также способы модифицирования цеолитов при подготовке объектов для изучения в промышленных условиях. Представлены методы физико-химического анализа структурных, текстурных и морфологических характеристик материалов, используемых в работе, а также их кислотных свойств. Кроме того, в данной части описаны схема каталитической установки, условия каталитических испытаний, а также методы исследования образованных в ходе реакции продуктов.

Основные результаты работы

В разделе 3.1 описана разработка методики изучения дезактивации. Основные затруднения в изучении процесса дезактивации связаны с длительностью работы катализатора, поскольку зачастую катализаторы показывают одинаковую активность и стабильность в первые часы проведения экспериментов. На рисунке 1 представлены данные, полученные в ходе реакции олигомеризации бутиленов на цеолитных катализаторах структурного типа MFI. Образец H-MFI-40/ТПО получен при помощи обработки образца H-MFI-40 водяным паром при температуре 550 °С. Приведённая температура соответствует температуре эксперимента, при которой конверсия бутиленов находится на уровне 90 %. Из данных зависимостей видно, что стабильное время работы катализатора может достигать 60 сут. Можно отметить, что в начальном интервале катализатор, не подвергнутый обработке горячим

водяным паром, работает стабильнее, поэтому по первым часам работы катализатора некорректно определять стабильность его работы.

Таблица 1. Перечень основных объектов исследования, использованных в работе

Серия	Номенклатура	Комментарий
Исходные модельные цеолиты	H-MFI-40	Исходный образец
	H-MFI-40/ТПО	H-MFI-40, обработанный водяным паром
Образцы с различной концентрацией кислотных центров, полученные в ходе синтеза цеолитов	H-MFI-45 H-MFI-135 H-MFI-660 H-MFI-1070	Образцы, синтезированные с разным отношением Si/Al
Образцы с различной концентрацией кислотных центров, полученные в ходе модифицирования модельного цеолита	H-MFI-40	Исходный образец
	17% Na-MFI-40	Образцы, полученные в ходе ионного обмена протонов на ионы натрия из образца H-MFI-40
	30% Na-MFI-40	
	45% Na-MFI-40	
89% Na-MFI-40		
Образцы с различной оболочкой из силикалита-1 на поверхности кристаллов модельного цеолита	H-MFI-40	Исходный образец
	H-MFI-40/Sil-0	Образец H-MFI-40, обработанный NaOH
	H-MFI-40/Sil-1	Образец H-MFI-40/Sil-0, покрытый силикалитной оболочкой различной толщины
	H-MFI-40/Sil-2	
H-MFI-40/Sil-3		

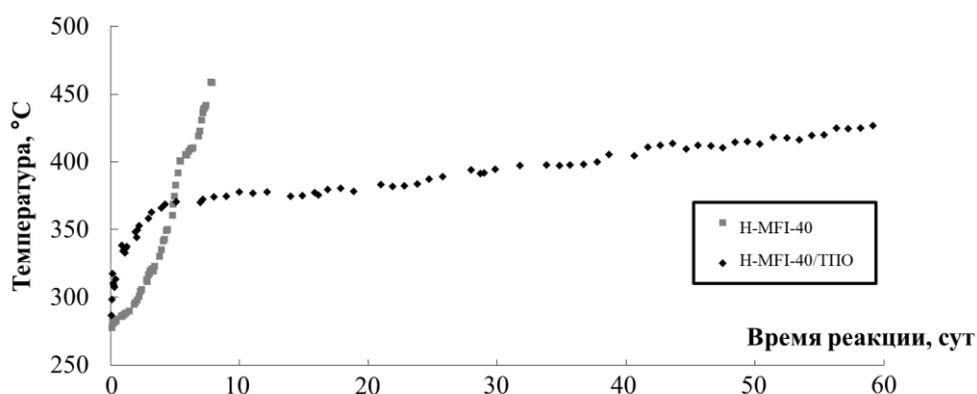


Рисунок 1. Зависимость приведённой температуры (при которой конверсия бутенов ~90 %) реакции от длительности эксперимента

В ходе исследований были определены условия проведения реакции, необходимые для корректного сравнения начальной конверсии на катализаторах. Как следует из данных термогравиметрического анализа, при температуре выше 380 °С отложения относительно лёгких продуктов уплотнения либо не образуются, либо обратимо разлагаются (Рисунок 2). Таким образом, использование температуры 380 °С или выше, по-видимому, уже позволяет корректно сравнивать катализаторы. Однако при данной температуре катализаторы дезактивируются достаточно медленно (Рисунок 2б), и требуется несколько десятков часов для значимого снижения конверсии за счёт коксообразования.

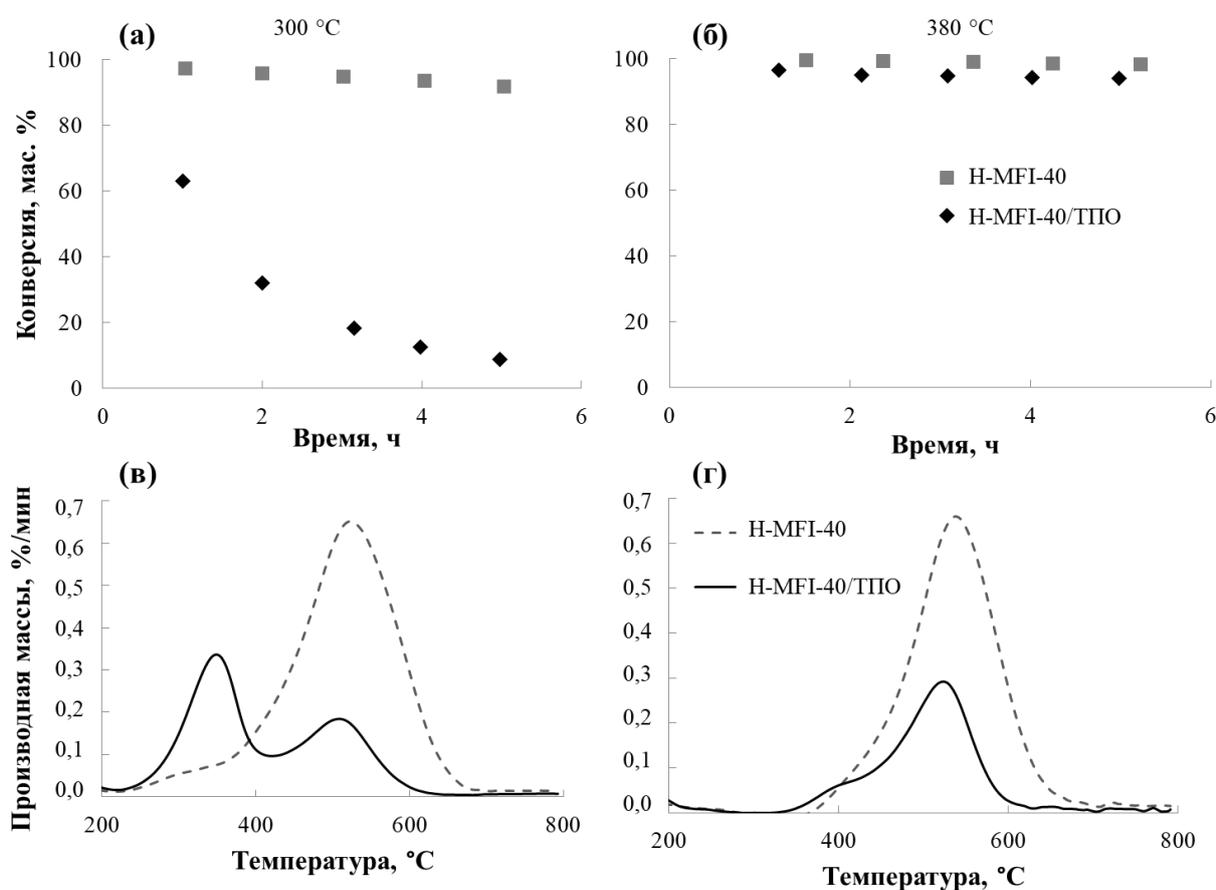


Рисунок 2. Конверсия бутиленов при 300 °С (а) и 380 °С (б); дериватограммы закоксованных образцов после экспериментов при 300 °С (в) и 380 °С (г)

Для ускорения коксообразования использовали кратковременное повышение температуры реакции. На рисунке 3 представлены данные термогравиметрического анализа отработанных образцов катализатора H-MFI-40 после олигомеризации бутиленов при температурах 270-600 °С.

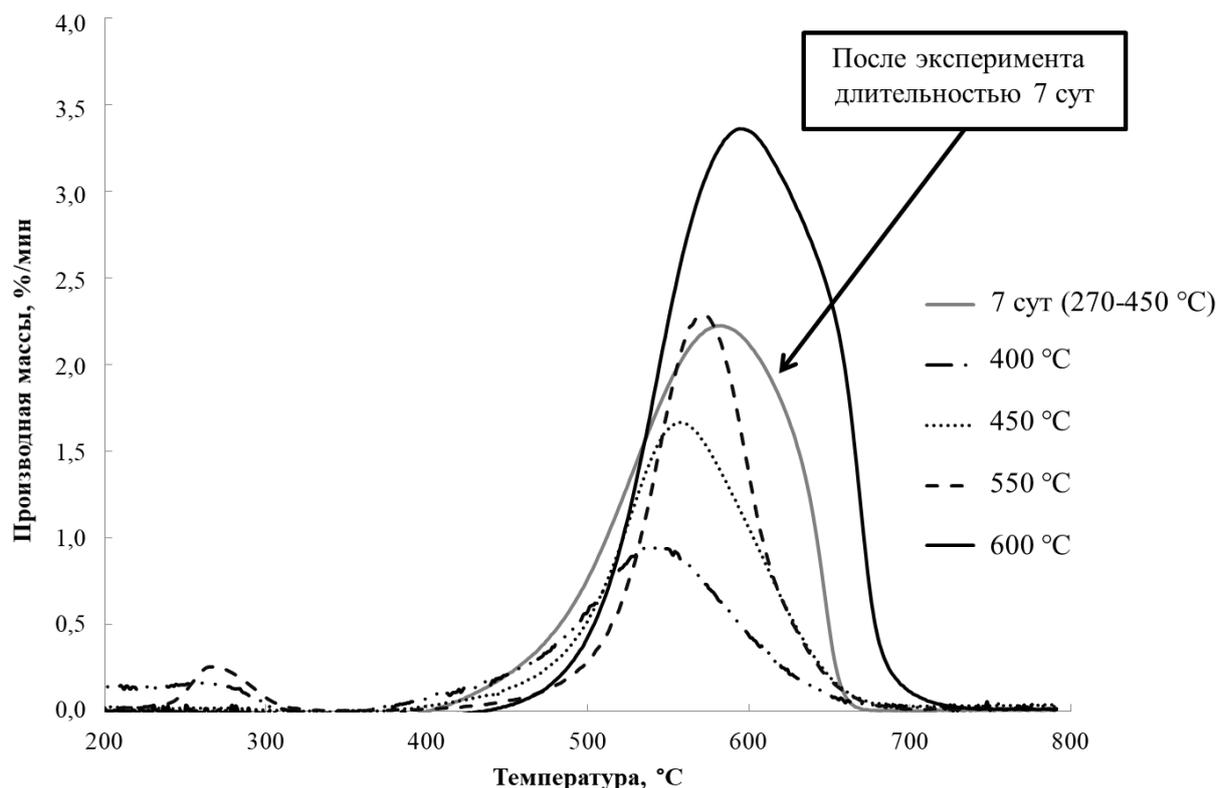


Рисунок 3. Дериватограммы образцов после экспериментов при разных температурах реакции (400 °С, 450 °С, 550 °С и 600 °С) и образца после эксперимента длительностью 7 сут

Как видно из рисунка 3, увеличение температуры процесса приводит к росту как количества кокса, так и температуры его отжига, а это указывает на увеличение доли полиалкил- и поликонденсированных ароматических соединений в коксовых отложениях. Для сравнения на рисунке также приведены данные для H-MFI-40 после эксперимента на ресурс в течение 7 сут. При выборе температуры ускоренной дезактивации необходимо учитывать несколько факторов. С одной стороны, даже быстро дезактивирующийся катализатор, такой как H-MFI-40 не должен быть полностью закоксован после ускоренной дезактивации и показывать близкую к нулю конверсию, иначе будет невозможно сравнивать между собой образцы с низкой устойчивостью к дезактивации. Поэтому количество кокса, формируемое в ходе ускоренной дезактивации, должно быть ниже, чем его количество на полностью дезактивированном катализаторе после испытаний на ресурс. С другой стороны, дезактивация должна привести к заметному снижению конверсии даже на стабильном катализаторе H-MFI-40/ТПО.

На основании проведённых исследований была разработана следующая методика ускоренной дезактивации, состоящая из трёх этапов:

1) Определение начальной активности катализатора

Определяемый параметр: конверсия бутиленов;

Условия: $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,5\text{ МПа}$, массовая скорость подачи сырья = $16,6\text{ ч}^{-1}$, длительность этапа – 1,5 ч;

2) Ускоренная дезактивация катализатора в жёстких условиях

Условия: $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,5\text{ МПа}$, массовая скорость подачи сырья = $16,6\text{ ч}^{-1}$, длительность этапа – 3 ч;

3) Определение активности катализатора после ускоренной дезактивации

Определяемый параметр: конверсия бутиленов;

Условия: $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,5\text{ МПа}$, массовая скорость подачи сырья = $16,6\text{ ч}^{-1}$, длительность этапа – 1,5 ч.

Общее время анализа по экспресс-методике составляет около 6 ч.

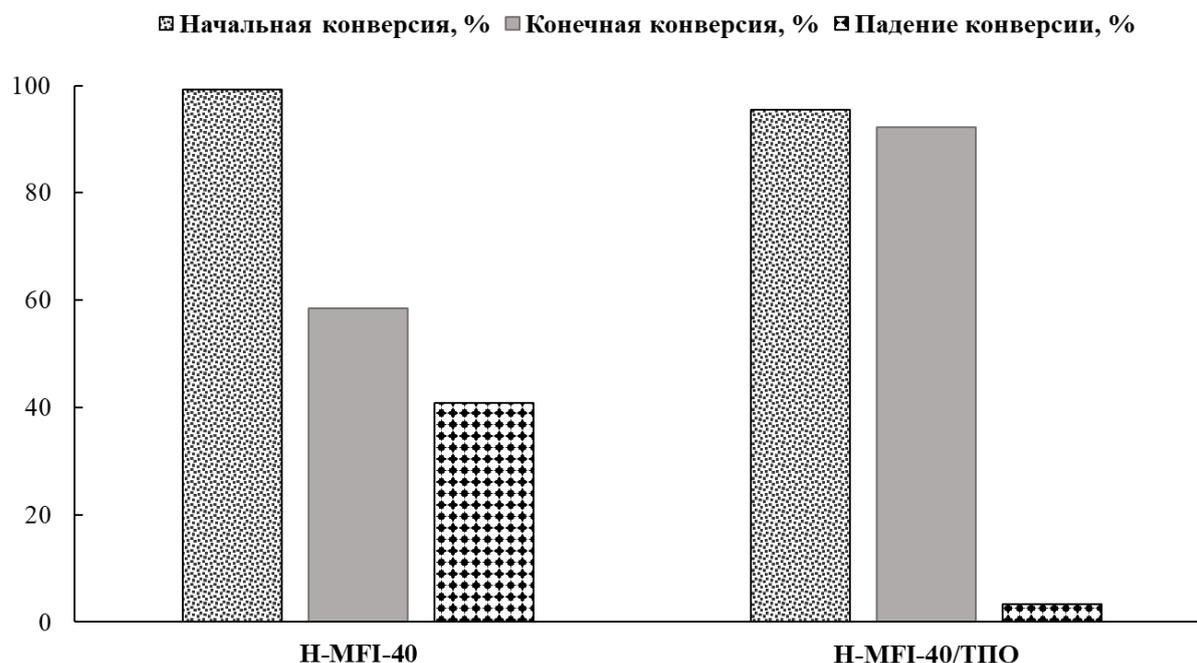


Рисунок 4. Сравнение катализаторов в режиме ускоренной дезактивации

Результаты испытаний катализаторов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО приведены на рисунке 4. Начальная конверсия образцов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО составляет 97,7 % и 92,9 %, соответственно, что, вероятно, связано с тем, что концентрация кислотных центров на необработанном образце выше. После этапа ускоренной

деактивации (550 °С, 3 ч) конверсия на H-MFI-40 снизилась на 40,8 %, а на H-MFI-40/ТПО – только на 3,4 %. Полученные данные хорошо согласуются с результатами экспериментов на ресурс, где длительности межрегенерационных пробегов составили 7 и 60 сут для H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО, соответственно.

Таким образом, была разработана методика, позволяющая оценивать стабильность работы катализатора олигомерзации олефинов. В дальнейших экспериментах данная методика была использована для сравнения каталитических систем различного состава.

В разделе 3.2 изложены результаты по изучению влияния кислотности катализаторов на стабильность их работы. Для этого была синтезирована серия образцов цеолитов с близкой морфологией кристаллов (Рисунок 5), но с различным отношением Si/Al (Таблица 2). Концентрацию кислотных центров Брэнстеда (БКЦ) определяли с помощью температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД NH₃).

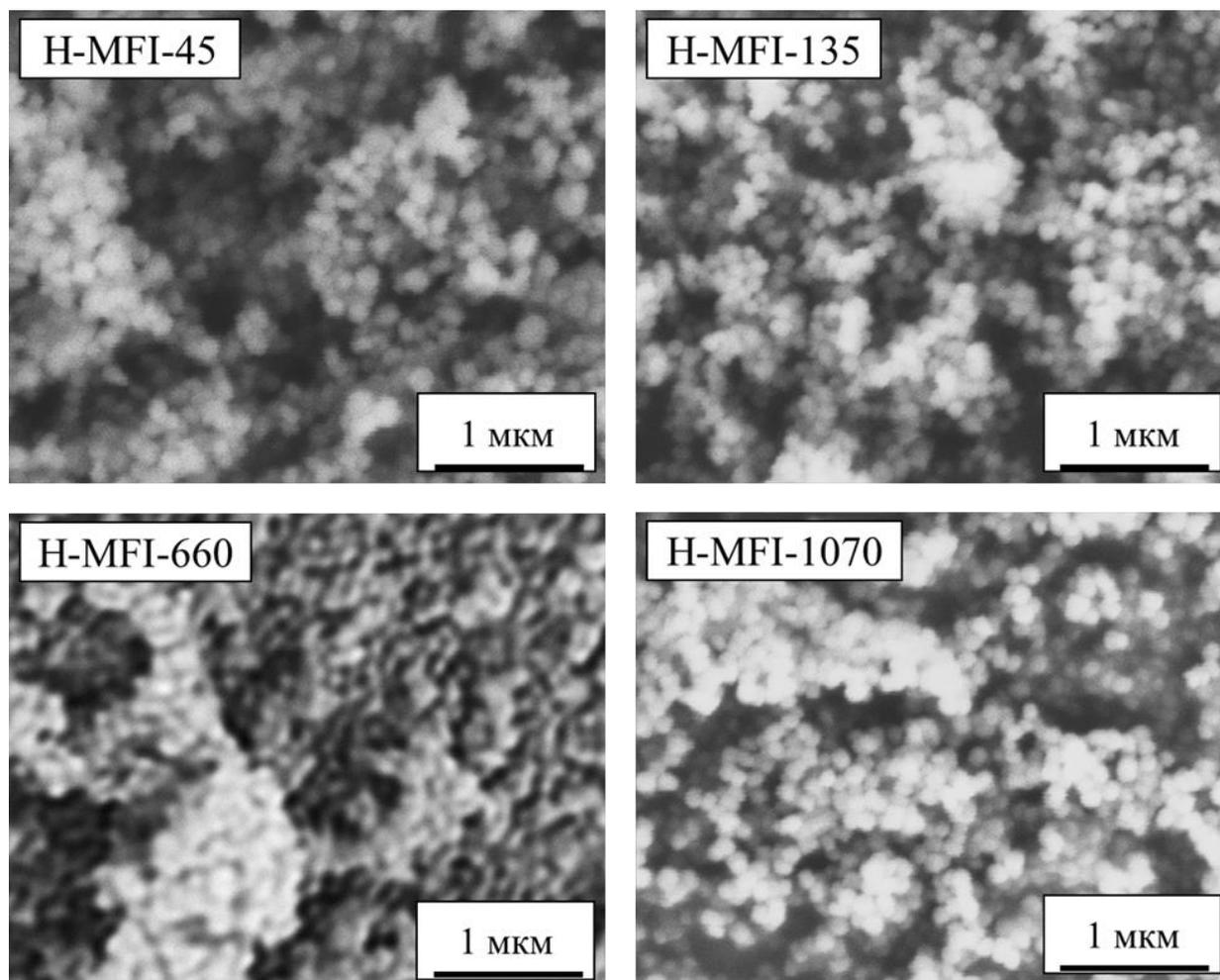


Рисунок 5. Микроснимки СЭМ образцов с разным отношением Si/Al

Снижение общей концентрации кислотных центров приводило к уменьшению начальной конверсии бутиленов. Максимальную устойчивость к дезактивации показал образец MFI-660, однако однозначно сказать, что именно концентрация кислотных центров, а не морфология кристаллов, влияет на стабильность работы катализаторов в данной серии нельзя, поскольку объём «транспортных мезопор» может различаться в полтора раза.

Таблица 2. Свойства катализаторов с разной общей кислотностью, полученных синтетически

Образец	H-MFI-45	H-MFI-135	H-MFI-660	H-MFI-1070
Общий объём пор, см ³ /г	0,23	0,28	0,26	0,30
Объём микропор, см ³ /г	0,13	0,15	0,13	0,15
Объём «мезопор», см ³ /г	0,10	0,13	0,13	0,15
Si/Al, моль/моль	45	135	660	1070
Концентрация сильных БКЦ по данным ТПД NH ₃ , мкмоль/г	228	101	32	20
Начальная конверсия, %	98,4	98,3	95,7	94,6
Падение конверсии, %	7,7	4,1	2,4	4,1
Содержание кокса, мас. %	21,0	22,7	9,7	15,6

Для того чтобы зафиксировать параметр морфологии была приготовлена новая серия образцов на основе одного образца цеолита, кислотность которого варьировали за счёт отравления части кислотных центров в ходе ионного обмена.

По методике ионного обмена с NaNO₃ была получена серия из пяти катализаторов с разной общей кислотностью. Данный метод позволил получить катализаторы с одинаковыми текстурными характеристиками, поскольку в качестве исходного катализатора использовали цеолит из одной серии производства. Три образца (17% Na-MFI-40, 30% Na-MFI-40, 45% Na-MFI-40) были получены однократным обменом в водном растворе нитрата натрия, а образец с наибольшим содержанием натрия в структуре (89% Na-MFI-40) был получен трёхкратным ионным обменом. На рисунке 6 представлены данные ТПД NH₃ для этой серии образцов. На кривой десорбции присутствуют 2 максимума: низкотемпературный (190-210 °С), к которому относят физически адсорбированные и

полиадсорбированные молекулы аммиака, а также слабые Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), и высокотемпературный (390-410 °С), который относят к сильным БКЦ и ЛКЦ. Как можно видеть, увеличение степени ионного обмена протонов на катионы натрия приводит к снижению концентрации БКЦ в образцах. Одновременно с этим у низкотемпературного пика 200 °С появляется плечо в интервале температур 260-280 °С, которое растёт с увеличением содержания натрия. Вероятно, появление плеча связано с присутствием на образцах после ионного обмена слабых Льюисовских центров – катионов натрия. Для оценки содержания сильных БКЦ в образцах было рассчитано количество аммиака, который десорбировали с образцов при температуре > 350 °С. Данные по концентрации сильных БКЦ представлены в таблице 2.

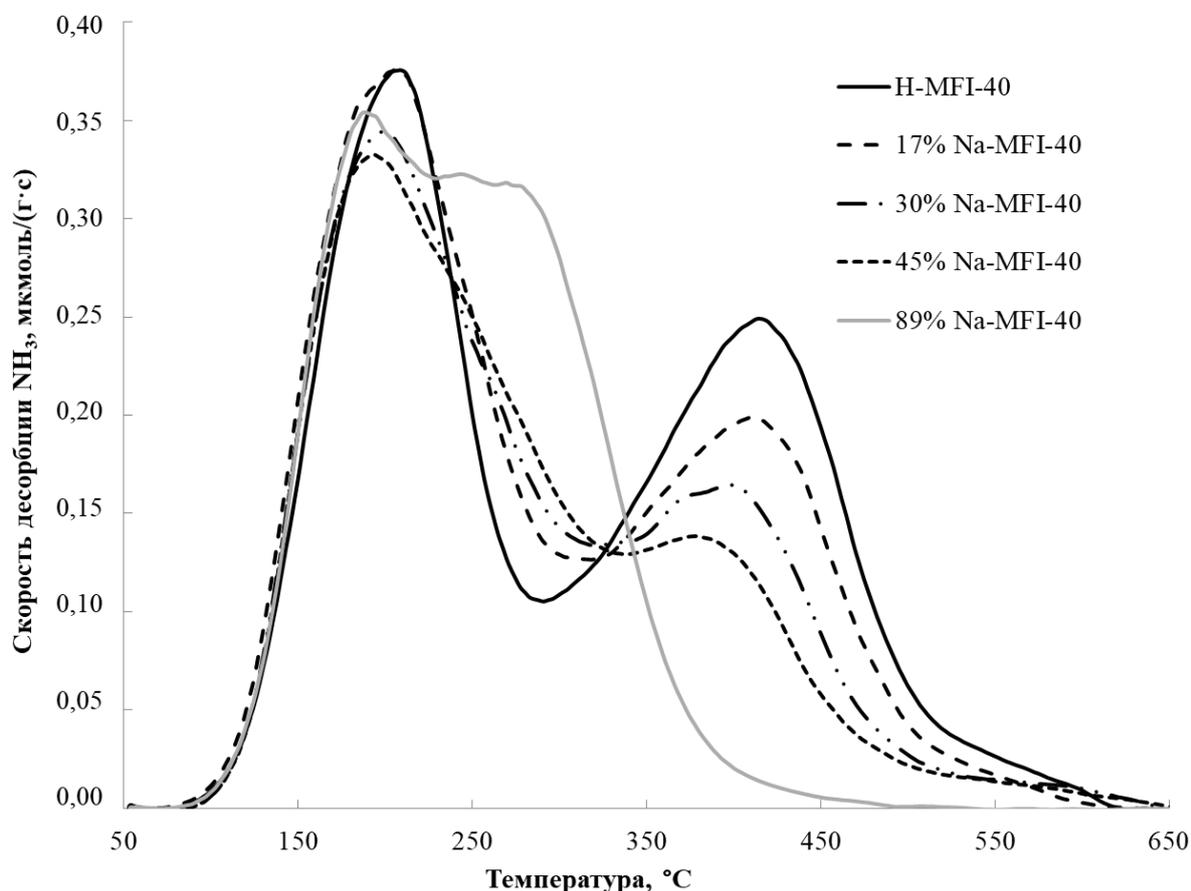


Рисунок 6. ТПД NH₃ на образцах с разной степенью катионного обмена на натрий

Для определения концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (ДТБП). Размер молекулы ДТБП не позволяет ей

проникать в поры цеолита, поэтому зонд может взаимодействовать только с БКЦ на внешней поверхности.

Как можно видеть из таблицы 3, начальная конверсия образцов варьировалась в пределах от 99,4 % для исходного кислотного образца до 93,4 % для образца с максимальным замещением протонов на натрий. Различия в падении конверсии после стадии ускоренной дезактивации также незначительны: для серии образцов эти значения отличаются между собой не более чем в 2 раза (разброс значений от 10,6 до 16,4 %). В то же время общая концентрация сильных кислотных центров изменяется в 10 раз, и поэтому общая кислотность не является причиной дезактивации катализаторов. Предполагается, что на устойчивость к дезактивации (и на коксообразование) влияет именно концентрация БКЦ на внешней поверхности, которая для данной серии образцов изменяется незначительно.

Таблица 3. Свойства катализаторов с разной общей кислотностью, полученных ионным обменом

Образец	Содержание Na, мас. %	Na/Al, моль/моль	Концентрация БКЦ по данным ТПД NH ₃ , мкмоль/г	Концентрация БКЦ по данным ИКС адс. ДТБП, мкмоль/г	Начальная конверсия, %	Падение конверсии, %	Содержание кокса, мас. %
H-MFI-40	<0,05	-	235	6,9	99,4	16,4	21,3
17% Na-MFI-40	0,15	0,17	185	5,1	97,5	12,7	20,5
30% Na-MFI-40	0,25	0,30	146	5,3	97,1	12,1	20,9
45% Na-MFI-40	0,42	0,45	111	5,8	98,4	10,6	20,6
89% Na-MFI-40	0,86	0,89	23	4,2	93,4	11,6	20,3

В разделе 3.3 представлены результаты экспериментов по изучению влияния концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитов на стабильность работы катализаторов.

В ходе гидротермальной обработки кристаллов цеолита H-MFI-40 были получены серии катализаторов с различной «толщиной» силикалитной оболочки. При таком подходе удаётся сохранить общую структуру системы и при этом сделать поверхность катализатора относительно инертной (Рисунок 7). Важно отметить, что и исследуемый в работе цеолит, и силикалит-1 имеют одинаковую топологию поверхности, т.е. одинаковые по структуре и размеру каналы и поры.

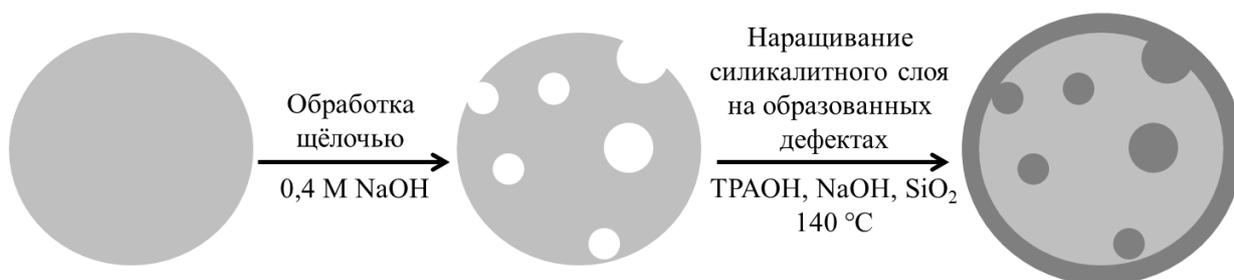


Рисунок 7. Схема модифицирования внешней поверхности цеолитных кристаллов

В таблице 4 представлены адсорбционные характеристики исходного цеолита (Н-MFI-40), цеолита, обработанного щёлочью (Н-MFI-40/Sil-0), и цеолитов с различной «толщиной» оболочки в порядке её возрастания: Н-MFI-40/Sil-1, Н-MFI-40/Sil-2, Н-MFI-40/Sil-3. Можно заметить, что при выщелачивании увеличился общий объём пор цеолита при сохранении прежнего объёма микропор и уменьшилось содержание кремния в структуре, что говорит о вымывании частей цеолита. После наращивания силикалитной оболочки соотношение кремния и алюминия в образце увеличивалось, при этом общий объём пор уменьшался, из чего можно сделать вывод, что в ходе гидротермального синтеза дефекты заросли структурой силикалита-1.

Таблица 4. Физико-химические свойства образцов с разной силикалитной оболочкой

	Si/Al, моль/моль	Общий объём пор, см ³ /г	Объём микропор, см ³ /г	Объём «мезопор», см ³ /г
Н-MFI-40	40	0,24	0,11	0,13
Н-MFI-40/Sil-0	35	0,32	0,11	0,21
Н-MFI-40/Sil-1	50	0,27	0,11	0,16
Н-MFI-40/Sil-2	60	0,25	0,10	0,15
Н-MFI-40/Sil-3	120	0,23	0,12	0,11

На кривых изотерм адсорбции-десорбции (Рисунок 8) можно увидеть, что после обработки цеолита щёлочью образовались мезопоры, чему соответствует характерная петля гистерезиса. Затем при наращивании оболочки создавались затруднения выхода десорбирующегося азота из пор, при этом гистерезис становился более выраженным. Дальнейшее уменьшение гистерезиса, видимо, связано с тем, что мезопоры также зарастают силикалитом-1, вследствие чего их объём и количество уменьшаются, однако объём микропор остаётся постоянным.

Таким образом, в ходе модифицирования внешней поверхности кристаллов увеличивается не толщина слоя инертной оболочки, а скорее плотность оболочки, вследствие чего кислотные центры в дальнейшем становятся менее доступными.

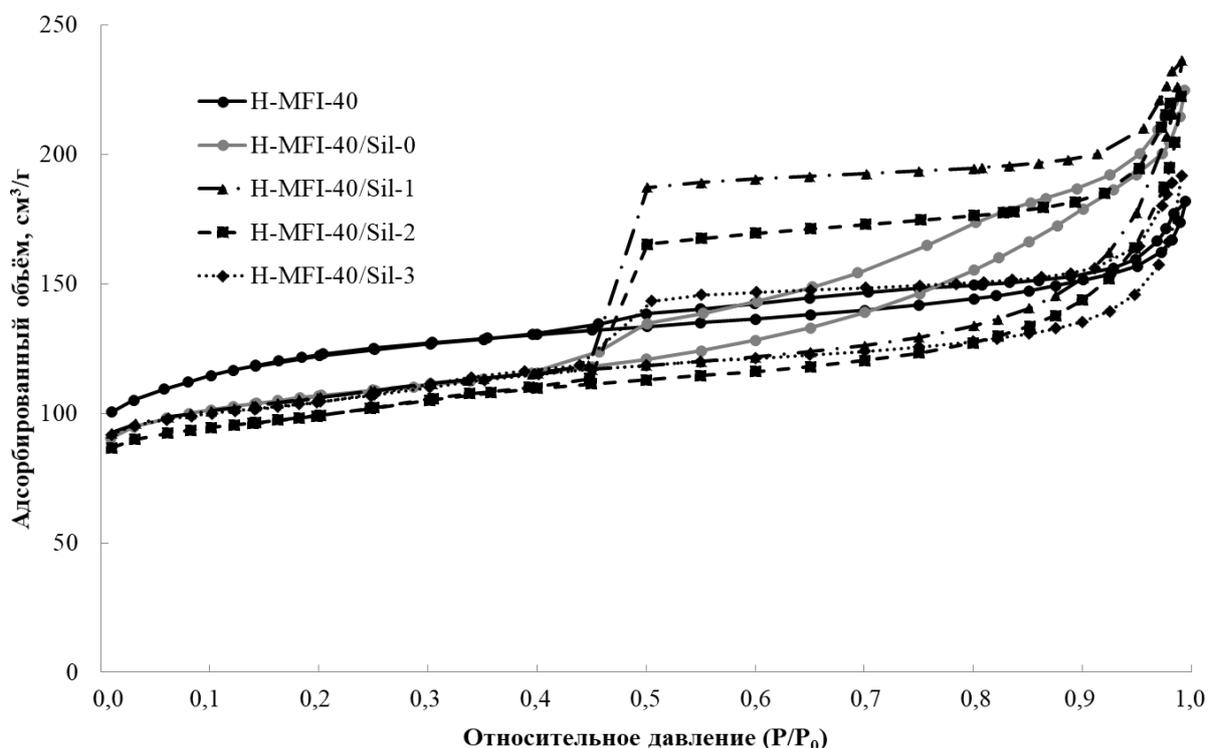


Рисунок 8. Изотермы адсорбции-десорбции азота для цеолитов с различной оболочкой

Исследования кислотных характеристик катализаторов при помощи метода ТПД NH_3 показывают, что общая концентрация кислотных центров падает с увеличением доли силикалата в образцах, что согласуется с данными элементного анализа по соотношению кремния и алюминия. Тот факт, что пропорционально уменьшаются оба пика десорбции, вероятно, связан с тем, что кислотный цеолитный компонент разбавляется инертным силикалатом, соответственно уменьшается удельная концентрация кислотных центров в катализаторах. Для более подробного и точного изучения кислотных свойств катализаторов был использован метод ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов – пиридина и ДТБП.

Доля цеолита в полученном композитном катализаторе (Таблица 5) была рассчитана из данных по содержанию кремния и алюминия в структуре. Для определения общей концентрации брэнстедовских кислотных центров были проведены исследования при помощи метода ИКС адсорбированного пиридина. Полученные данные хорошо согласуются с данными ТПД NH_3 .

Таблица 5. Кислотные свойства цеолитов с модифицированной поверхностью кристаллов

Катализатор	H-MFI-40	H-MFI-40/Sil-1	H-MFI-40/Sil-2	H-MFI-40/Sil-3
Si/Al, моль/моль	40	50	60	120
Доля цеолита, мас. %	100	71	53	28
Концентрация БКЦ, мкмоль/г	234	210	145	42
Концентрация БКЦ на внешней поверхности, мкмоль/г	9,0	1,4	0,6	0,4

При помощи метода ИК-спектроскопии адсорбированного ДТБП были изучены кислотные свойства внешней поверхности катализаторов. На рисунке 9 помимо образцов цеолитов также представлен спектр, соответствующий силикалиту-1.

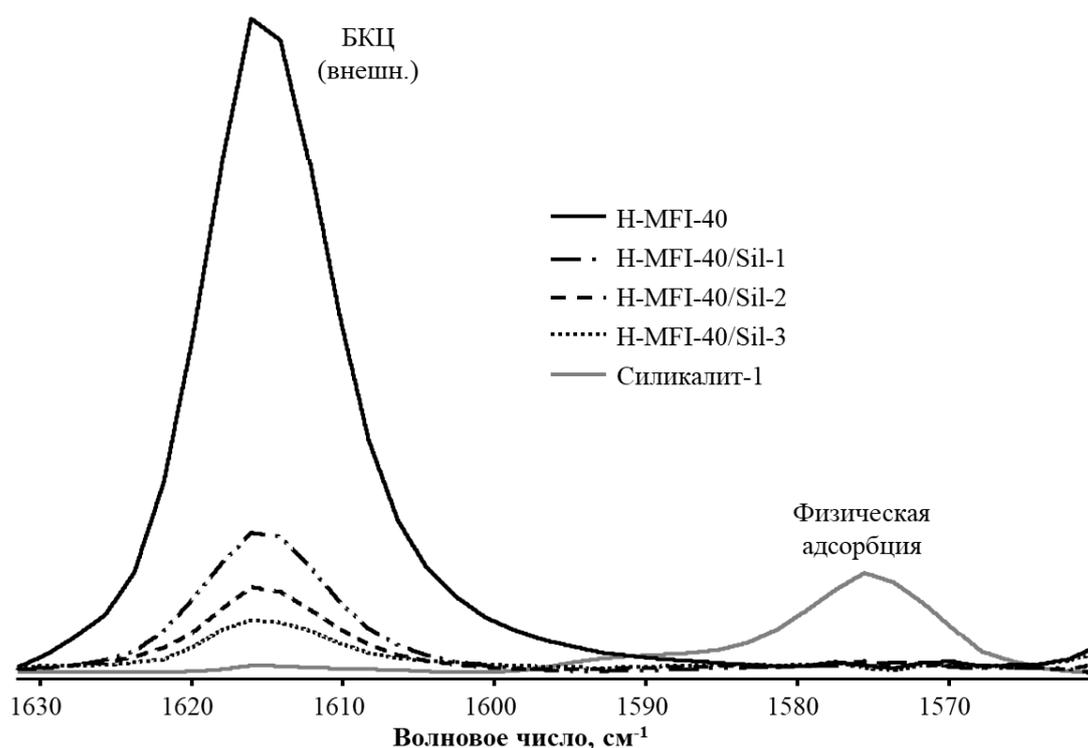


Рисунок 9. ИК-спектр адсорбированного ДТБП на различных материалах со структурой MFI

Как можно видеть, силикалит-1 не обладает какой-либо брэнстедовской кислотностью, на наличие которой указывает полоса при 1615 см^{-1} . При увеличении доли силикалитной оболочки полоса, соответствующая брэнстедовским кислотным

центрам на внешней поверхности, существенно уменьшается. Исходя из представленных данных (Таблица 5) видно, что изменение концентрации кислотных центров Брэнстеда на внешней поверхности имеет иной характер, нежели изменение общей концентрации кислотных центров Брэнстеда. Таким образом, почти все кислотные центры на внешней поверхности удалось покрыть инертной силикалитной оболочкой.

В ходе каталитических испытаний было установлено, что с увеличением доли силикалита-1 в образцах стабильность работы катализаторов возрастает (Таблица 6). Увеличение стабильности работы катализатора можно связать как с уменьшением общей концентрации кислотных центров Брэнстеда, так и с уменьшением концентрации кислотных центров Брэнстеда на внешней поверхности. Однако ранее в работе для серии образцов цеолита, в которой часть БКЦ была заменена на натрий, было показано, что общая концентрация кислотных центров Брэнстеда не влияет на стабильность работы. Поэтому был сделан вывод о том, что именно высокая концентрация БКЦ на внешней поверхности цеолитов ведёт к быстрой дезактивации катализатора.

Таблица 6. Содержание кокса в цеолитах с различной силикалитной оболочкой

Катализатор	H-MFI-40	H-MFI-40/Sil-1	H-MFI-40/Sil-2	H-MFI-40/Sil-3
Объём «мезопор», см ³ /г	0,13	0,16	0,15	0,11
Концентрация БКЦ на внешней поверхности, мкмоль/г	9,0	1,4	0,6	0,4
Падение конверсии, %	16,4	10,1	7,0	4,3
Количество тяжёлого кокса, мас. %	21,3	23,0	22,0	15,7

После экспериментов катализаторы были проанализированы на содержание в них коксовых отложений. В таблице 6 представлены данные, на основе которых можно заключить, что количество кокса в катализаторах зависит от объёма «мезопор» катализаторов. Можно отметить любопытный факт, что количество кокса на образцах H-MFI-40/Sil-1 и H-MFI-40/Sil-2 немного больше, чем на образце

H-MFI-40, однако работают они стабильнее. То есть кокс, образующийся после ускоренной дезактивации, не мешает катализаторам вести реакцию. По-видимому, в этих случаях кокс заполняет доступные пустоты («закрытые» мезопоры) в структуре композитного материала. В образце H-MFI-40/Sil-3 содержание кокса меньше, что, по-видимому, связано с тем, что объём «мезопор» становится меньше, и соответственно, становится меньше места для локализации кокса в структуре.

Таким образом, было показано, что стабильность работы катализаторов в олигомеризации бутиленов увеличивается при уменьшении концентрации кислотных центров на их внешней поверхности. Также установлено, что количество кокса в композитных системах не коррелирует со стабильностью работы катализатора, но зависит от доли транспортных мезопор в объёме кристалла.

Результаты, полученные в рамках диссертационной работы, легли в основу промышленного катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции – КОБ-1 (Катализатор Олигомеризации Бутиленов). В разделе 3.4 подробно описана работа по внедрению КОБ-1 на Московском нефтеперерабатывающем заводе, которая включала в себя стадии разработки лабораторного прототипа катализатора, пилотных и ресурсных испытаний, наработки опытно-промышленной партии катализатора и опытно-промышленные испытания.

На первой стадии была разработана формула нового катализатора КОБ-1. Состав активной фазы катализатора разрабатывали с учётом следующих важных требований, обоснованных в ходе лабораторных экспериментов:

- 1) Структура MFI: она обеспечивает устойчивость к дезактивации из-за затруднений при формировании поликонденсированных ароматических углеводородов внутри пор;
- 2) Относительно небольшие кристаллы (200-300 нм), снижающие диффузионные ограничения при транспортировке продуктов из зоны протекания реакции;
- 3) Отношение $Si/Al = 40$ в цеолите, что эквивалентно концентрации кислотных центров ~ 220 мкмоль/г: умеренная общая кислотность обеспечивает баланс активности и селективности по целевым продуктам (более низкая кислотность уменьшит конверсию бутиленов, а более высокая – селективность в целевую фракцию олефинов C_{5+} за счёт протекания вторичных процессов ароматизации);

- 4) Кислотность внешней поверхности должна быть < 5 мкмоль/г;
 5) Обработка катализатора водяным паром (для увеличения времени стабильной работы).

Сравнительные испытания на этой стадии показали, что новый катализатор обладает более высокими показателями конверсии и выхода бензиновой фракции по сравнению с промышленным аналогом (ПА). Квалификационные испытания пробы олигомеризата на соответствие требованиям ТУ 38.401-58-248-99 были проведены в испытательной лаборатории нефтепродуктов РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.

Пилотные и ресурсные испытания, проведённые на базе АО «ЭЛИНП» (г. Электрогорск, Московская область), подтвердили выводы, сделанные в ходе лабораторных испытаний. Более того, уже на данном этапе КОБ-1 показал более чем двукратное увеличение межрегенерационного пробега по сравнению с ПА.

Наработку опытно-промышленной партии КОБ-1 в количестве 8 т проводили на базе АО «Редкинский катализаторный завод» (г. Редкино, Тверская область). Важным этапом наработки была адаптация лабораторной схемы производства катализатора к условиям производственной площадки.

Таблица 7. Результаты пробегов на блоке олигомеризации АО «Газпромнефть – МНПЗ» с использованием катализаторов ПА и КОБ-1

Наименование показателя	Промышленный аналог ПА	КОБ-1
Межрегенерационный пробег, сут	25	55
Выход олигомеризата, мас. %	19,9	27,2
Конверсия бутиленов, %	43,1	56,7
Октановое число по:		
- моторному методу	80,0	79,9
- исследовательскому методу	93,0	92,8
Доля олефинов, мас. %	57,7	51,1

Опытно-промышленные испытания катализатора были проведены на блоке олигомеризации АО «Газпромнефть – МНПЗ» (г. Москва). Основные результаты испытаний представлены в таблице 7. Как можно видеть из таблицы,

КОБ-1 обеспечивает двукратное увеличение межрегенерационного пробега на блоке олигомеризации. Кроме того, высокая активность созданного катализатора позволяет увеличить выход олигомеризата более чем на 35 % по сравнению с ПА. Небольшое снижение октанового числа олигомеризата и содержания олефинов на КОБ-1 вызвано более высокой активностью катализатора на начальном этапе пробега. Благодаря перечисленным преимуществам экономический эффект от применения разработанного катализатора оценивается в 200 млн. рублей в год. По результатам пробега принято решение о внедрении катализатора олигомеризации олефинов КОБ-1 в промышленных условиях АО «Газпромнефть-МНПЗ».

Основные результаты и выводы

- 1) Установлено, что проведение олигомеризации бутиленов при температурах ниже 380 °С сопровождается формированием полиалифатического и полиароматического кокса. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию исключительно полиароматического кокса.
- 2) Разработана экспресс-методика, позволяющая сравнивать стабильность работы катализаторов олигомеризации, результаты которой хорошо согласуются с экспериментами на длительность работы катализатора.
- 3) Показано, что концентрация брэнстедовских кислотных центров в микропорах незначительно влияет на стабильность работы цеолитного катализатора олигомеризации.
- 4) Обнаружено, что основной вклад в дезактивацию катализатора олигомеризации вносят брэнстедовские кислотные центры на внешней поверхности цеолитных кристаллов.
- 5) Предложен метод синтеза композитного цеолитного катализатора со структурой MFI, устойчивого к дезактивации в реакции олигомеризации за счёт меньшей концентрации кислотных центров Брэнстеда на внешней поверхности.
- 6) Разработан и внедрён на Московском нефтеперерабатывающем заводе новый катализатор олигомеризации бутиленов, который позволил увеличить межрегенерационный пробег более чем в 2 раза, а выход олигомеризата вырос более чем на 35 % по сравнению с традиционным промышленным катализатором.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Попов, А.Г. Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолита MFI в процессе олигомеризации лёгких алкенов / А.Г. Попов, **А.В. Ефимов**, И.И. Иванова // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 4. – С. 405–409. IF: 1.03 (РИНЦ 2019)
2. Popov, A.G. Determination of the Service Life of Zeolite Oligomerization Catalysts by Accelerated Deactivation Testing / A.G. Popov, **A.V. Efimov**, A.V. Kleimenov, S.E. Kuznetsov, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2019. – V. 59. – № 8. – P. 903–909. IF: 1.19 (WoS 2021)
3. Kasyanov, I.A. Nanocrystalline Materials of MFI Structure: Synthesis in a Fluorinated Surfactant Medium and Acidity Characterization / I.A. Kasyanov, **A.V. Efimov**, A.G. Popov, A.L. Grachev, I.V. Dobryakova // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – № 8. – P. 835–842. IF: 1.19 (WoS 2021)

Список патентов РФ на изобретение:

4. Патент 2633882 РФ. Цеолитсодержащий катализатор олигомеризации и способ его приготовления / **А.В. Ефимов**, С.Е. Кузнецов, В.Д. Мирошкина, Е.Е. Князева, А.В. Клейменов, И.И. Иванова, Д.А. Федосов, А.Г. Попов // Бюл. – 2017. – № 29. – 7 с.
5. Патент 2635110 РФ. Способ получения бензиновых фракций из олефинсодержащих газов / А.Г. Попов, **А.В. Ефимов**, В.С. Павлов, Е.Е. Князева, И.И. Иванова // Бюл. – 2017. – № 31. – 6 с.
6. Патент 2644781 РФ. Способ получения бензиновых фракций углеводородов из олефинов / А.Г. Попов, **А.В. Ефимов**, Е.Е. Князева, Д.А. Федосов, И.И. Иванова, С.Е. Кузнецов, В.Д. Мирошкина, А.В. Клейменов // Бюл. – 2018. – № 5. – 7 с.
7. Патент 2676691 РФ. Способ тестирования устойчивости к дезактивации цеолитных катализаторов высокотемпературной олигомеризации олефинов в бензиновую фракцию / А.Г. Попов, **А.В. Ефимов**, Е.Е. Князева, Д.А. Федосов,

И.И. Иванова, С.Е. Кузнецов, В.Д. Мирошкина, А.В. Клейменов // Бюл. – 2019. – № 1. – 7 с.

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций:

8. Ефимов, А.В. Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолитов в процессе олигомеризации лёгких алкенов [Электронный ресурс] / **А.В. Ефимов** // Материалы VIII научной конференции молодых учёных «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017». – М.: Издательство «Перо», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 290.
9. Ефимов, А.В. Олигомеризация лёгких алкенов на гибридных катализаторах, содержащих цеолит структуры MFI и силикалит-1 / **А.В. Ефимов**, А.Г. Попов, И.И. Иванова // Тезисы докладов VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – М.: Издательство НП «НЦО», 2018. – С. 102-103.
10. Ефимов, А.В. Олигомеризация бутиленов на композитных катализаторах MFI/силикалит-1: роль локализации кислотных центров [Электронный ресурс] / **А.В. Ефимов** // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2022. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 262.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Попову А.Г. за интерес к работе и помощь в постановке задач и к.х.н. Касьянову И.А. за большую поддержку при подготовке рукописи диссертации. Автор благодарит весь коллектив лаборатории кинетики и катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за помощь и поддержку при работе над диссертацией.

Автор также выражает благодарность коллективу ПАО «Газпром нефть», принимавшему участие в разработке и внедрении катализатора олигомеризации лёгких алкенов на АО «Газпромнефть – МНПЗ».

ДЛЯ ЗАМЕТОК