

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
Химический факультет

на правах рукописи

Ефимов Андрей Владимирович

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

1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. А.Г. Попов

МОСКВА – 2022

Содержание

Введение	4
1 Обзор литературы	9
1.1 Олигомеризация алкенов	9
1.1.1 Промышленная олигомеризация лёгких алкенов.....	9
1.1.2 Олигомеризация лёгких алкенов на кислотах	11
1.1.3 Олигомеризация алкенов на цеолитных катализаторах.....	13
1.2 Цеолиты	19
1.2.1 Краткая справка о цеолитах.....	19
1.2.2 Структура цеолитов	19
1.2.3 Кислотные свойства цеолитов.....	23
1.2.4 Модифицирование кислотных свойств цеолитов.....	24
1.2.5 Физико-химические методы исследования кислотных свойств цеолитов	26
1.2.6 Цеолиты в олигомеризации алкенов	30
1.3 Деактивация цеолитных катализаторов в процессе олигомеризации	33
2 Экспериментальная часть	41
2.1 Реагенты для синтеза и модифицирования цеолитов структуры MFI.....	41
2.2 Синтез цеолитов	41
2.3 Постсинтетическая обработка цеолитов	42
2.4 Физико-химические методы анализа объектов исследования	44
2.5 Каталитические свойства исследуемых образцов.....	46
3 Результаты и их обсуждение	49
3.1 Разработка подходов для определения скорости деактивации катализаторов олигомеризации	49
3.2 Влияние кислотности на стабильность работы цеолитных катализаторов .	58
3.3 Влияние концентрации кислотных центров внешней поверхности цеолита на стабильность его работы	63
3.4 Промышленное внедрение катализатора на Московском нефтеперерабатывающем заводе	72

4	Заключение.....	89
5	Список сокращений и условных обозначений	90
6	Список литературы	91

Введение

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 [1].

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 [2]. 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 %.

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.

1 Обзор литературы

1.1 Олигомеризация алкенов

Олигомеризация – химический процесс образования олигомеров из мономеров или смеси мономеров. В свою очередь, мономер – это молекула или группа молекул, которые могут образовывать составные звенья [3].

1.1.1 Промышленная олигомеризация лёгких алкенов

В промышленности олигомеризацию лёгких алкенов используют для получения пластификаторов, ПАВ, бензиновых и дизельных фракций. Процессы для получения топлив приведены в таблице 1.1 [4].

Несмотря на то, что процесс олигомеризации на кислотных катализаторах известен с тридцатых годов двадцатого века, он всё ещё представляет интерес для изучения в настоящее время. Объёмы топлива, получаемого только в ходе данного процесса, сложно установить, поскольку олигомеризацию не оценивают отдельно от остальной нефтепереработки. В настоящее время примерно на 9 % нефтеперерабатывающих заводов мира внедрён процесс олигомеризации [5].

Процессы получения олигомеров «CatPoly» и «InAlk» при помощи «твёрдой фосфорной кислоты» (нанесённой на кизельгур) различаются условиями их проведения. Процесс «CatPoly» протекает при высоком давлении в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора, в процессе «InAlk» реакцию проводят при низком давлении в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора, обычно в качестве сырья в этом процессе используют изобутилен [4].

Ионообменные смолы в основном используют для олигомеризации изобутилена. Реакцию проводят в мягких условиях, 100 °С и 1-2 МПа. В качестве недостатка можно отметить низкую термическую стабильность ионообменных смол.

Аморфные алюмосиликаты используют для олигомеризации линейных олефинов, но степень превращения реагентов меньше, чем при использовании цеолитов в качестве катализаторов [6].

По сравнению с перечисленными катализаторами, преимущества цеолитов состоят в том, что они экологичны, не вызывают коррозию, их легко регенерировать. Кроме того, возможно подобрать нужную по размеру каналов структуру цеолита, удобную для выполнения поставленной задачи [7-9]. Поэтому в настоящее время

цеолиты структуры MFI (ZSM-5) широко используются в промышленности, например, в процессе MOGD (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate) и COD (Conversion of Olefins to Distillate) [10, 11]. Также известен процесс EMOGAS (ExxonMobil Olefins to Gasoline), в котором в качестве катализаторов выступают цеолиты других структурных типов, например, MFS (ZSM-57) и TON (ZSM-22), данный процесс разработан для переоснащения установок, работавших с «твёрдой фосфорной кислотой» [4].

Таблица 1.1. Процессы олигомеризации алкенов в промышленности [4]

Катализатор	Процесс	Компания	Основное использование продукта
«Твёрдая фосфорная кислота»	CatPoly	UOP	Бензин, реактивное топливо
	InAlk	UOP	Бензин
Катионообменные смолы	NExOCTANE	Fortum Oy	Бензин
Алюмосиликаты	Polynaphta	IFP/Axens	Дизельное топливо
	Selectopol	IFP/Axens	Бензин
Цеолит типа MFI	MOGD	ExxonMobil	Бензин, дизельное топливо
	COD	PetroSA	Дизельное топливо
Цеолиты типа TON, MFS	EMOGAS	ExxonMobil	Бензин, дизельное/реактивное топливо

В таблице 1.2 представлены характеристики получаемых в ходе процессов топлив. Октановое число возрастает при увеличении разветвлённости образующихся продуктов. На катализаторе типа MFI, ввиду того что он обладает системой узких пор, образуются менее разветвлённые продукты. При производстве бензиновой фракции это является недостатком, поскольку снижает октановое число продукта, однако при получении дизельной фракции использование типа MFI и

других узкопористых цеолитов является преимуществом, поскольку повышает цетановое число продукта [4].

Таблица 1.2. Характеристики продуктов, полученных в ходе процессов на разных катализаторах [4]

Свойства	«Твёрдая фосфорная кислота»	Алюмосиликаты	Цеолит типа MFI
	Сырьё C ₃ -C ₅	Сырьё C ₃ -C ₆	Сырьё C ₃ -C ₆
Нафта (T _{кип} < 177 °C) / Дистиллят (T _{кип} > 177 °C)	80/20	35/65	35/65
Исследовательское октановое число	95–97	92–94	81–85
Моторное октановое число	81–82	71–72	74–75
Плотность, кг/м ³	750-760	~810	~790

1.1.2 Олигомеризация лёгких алкенов на кислотах

Впервые в промышленности, для получения полимербензина в качестве катализатора была предложена «твёрдая фосфорная кислота» (нанесённая на кизельгур) при 230 °C и 1,4-3,0 МПа. В ходе реакции были получены продукты с октановым числом 81, в то время как традиционный бензин имел показатель октанового числа 64 [12, 13]; позднее в ходе олигомеризации бутенов удалось получить и топливо с большим октановым числом 98-100 [14]. Предложенный механизм образования продуктов олигомеризации через образование эфира с фосфорной кислотой изображён на рисунке 1.1.

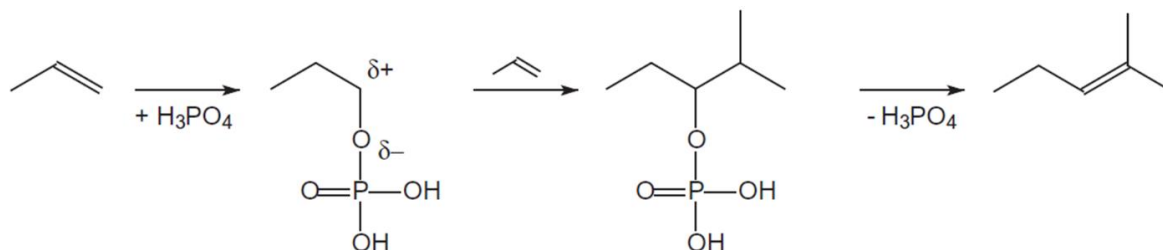


Рисунок 1.1. Механизм олигомеризации на фосфорной кислоте [4]

Также возможна олигомеризация алкенов и на серной кислоте. Для такой реакции предложен несколько иной механизм, через образование карбениевого иона

(Рисунок 1.2). Более подробная схема олигомеризации 2,3,3-триметил-1-бутена на серной кислоте изображена на рисунке 1.3. На первой стадии образуется карбениевый ион на протоне серной кислоты, в последующих стадиях возможны изомеризация, крекинг и последующая олигомеризация продуктов [15].

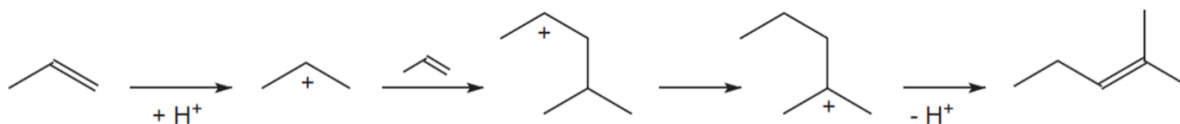


Рисунок 1.2. Механизм олигомеризации с образованием карбениевого иона [4]

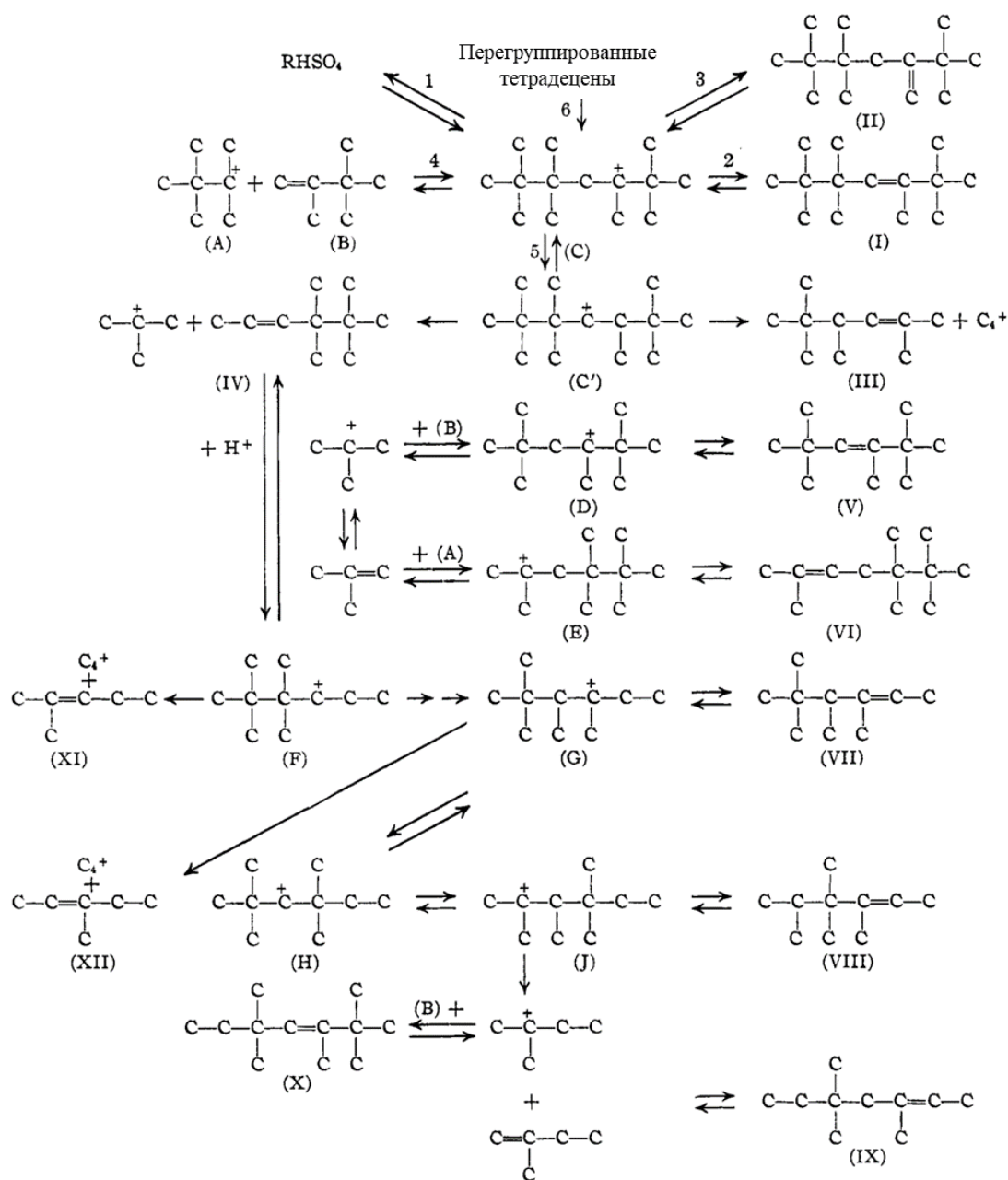


Рисунок 1.3. Схема олигомеризации 2,3,3-триметил-1-бутена на серной кислоте [15]

В настоящее время в качестве носителя для фосфорной кислоты, помимо кизельгура, используют и другие носители, такие как: цеолиты, алюмосиликаты, активированный уголь [16]. В качестве преимуществ олигомеризации на фосфорной и серной кислотах можно отметить высокую селективность в разветвлённые молекулы фракции C₅-C₁₂, однако катализаторы на основе твёрдой фосфорной и серной кислот обладают рядом недостатков: вымывание кислоты, коррозия оборудования и малый срок работы катализатора (около шести месяцев, при этом регенерация катализатора невозможна) [4, 7].

1.1.3 Олигомеризация алкенов на цеолитных катализаторах

На рисунке 1.4 схематично изображён механизм олигомеризации на брэнстедовских кислотных центрах (БКЦ) цеолитного катализатора.

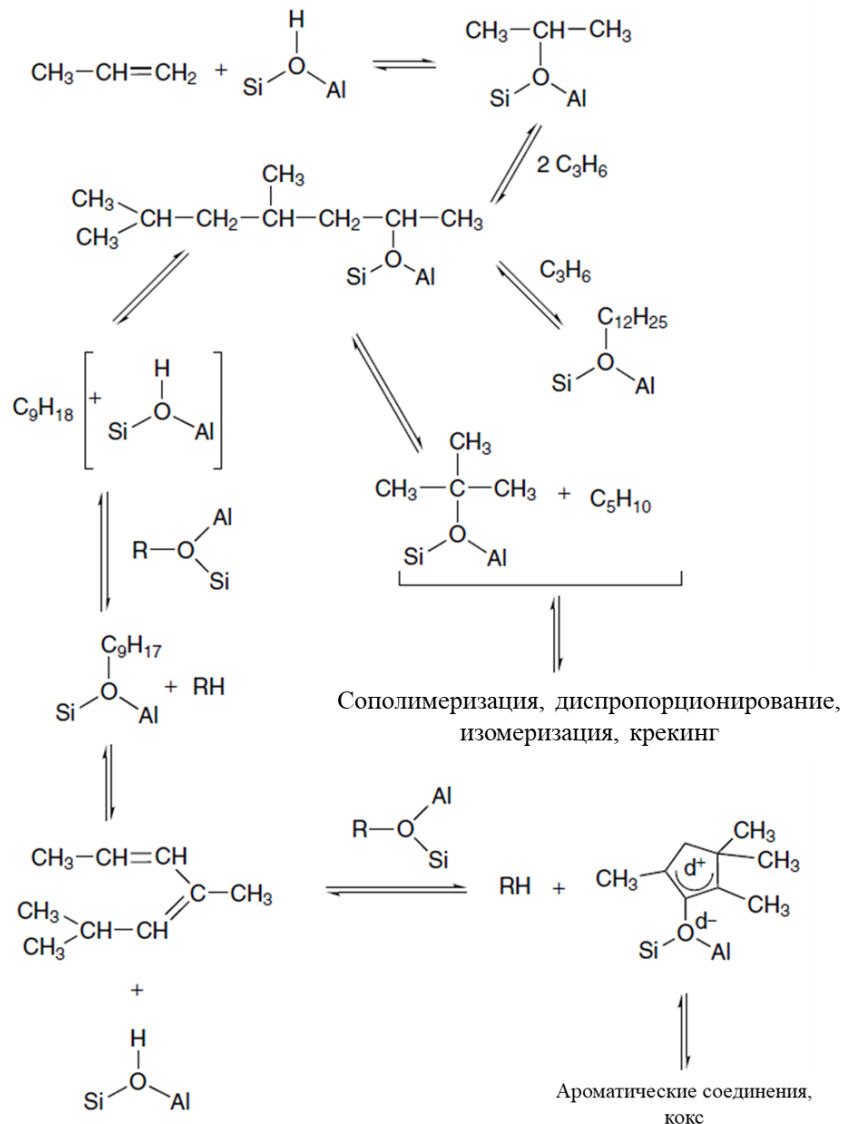


Рисунок 1.4. Схема олигомеризации пропилена на БКЦ цеолита [17]

Механизм олигомеризации на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) представлен на рисунке 1.5 [7].

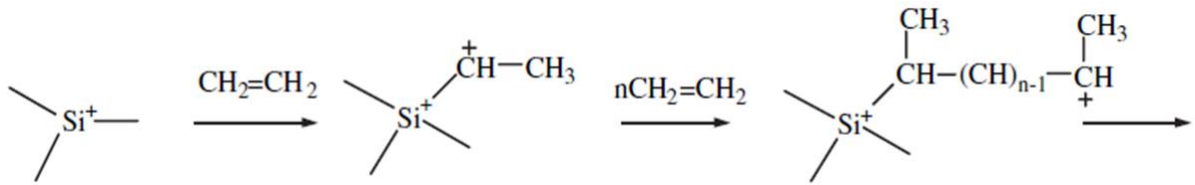


Рисунок 1.5. Механизм олигомеризации этилена на ЛКЦ цеолита [7]

Олигомеризацию лёгких алкенов можно разбить на несколько стадий. На первой стадии происходит протонирование алкена и образование карбениевого иона, затем происходит наращивание алкенов на карбениевый ион, после чего происходит депротонирование [7, 17-19]. Процесс олигомеризации сопровождается побочными реакциями изомеризации, а также гидридного переноса, приводящего к образованию лёгких алканов и алкадиенов, которые, в свою очередь, превращаются в ароматические соединения – прекурсоры кокса. Параллельно реакции олигомеризации алкенов протекают обратные реакции крекинга (деолигомеризации) с образованием более лёгких алкенов. Важно отметить, что, например, крекинг продуктов димеризации бутенов (октенов) может протекать с образованием не только двух молекул бутена, но и, например, пропена и пентена. Эти вновь образовавшиеся алкены могут вступать в дальнейшие реакции олигомеризации. В результате, в продуктах олигомеризации наблюдают не только ди-, три-, тетрамеры исходных алкенов, но весь спектр алкенов, начиная с этилена [17]. И кинетика, и термодинамика этих реакций определяют конечное распределение продуктов, что подтверждается экспериментами, проведёнными на разном сырье [17, 20]. Поскольку образуется широкий спектр продуктов, их объединяют в группы (фракции) по количеству атомов углерода в молекуле продукта. При низкой конверсии реагентов превалируют первичные продукты (в основном димеры и тримеры), при этом, при повышении конверсии происходит более равномерное распределение продуктов по фракциям [21, 22]. На рисунке 1.6 изображено распределение продуктов олигомеризации пропилена при 175 °С. В случае низкой конверсии пропилена, при времени контакта 3,3 ч, видны явно выраженные пики первичных олигомеров. Однако, при увеличении конверсии, а соответственно и времени контакта площади пиков ди-, три-, тетрамеров

уменьшаются, при этом видно более равномерное распределение продуктов реакции.

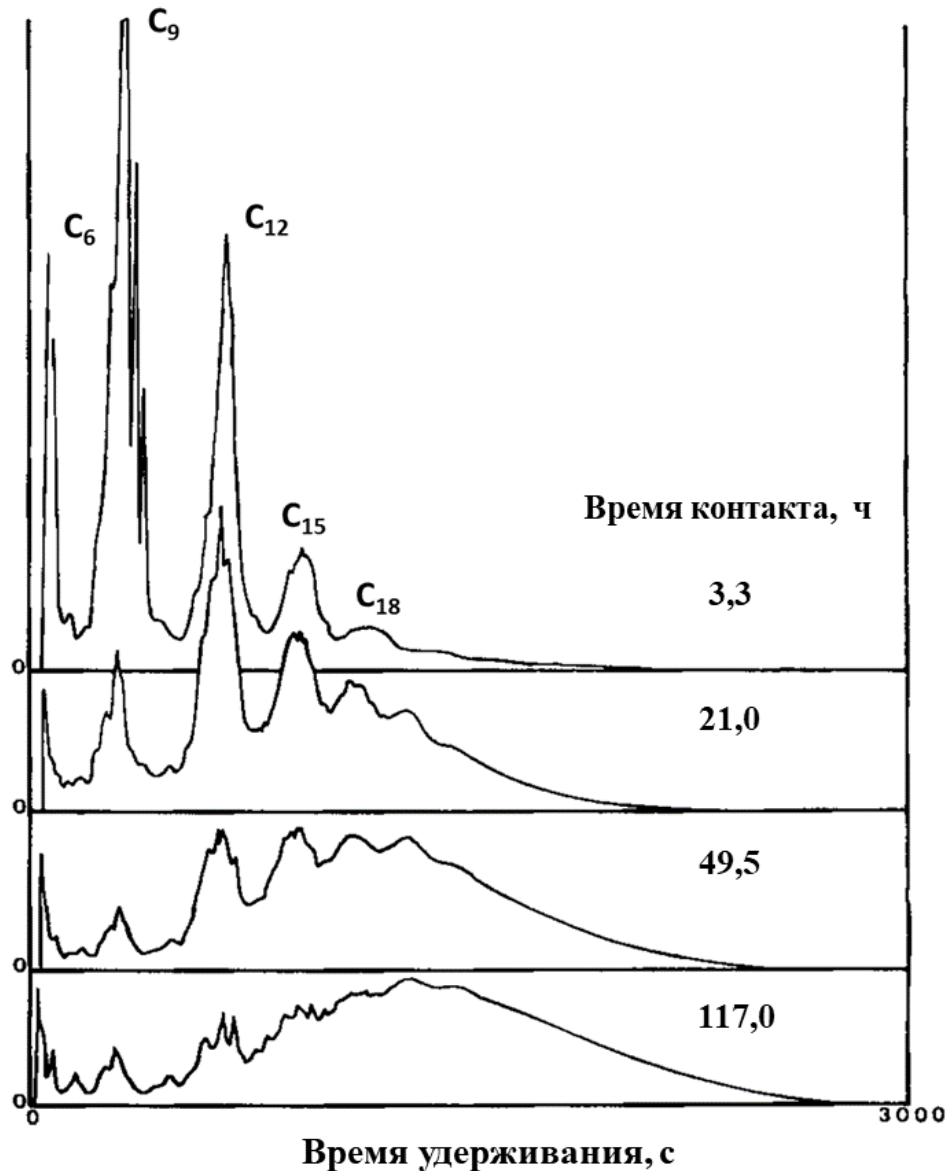


Рисунок 1.6. Распределение продуктов олигомеризации пропена при 175 °С [22]

Структура цеолита непосредственно влияет на протекание олигомеризации, поскольку реакция происходит, в основном, внутри пор цеолитных катализаторов, что накладывает ограничения на размер и разветвлённость молекул олигомеров.

О степени разветвлённости продуктов можно судить по соотношению первичного, вторичного и третичного атомов углерода: в линейных продуктах преобладает вторичный атом углерода, в то время как рост доли первичного и третичного атомов указывает на разветвлённые продукты олигомеризации. Как

можно видеть на рисунках 1.7а и 1.7б, с увеличением размера пор цеолитов растёт количество первичного и третичного атомов углерода в продуктах по сравнению со вторичным.

Положение цеолита структуры OFF на рисунке 1.7б обусловлено ограничением образования разветвлённых продуктов в псевдоодномерной структуре. Таким образом, при увеличении диаметра и количества каналов цеолита образуются более разветвлённые продукты каталитического превращения [23].

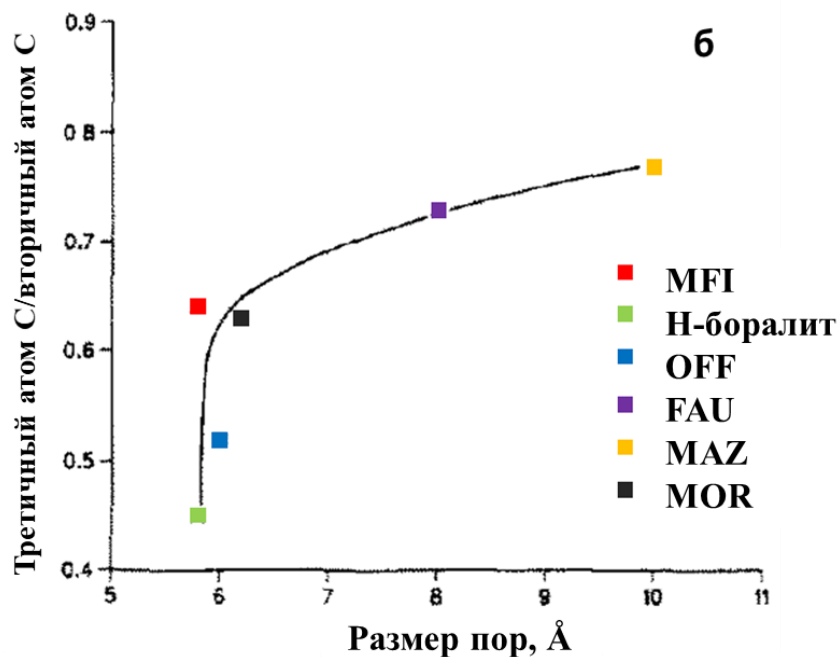
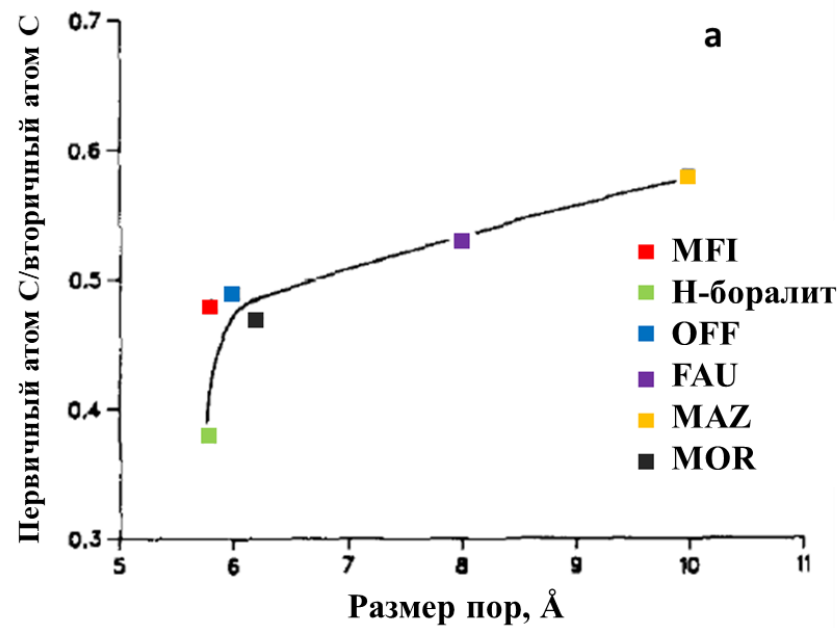


Рисунок 1.7. Влияние размера пор цеолита на разветвлённость структуры образованных продуктов [23]

Помимо структуры цеолитных катализаторов на образование и распределение продуктов олигомеризации алкенов значительное влияние оказывают температура и давление.

Реакция олигомеризации проходит с уменьшением числа молей и является экзотермической, таким образом, для олигомеризации благоприятными условиями являются высокое давление и низкая температура. Однако стоит отметить, что при низкой температуре скорость реакции олигомеризации низка. Помимо олигомеризации происходит множество побочных реакций, таких как ароматизация, гидридный перенос и крекинг. Повышение температуры реакции увеличивает скорость олигомеризации, так же значительно увеличивается скорость реакций крекинга. Однако при достижении температуры 500 – 550 °С начинается активное образование ароматических продуктов [17, 24].

На рисунке 1.8 представлено распределение продуктов олигомеризации при разных температурах. Можно отметить, что увеличение температуры приводит к образованию более лёгких продуктов олигомеризации, соответственно увеличивается вклад побочных реакций крекинга, так же, как и продуктов гидридного переноса. При последующем увеличении температуры происходит образование ароматических продуктов [2, 22, 25].

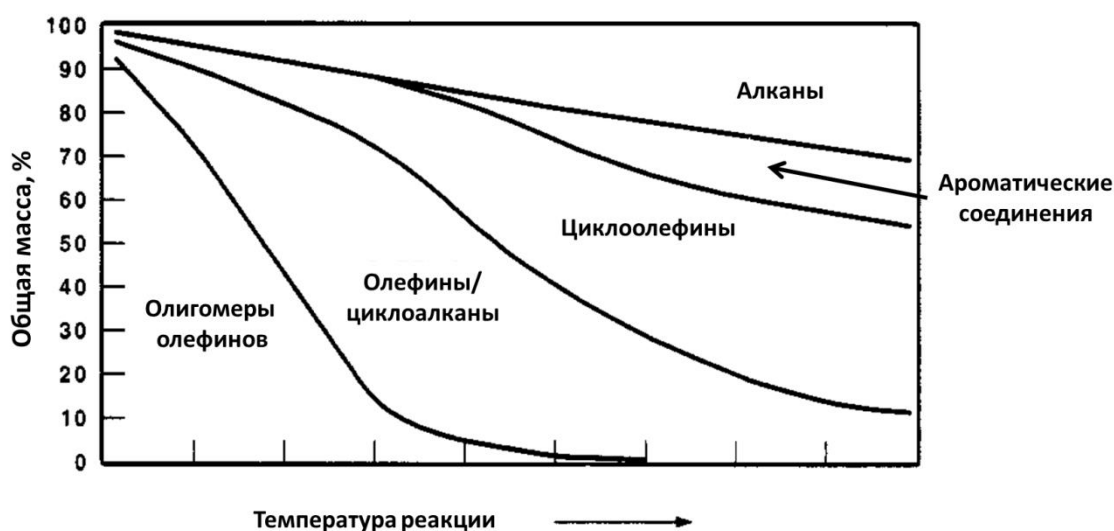


Рисунок 1.8. Распределение продуктов олигомеризации олефинов при увеличении температуры процесса [25]

На рисунках 1.9 и 1.10 изображены расчётные распределения продуктов олигомеризации при разных температурах и давлениях соответственно.

Термодинамические расчёты авторов статьи [25] основаны на экстраполяции группы изомеров с числом атомов углерода до 1000, хотя на рисунках показаны только числа атомов углерода 2-50, расчёты проводились для модели идеального газа. При высокой температуре или низком давлении максимум распределения приходится на область лёгких олефинов. Сочетание низкой температуры и высокого давления способствует образованию олефинов с более высокой молекулярной массой. Распределение является очень широким при высоком давлении и описывает, в том числе, олефины с числом атомов углерода 1000 или более.

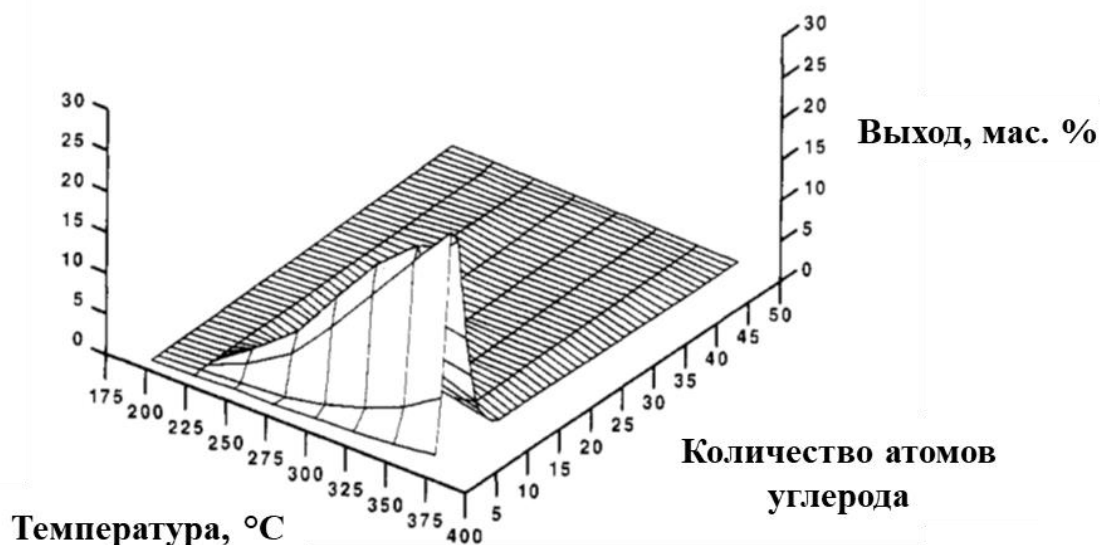


Рисунок 1.9. Влияние температуры на массовое распределение продуктов олигомеризации алкенов при давлении 1 бар [25]

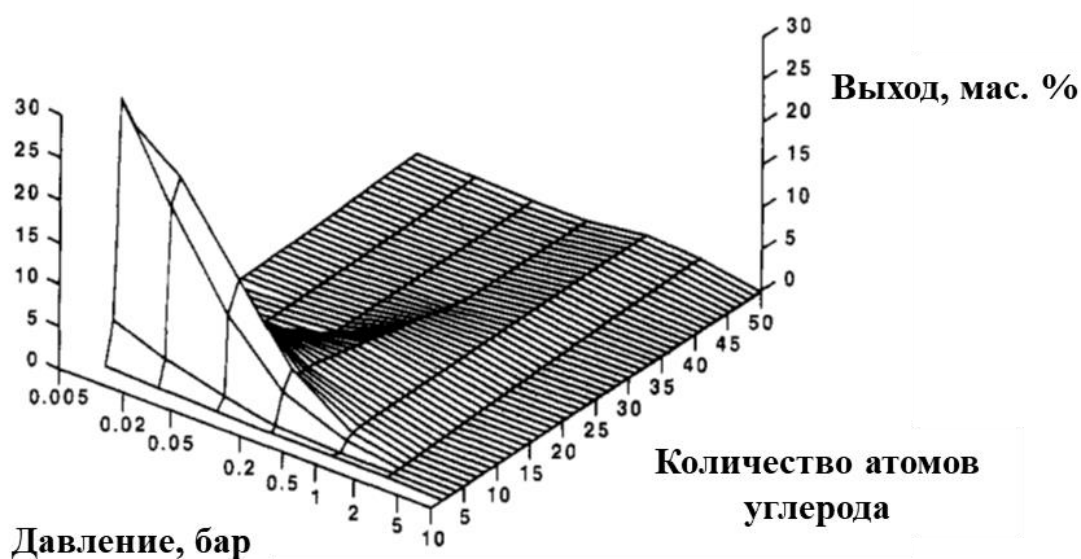


Рисунок 1.10. Влияние давления на массовое распределение продуктов олигомеризации олефинов при температуре 232 °C [25]

1.2 Цеолиты

1.2.1 Краткая справка о цеолитах

Цеолиты – кристаллические водные алюмосиликаты каркасной структуры, каркас которых состоит из тетраэдров AlO_4^- и SiO_4 [26-28]. Катионами в цеолитах являются металлы I и II групп периодической системы, а также H^+ и NH_4^+ .

В настоящее время известно около 230 структурных типов цеолитов [29]. Цеолиты могут быть как природными, так и полученными синтетически. Природные цеолиты, которые могли бы быть использованы в промышленности, находят, как правило, в очень малых количествах [26]. Поэтому в данной работе уделено внимание именно синтетическим цеолитам.

1.2.2 Структура цеолитов

Выше было отмечено, что цеолиты состоят из тетраэдров, в центре которых находится либо алюминий, либо кремний. Тетраэдры соединяются между собой так, что кислороды всегда делятся между двумя соседними тетраэдрами. Состав цеолитов подчиняется правилу Левенштейна: «два атома алюминия в тетраэдрической координации не могут соединяться с одним атомом кислорода» [26], поэтому для цеолитов справедливо следующее соотношение: $(\text{Al} + \text{Si}) / \text{O} = 1 / 2$ [27]. За счёт того, что тетраэдры, содержащие алюминий, имеют отрицательный заряд, в каркасе цеолита также могут находиться катионы щелочных и щёлочноземельных металлов. Кроме того, в цеолите содержится вода, которая может быть внутрикристаллической водой, которую невозможно обратимо удалить из структуры, так и физически сорбирована в каналах цеолита. Следующая химическая формула описывает состав цеолита структурного типа MFI:



где возможные значения $n < 27$. При бóльших значениях n структура становится нестабильной и теряет свою кристалличность [26, 30].

Наличие большого количества различных структур обусловлено тем, что тетраэдры могут соединяться в разные структурные единицы (Рисунок 1.11), которые далее образуют более крупные части каркаса (Рисунок 1.12а). На

рисунке 1.12б показан каркас цеолита структурного типа MFI. Этот каркас построен при помощи единиц, изображённых выше (Рисунок 1.12а).

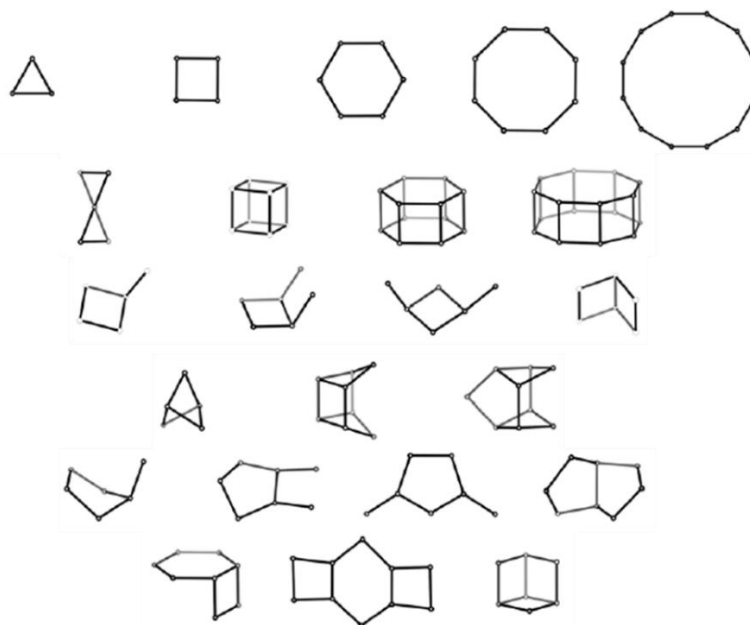


Рисунок 1.11. Вторичные структурные единицы в цеолитах [30]

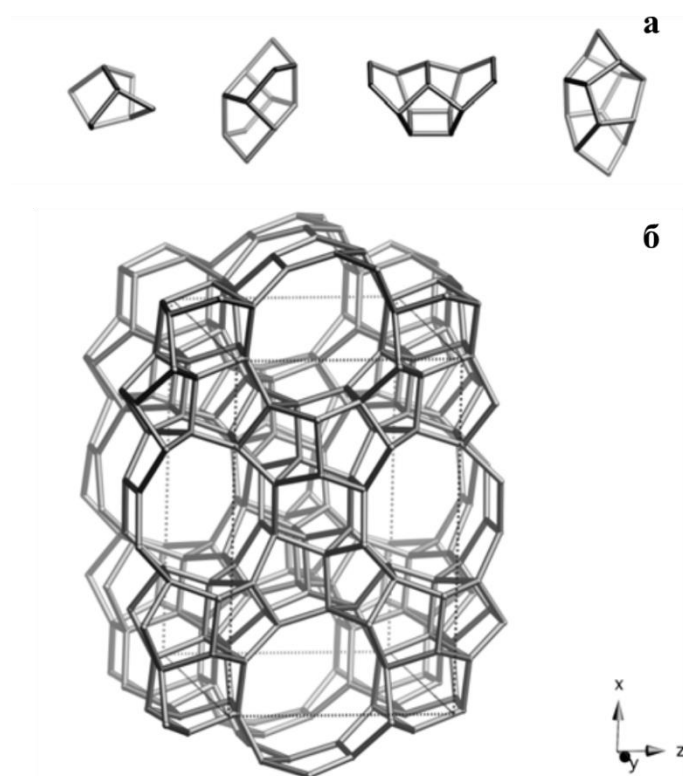


Рисунок 1.12. Структурные единицы, формирующие каркас (а), и сам каркас структуры MFI (б) [30]

Для цеолитов возможно образование одно-, двух- и трёхмерных структур. Одномерные структуры характеризуются наличием пор только вдоль одной оси

кристалла. Двухмерные структуры имеют пересечение каналов внутри себя, соответственно в местах пересечения образуется большее свободное пространство, и объём возможный для адсорбции молекул возрастает, по сравнению с объёмом одного канала того же размера (например, на пересечении возможно образование разветвлённой молекулы, которая в дальнейшем не может покинуть поры цеолита).

С трёхмерной структурой каналов возможно большее количество различных вариантов каркасов. Кроме пересечений также наблюдают образование полостей в структуре, из-за чего адсорбционные свойства такого цеолита возрастают (Рисунок 1.13). Возможно также образование структуры, в которой места пересечения чередуются [22]. В таблице 1.3 представлены структуры цеолитов с различным строением [29, 30].

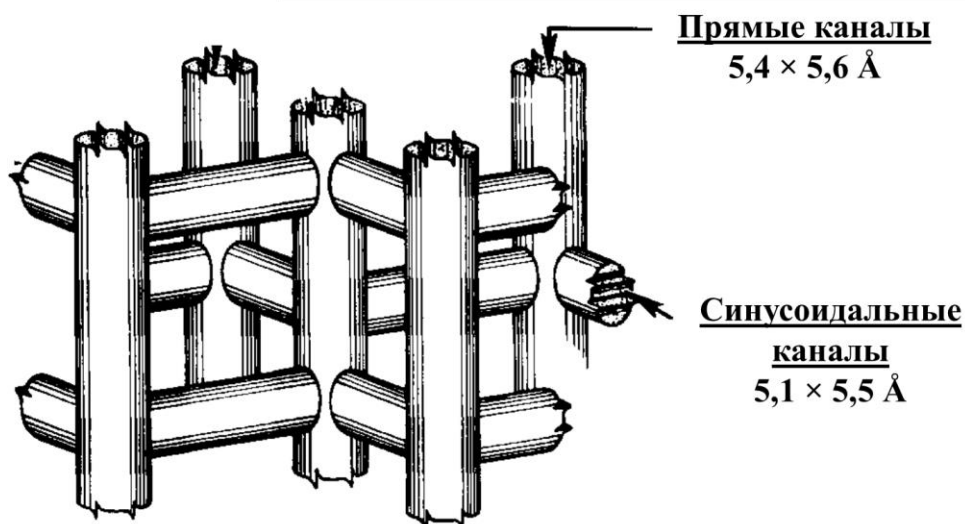


Рисунок 1.13. Система каналов цеолита структурного типа MFI [22]

Наличие в цеолитах каналов определённого размера позволяет управлять химическим процессом за счёт эффекта форм-селективности. На рисунке 1.14 приведены различные варианты использования форм-селективности. Селективность по реагенту (Рисунок 1.14а) позволяет превращать только необходимые реагенты, в то время как остальные не могут войти в пору цеолита. В случае селективности по продукту (Рисунок 1.14б) в ходе алкилирования толуола метанолом образуются орто-, мета- и пара-ксилолы, однако из цеолитной полости может выйти только целевой продукт – пара-ксилол из-за того, что его размеры меньше диаметра канала приведённого цеолита. Также возможен вариант форм-селективности, при котором

образование разветвлённых продуктов невозможно из-за того, что размер переходного состояния этого не позволяет (Рисунок 1.14в) [31, 32].

Таблица 1.3. Системы каналов некоторых структур [29, 30]

Структурный тип	Система каналов	Размер пор, Å	Особенности
TON	Одномерная	4,6×5,7	-
MTW	Одномерная	5,6×6,0	-
FER	Двухмерная	4,2×5,4 3,5×4,8	Разные размеры пор на разных плоскостях
MOR	Двухмерная	6,5×7,0 2,6×5,7	Очень узкие входы в пору в одну из плоскостей
FAU	Трёхмерная	7,4×7,4	Есть полости, диаметром около 11,2 Å
MEL	Трёхмерная	5,3×5,4	Есть пересечения каналов
MFI	Трёхмерная	5,1×5,5 5,3×5,6	Есть пересечения каналов, но парные

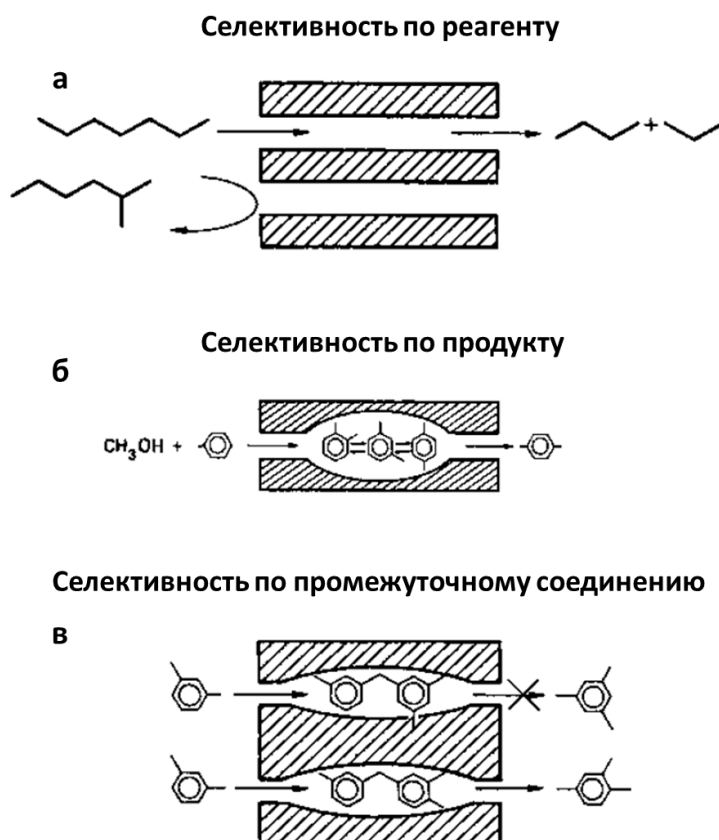


Рисунок 1.14. Различные виды форм-селективности в цеолитах [32]

1.2.3 Кислотные свойства цеолитов

Из-за особенностей своей структуры цеолиты обладают выраженными кислотными свойствами. Кислотные центры Брэнстеда возникают в цеолитах в том случае, когда ионы Si^{4+} изоморфно замещаются на трёхвалентный ион, например, на ион Al^{3+} , при этом в структуре возникает отрицательный заряд, который компенсируется протоном. Протон соединён с атомом кислорода, который, в свою очередь, соединён с соседними атомами кремния и алюминия, таким образом, образуется мостиковая гидроксильная группа (Рисунок 1.15а), ответственная за кислотность Брэнстеда в цеолитах [20, 28, 33]. Количество образованных гидроксильных групп в идеальной структуре такое же, как и число ионов Al^{3+} в структуре. Известно, что сила кислотного центра Брэнстеда зависит от угла связи $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ в цеолите [20, 33], наиболее сильные брэнстедовские кислотные центры находятся внутри каналов цеолита [34].

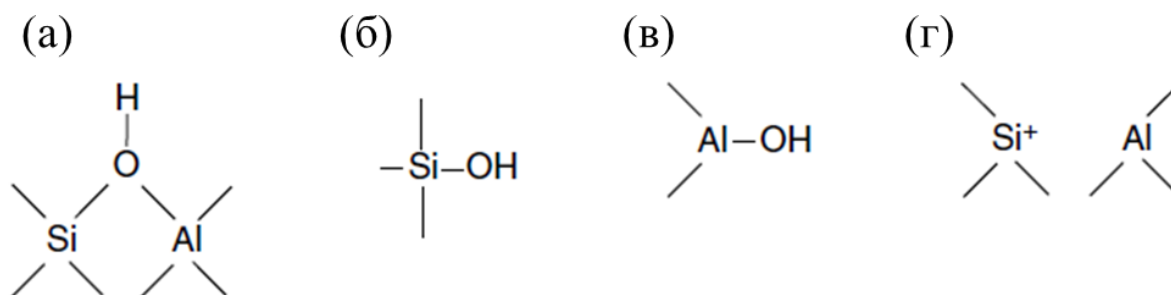


Рисунок 1.15. Кислотные центры цеолитов [33]

Цеолиты также обладают силанольными группами (Рисунок 1.15б), обладающими слабыми кислотными свойствами. Эти группы находятся как внутри пор цеолита, так и на внешней поверхности цеолита [35], однако внутренних силанолов, как правило, существенно меньше [36]. Известно, что количество таких групп в цеолите структуры MFI увеличивается с уменьшением содержания алюминия [37]. Различают разные виды силанольных групп: изолированные силаноли ($\text{HO}-\text{Si}\equiv$), терминальные геминальные и вицинальные силаноли, а также силанольные гнёзда (Рисунок 1.16) [38], которые также могут образоваться в ходе обработки водяным паром или в ходе кислотной обработки [39]. Показано, что силанольные группы, находящиеся внутри пор цеолита, обладают ярко выраженными кислотными свойствами за счёт нахождения рядом с атомами

алюминия [34, 40]. Терминальные силаноли также различаются по своей силе: силу кислотных центров увеличивают катионы алюминия, находящиеся рядом [36].

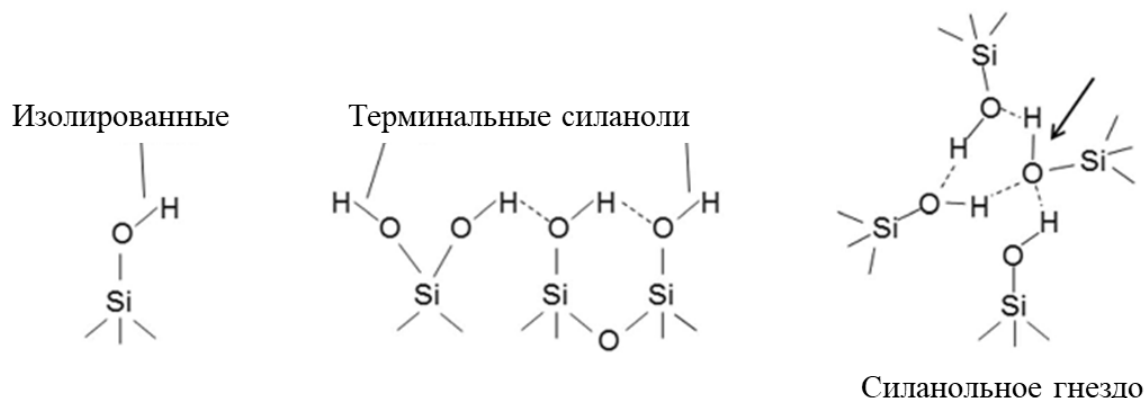


Рисунок 1.16. Виды силанольных групп в цеолите [38]

В ходе сильной термической обработки или обработки кислотами цеолита, появляются внерешёточные частицы, обладающие Льюисовской кислотностью (Рисунок 1.15в), а также образуются дефекты в структуре (Рисунок 1.15г) [41]. Было обнаружено, что структурные кислотные центры Льюиса, в основном, находятся на внешней поверхности цеолитов, особенно при высоком содержании алюминия в структуре [33, 36, 42]. В то же время внеструктурные ЛКЦ могут находиться в каналах цеолитов, затрудняя диффузию внутри них [36].

Сила кислотных центров уменьшается в следующем порядке: мостиковые ОН-группы; ОН-группы, связанные с внерешёточным алюминием; внутренние силанольные группы; терминальные силанольные группы [43].

1.2.4 Модифицирование кислотных свойств цеолитов

Для направленного изменения кислотных свойств цеолитов применяют ряд методов, их разделяют на синтетические и постсинтетические. Синтетические методы основаны на внесении в структуру элементов, создающих нескомпенсированный заряд, чаще всего в качестве такого элемента выступает алюминий. Варьируя количество вносимого элемента, можно получать необходимую концентрацию кислотных центров в цеолите. Как правило, чем выше концентрация кислотных центров (количество катионов с зарядом 3+ атомов в структуре), тем меньше сила центров [44].

В качестве постсинтетических методов обработки цеолитов можно использовать обработки кислотами, щелочами или кремнийсодержащими молекулами.

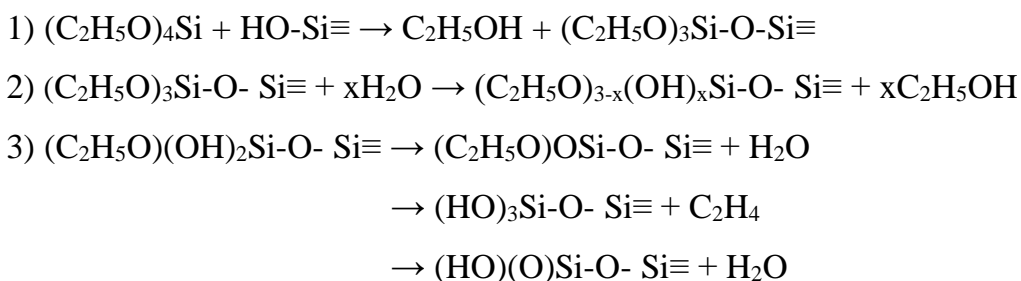
Щелочную обработку используют, в основном, для десилилирования структуры, таким образом можно получить мезопористую структуру с пониженным отношением Si/Al по сравнению с исходным материалом. Однако вместе с кремнием из структуры также выходят малые количества атомов алюминия, при этом общая концентрация кислотных центров практически не изменяется. При обработке цеолита щелочами с низкими концентрациями (~0,25 М) возможно повышение его степени кристалличности. При повышении концентрации щёлочи, используемой для обработки цеолита, происходит растворение структуры цеолита, вследствие чего его степень кристалличности уменьшается [45]. Поскольку при обработке щелочами увеличивается количество мезопор в структуре, предполагается, что дезактивация будет происходить медленнее за счёт уменьшения диффузионного пути продуктов и реагентов [46-48].

Обработку кислотами используют, в основном, для деалюминирования структуры цеолита. Объём мезопор обработанных образцов возрастает, а соотношение Si/Al в структуре увеличивается по сравнению с исходным образцом, а также уменьшается количество внеструктурного алюминия [49-51]. В первую очередь из цеолита вымывается внерешёточный алюминий, затем вымываются структурные атомы алюминия, образующие слабые центры, при дальнейшей, более жёсткой обработке возможно вымывание из структуры и атомов алюминия, образующих сильные центры [51, 52]. В высококремнистых образцах возможно провести деалюминирование только внешней поверхности цеолитного образца. Для этого выбирают молекулы кислот, не способные диффундировать внутрь пор цеолитов. Для цеолита структуры MFI такими кислотами являются ЭДТА [53], щавелевая [46, 54] и лимонная кислоты [55].

Деалюминировать структуру также возможно при помощи водяного пара, при такой обработке в первую очередь разрушаются наиболее сильные кислотные центры [56]. Такая обработка является более мягкой, по сравнению с обработкой кислотами, однако и при обработке водяным паром образуются мезопоры. В случае обработки водяным паром образовавшиеся дефекты частично залечиваются, и

количество кислотных центров Льюиса уменьшается [57]. Чем выше температура обработки водяным паром, тем сильнее происходит dealюминирование структуры [57, 58].

Понизить концентрацию кислотных центров на внешней поверхности можно при помощи обработки цеолитов кремнийсодержащими соединениями (SiCl_4 , тетраэтоксисилан). При нанесении SiCl_4 происходит следующая реакция: $\text{Na}[\text{AlO}_2(\text{SiO}_2)_x] + \text{SiCl}_4 \rightarrow [(\text{SiO}_2)_{x+1}] + \text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$. Таким образом, после внесения кремния в структуру цеолита необходимо её промывание от AlCl_3 и NaCl [59]. Нанесение тетраэтоксисилана менее разрушительно по отношению к структуре цеолита; как правило его наносят при помощи пропитки в растворе гексана [60]. При нанесении тетраэтоксисилана происходят следующие реакции [61]:



Однако такие кремнийсодержащие соединения могут блокировать доступ к входам в каналы цеолитов [62, 63].

Ионный обмен также позволяет регулировать количество кислотных центров в структуре. Натриевая форма цеолита практически не обладает кислотностью, однако при обмене на протон кислотность значительно возрастает. Таким образом, проведение ионного обмена с заданными концентрациями элементов позволяет регулировать количество кислотных центров цеолита, при этом сохраняя структуру цеолита неизменной.

1.2.5 Физико-химические методы исследования кислотных свойств цеолитов

Существует несколько подходов к исследованию кислотных свойств цеолитов. В настоящее время широко используются методы термопрограммированной десорбции молекул-оснований, инфракрасная спектроскопия адсорбированных молекулярных зондов и ЯМР.

Метод термопрограммированной десорбции (ТПД) молекул-оснований с поверхности цеолитов повсеместно используется для определения концентрации

кислотных центров цеолита. В качестве молекул-оснований чаще всего используют аммиак [64-68], пиридин [68, 69], диметилпиридин [70] и пропиламины [64-66]. В ходе исследования получают данные по зависимости скорости десорбции молекул-оснований от температуры: обычно на графике отмечают два пика, причём высокотемпературному пику соответствуют сильные кислотные центры, в то время как низкотемпературному пику могут соответствовать слабые кислотные центры, физическая адсорбция, а для некоторых молекул и полиадсорбция (Рисунок 1.17) [67, 68, 71]. Данный метод не позволяет установить точную природу центров, но позволяет сравнить общую концентрацию кислотных центров в одной серии образцов. Стоит отметить, что методом ТПД можно довольно точно определять общую концентрацию кислотных центров, однако довольно сложно определить вклад сильных и слабых кислотных центров. Для более точного определения вкладов кислотных центров разной природы возможно использовать деконволюцию пиков.

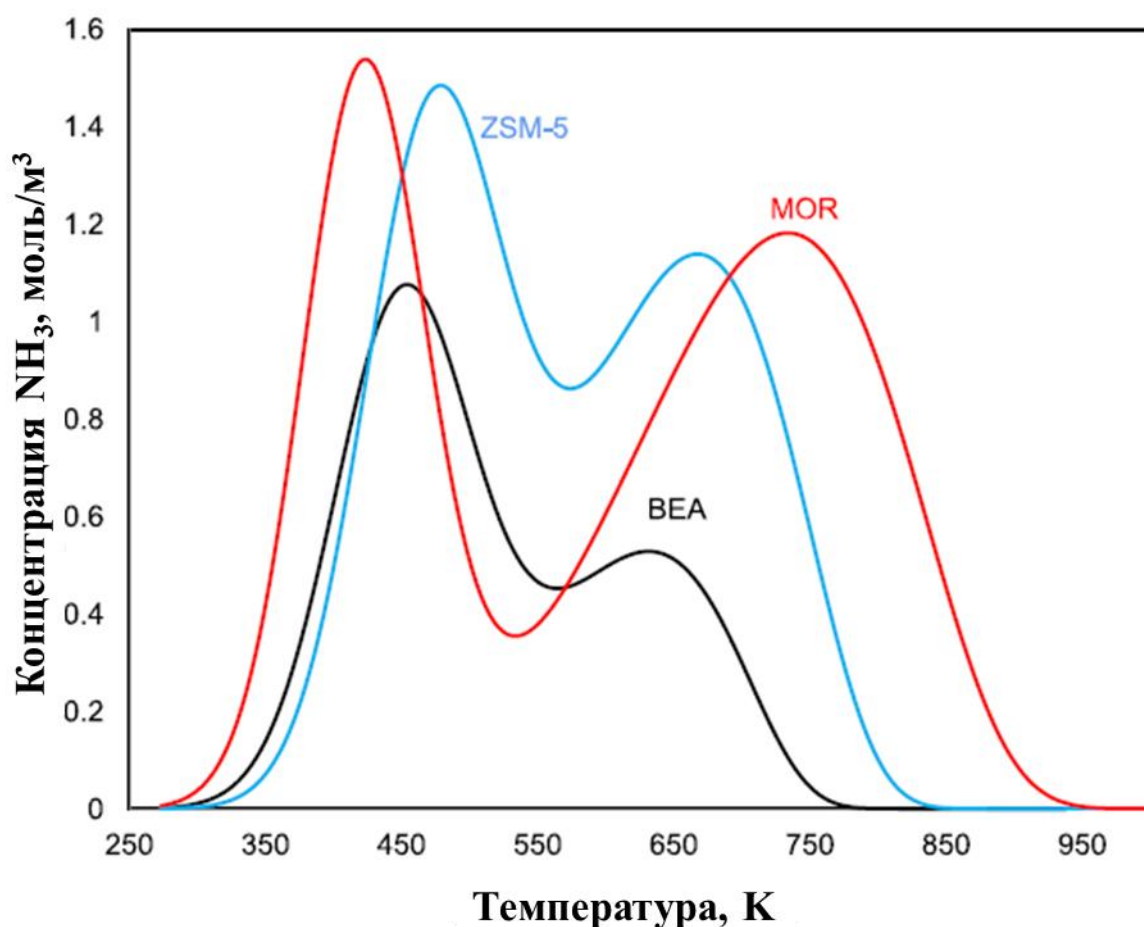


Рисунок 1.17. Типичные профили ТПД NH₃ цеолитов структурных типов BEA, MOR и MFI (ZSM-5) [71]

Инфракрасная спектроскопия позволяет определить количество и тип кислотных центров как при помощи адсорбции молекулярных зондов, так и при помощи непосредственного анализа структуры чистого образца. Наиболее интересной для исследования кислотных свойств цеолитов без использования зондов является область поглощения $3500-4000\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям ОН-групп. Мостиковая гидроксильная группа Si-OH-Al (соответствующая брэнстедовским кислотным центрам) находится в интервале $3550-3650\text{ см}^{-1}$ [72-74] для разных типов цеолитов. Силанольным группам на внешней поверхности соответствует полоса в интервале $3745-3750\text{ см}^{-1}$ [72-75], силанольным группам, находящимся внутри структуры, соответствует полоса 3738 см^{-1} [72]. При образовании силанольных гнёзд также появляется полоса 3500 см^{-1} , отвечающая колебаниям водородсвязанной ОН-группы [72, 75-77]. Полосы, находящиеся в интервалах $3665-3670\text{ см}^{-1}$ и $3775-3785\text{ см}^{-1}$, относят к внерешёточным соединениям алюминия [72, 74, 76, 77]. Анализ непосредственно чистого образца обладает недостатками при определении кислотных свойств цеолитов, поскольку некоторые полосы могут перекрываться, в то же время нельзя точно определить концентрацию кислотных центров без использования зонда [71, 78].

Существует ряд требований к зондам для их применения в анализе [75, 78, 79]. Во-первых, они должны обладать минимальной кислотностью. Во-вторых, взаимодействия молекулы-зонда с цеолитом должны быть селективными к типам и силе центров. В-третьих, размер молекулярного зонда должен подходить для изучения заданной структуры цеолита. Обычно, в качестве зондов используют пиридин [64, 69, 78, 80, 81], замещённые пиридины [78, 80-83], ацетонитрил, замещённые нитрилы [64, 78, 81, 84], бензол, алкиламины, аммиак [78, 85], монооксид углерода [78, 80, 86].

Для цеолитов структуры MFI в качестве молекулярных зондов, для исследования кислотных свойств используют пиридин и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (ДТБП). Благодаря своим размерам пиридин проходит в поры цеолита структурного типа MFI, в то время как ДТБП не способен зайти внутрь пор.

Молекулы пиридина, адсорбированные на поверхности цеолита, позволяют различить типы кислотных центров Брэнстеда и Льюиса по характеристическим полосам колебаний. Полосы 1545 и 1637 см^{-1} характерны для пиридина, адсорбированного на брэнстедовских кислотных центрах. Полосы 1455 и 1622 см^{-1} возникают в спектре для пиридина, адсорбированного на льюисовских кислотных центрах (Рисунок 1.18). Также на рисунке 1.18 можно отметить полосу 1491 см^{-1} , соответствующую комбинации колебаний на кислотных центрах Брэнстеда и Льюиса [74, 87-89]. При помощи массовых коэффициентов адсорбции можно количественно определить концентрацию кислотных центров [88, 90, 91].

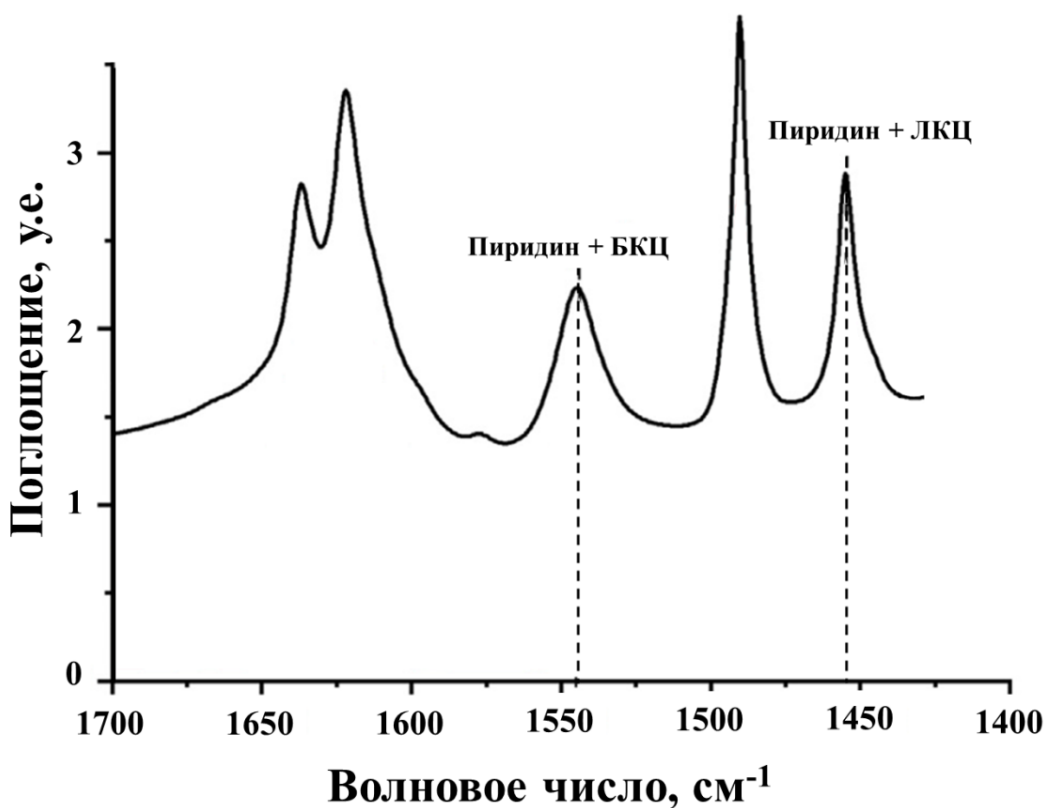


Рисунок 1.18. ИК-спектры вычитания адсорбированного пиридина [90]

Молекулы ДТБП используют для определения концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитов структуры MFI, поскольку данные молекулы не могут из-за своих размеров зайти в каналы цеолита. На рисунке 1.19 изображены три спектра поглощения: спектр (а) соответствует колебаниям чистого ДТБП, спектр (б) – протонированному трифторуксусной кислотой ДТБП, а спектр (в) соответствует ДТБП, адсорбированному на поверхности цеолита. Характерными полосами поглощения 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина, адсорбированного на БКЦ внешней поверхности, являются 3370 , 1616 , 1530 см^{-1} . Для количественного

определения концентрации БКЦ на цеолите структуры MFI используют полосу при 1615 см^{-1} [82, 83, 89].

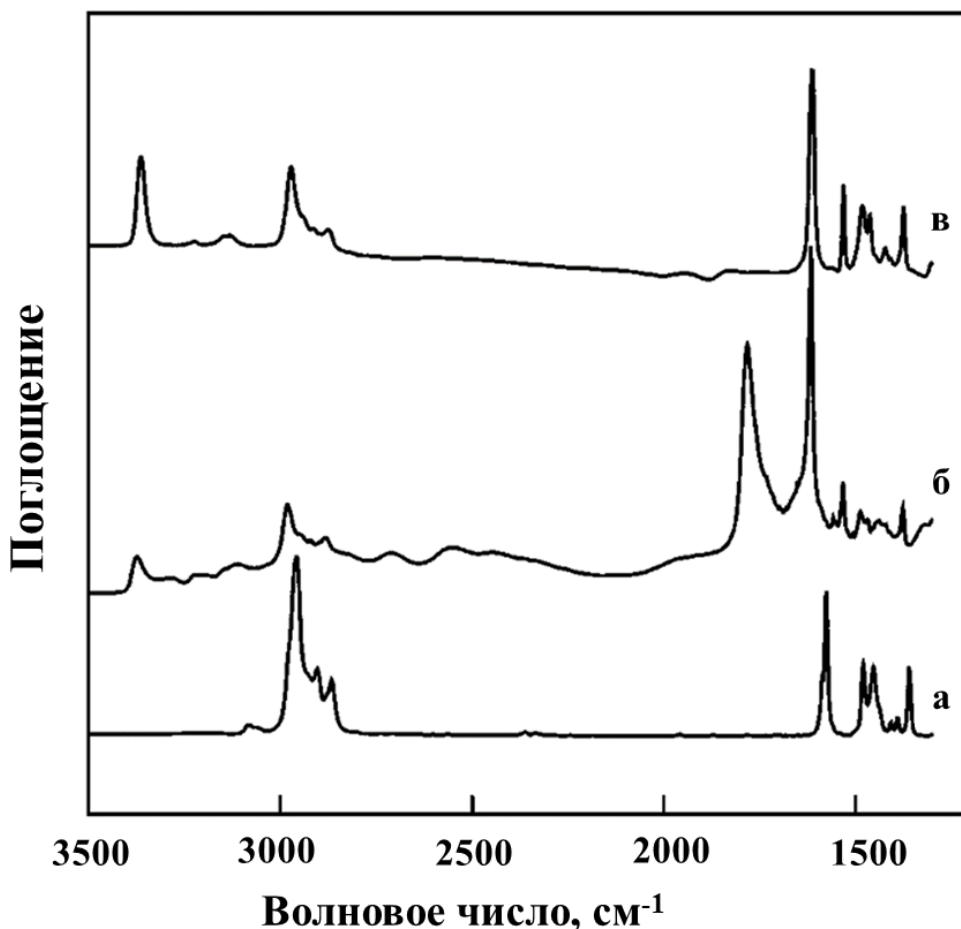


Рисунок 1.19. ИК-спектры: а) чистого ДТБП; б) протонированного ДТБП; в) адсорбированного на цеолите ДТБП [82]

1.2.6 Цеолиты в олигомеризации алкенов

Сравнение эффективности цеолитов различных структур затруднено в связи с тем, что одновременно варьируется несколько параметров. Помимо пористой структуры цеолитов изменяется локализация кислотных центров, концентрация кислотных центров, также на результат сильно влияет размер кристаллов или агрегатов цеолитов. Зафиксировать все параметры кроме структурного типа цеолита является непростой задачей. Некоторые попытки сравнить работу разных цеолитных катализаторов приведены ниже.

В таблице 1.4 представлены результаты экспериментов в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при давлении 6 МПа [92]. Авторы работы [92] утверждают, что катализатор на основе цеолита со структурой MFS достигает высокой конверсии при более низкой температуре, а также обладает самой высокой

селективностью по димерам по сравнению с остальными катализаторами. Однако в работе не приведены ни адсорбционные свойства цеолитов, ни размеры кристаллов использованных цеолитов, а кроме того, многие образцы обладали разным соотношением Si/Al. Также не приведены никакие данные по стабильности работы катализаторов, что затрудняет их сравнение.

Таблица 1.4. Олигомеризация бутена-2 на различных цеолитах [92]

Структурный тип	Si/Al	T, °C	Конверсия, %	Распределение продуктов, мас. %				
				C ₆ -C ₇	C ₈	C ₉ -C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃₊
MFS	27	80	89	0,3	85,7	1,1	12,8	0,0
BEA	12,5	120	79	1,2	50,7	14,1	28,9	5,0
FER	6,2	140	66	1,5	69,5	7,6	19,8	1,6
MEL	45	140	90	2,3	56,6	10,8	26,8	3,6
TON	30	150	82	0,9	57,6	4,0	30,4	7,2
MWW	45	160	95	6,1	52,2	22,2	19,5	0,0
MFI	26	162	72	5,9	56,8	13,9	23,4	0,0

В таблице 1.5 приведены результаты экспериментов из работы [23] по олигомеризации пропилена. Процесс проводили в автоматизированной пилотной проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Кислотные свойства цеолита структуры MFI сильно отличаются от остальных использованных цеолитов. Однако при меньшей концентрации кислотных центров цеолит структуры MFI показывает сравнительно высокую конверсию, наибольшую селективность по алкенам и наименьшую селективность по ароматическим соединениям. Авторы предполагают, что быстрая дезактивация цеолитов со структурой OFF, MOR и FAU связана с блокировкой пор образованным в ходе реакции коксом. Кокс по большей части состоял из ароматических продуктов. Высокая конверсия на цеолите структуры MAZ связана с тем, что, несмотря на одномерную структуру цеолита, ароматические продукты диффундируют из каналов с меньшим затруднением из-за большого размера пор. Поэтому псевдоодномерный цеолит структуры MAZ дезактивируется медленнее, чем псевдоодномерный цеолит структуры MOR.

Таким образом, в реакции олигомеризации используют различные цеолиты в зависимости от задачи. Для получения дизельных топлив используют цеолиты

структурных типов: TON [93], MTW [94], MFI [46, 94]. Также в литературе встречаются рекомендации по использованию одномерных структур цеолитов из-за образования линейных продуктов, которые способствуют увеличению цетанового числа [9]. При использовании широкопористых цеолитов (MOR, MAZ, OFF, FAU) в олигомеризации пропилена и бутиленов происходит быстрая дезактивация, поскольку в широких порах легко образуются ароматические соединения, в дальнейшем приводящие к образованию кокса [23, 95, 96].

Таблица 1.5. Олигомеризация пропилена на цеолитах различной структуры [23]

Структурный тип	MFI	FAU	MOR	MAZ	OFF
Поверхность по методу BET, м ² /г	380	>528	>346	299	430
Si/Al	77,5	3,5	9,4	7,9	7,6
Давление, атм	47,6	40,8	40,8	40,8	40,8
Температура, °С	315	288	315	315	315
Конверсия, %	64,4	26,0	21,9	96,7	62,2
Алканы, мас. %	7,2	13,4	10,7	25,6	14,3
Алкены, мас. %	92,3	83,8	85,2	60,5	83,0
Ароматические соединения, мас. %	0,5	2,8	4,1	13,9	2,7
Содержание кокса, мас. %	13,9	25,0	11,6	23,5	24,1
Поверхность по методу BET после эксперимента, м ² /г	150,3	30,3	20,9	15,0	25,6

Бензиновую фракцию обычно получают с использованием катализаторов на основе цеолита структуры MFI, на чём основан промышленный метод получения бензинов [10, 11]. Использование широкопористых цеолитов сопровождается быстрой дезактивацией, а использование цеолитов с узкими каналами не оправдано в силу стерических затруднений при образовании продуктов в микропорах, а также получения неразветвлённых продуктов, которые не обладают высоким октановым числом.

1.3 Дезактивация цеолитных катализаторов в процессе олигомеризации

Основной проблемой использования катализаторов на основе цеолитов в олигомеризации лёгких алкенов является дезактивация катализаторов. Цеолиты могут терять активность из-за различных причин: образование кокса, блокирующего поры, отравление активных центров нежелательными для них молекулами и агрегация частиц металлов-модификаторов [97].

В олигомеризации основной причиной дезактивации является образование полиароматического кокса. Полиароматический кокс и его прекурсоры могут образоваться в зависимости от структуры в разных местах, например, на пересечении каналов, внутри полостей и на внешней поверхности цеолита. На рисунке 1.20 изображены возможные пути образования кокса, а также сравнение его прекурсоров с размерами пор цеолитов.

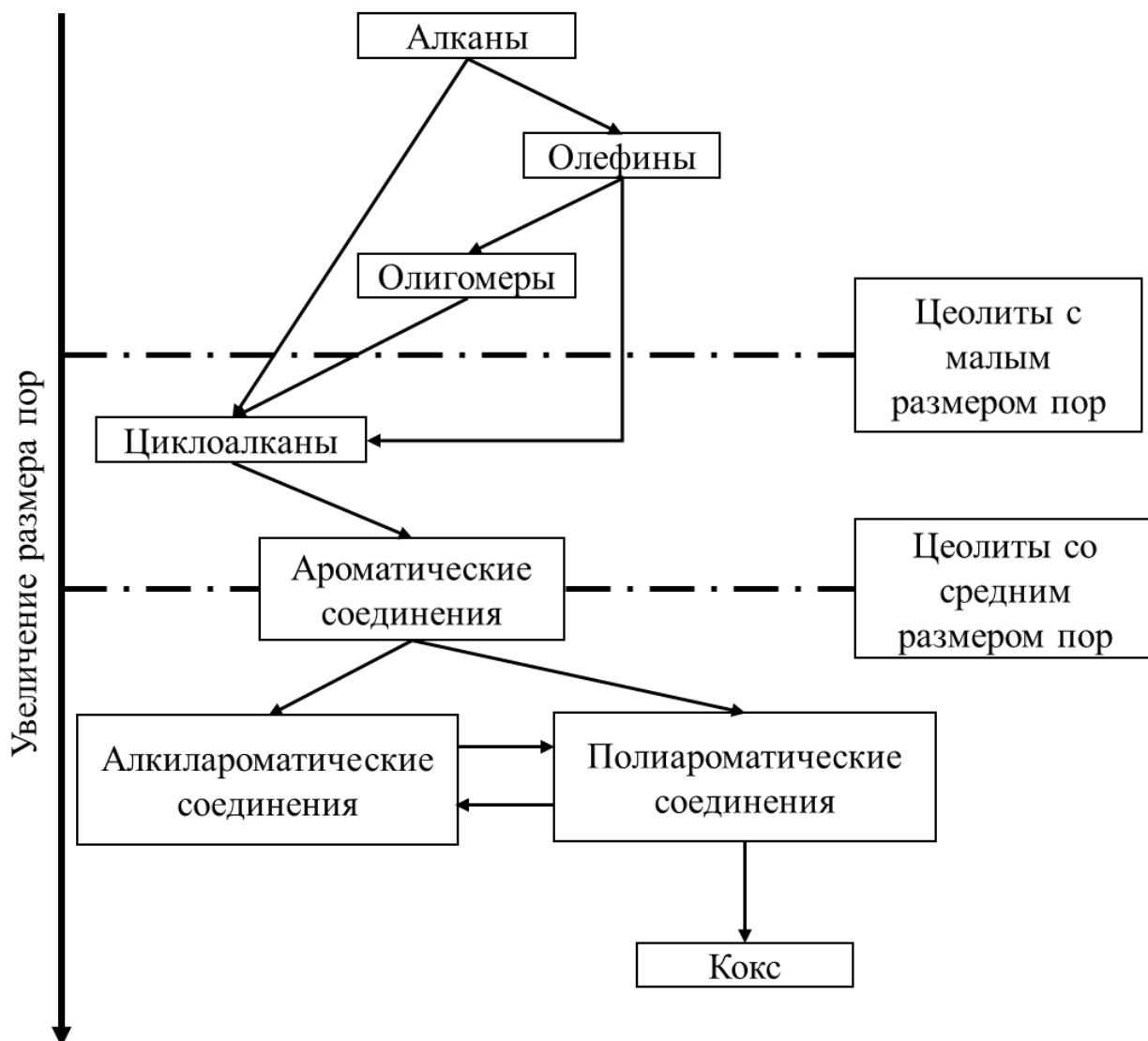


Рисунок 1.20. Пути образования кокса в цеолитах [97]

Предполагаемая схема дезактивации цеолита структурного типа MFI приведена на рисунке 1.21 [98]. В предложенной схеме на первой стадии образуются молекулы в местах пересечения каналов цеолита, не способные из них выйти, поскольку в месте пересечения каналов размер поры доходит до $8,5 \text{ \AA}$, в то время как размеры каналов такого цеолита $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ и $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$. На второй стадии затрудняются перемещения внутри системы каналов и происходит дальнейшее образование прекурсоров кокса. После чего, на третьей стадии, происходит образование крупных молекул внутри пор цеолита, которые уже не могут выйти из каналов цеолита. Таким образом, транспортная способность системы каналов падает, и процесс дезактивации ускоряется. На последней стадии образованный кокс блокирует внутренний объём цеолитного кристалла, и эффективная поверхность цеолита существенно уменьшается.

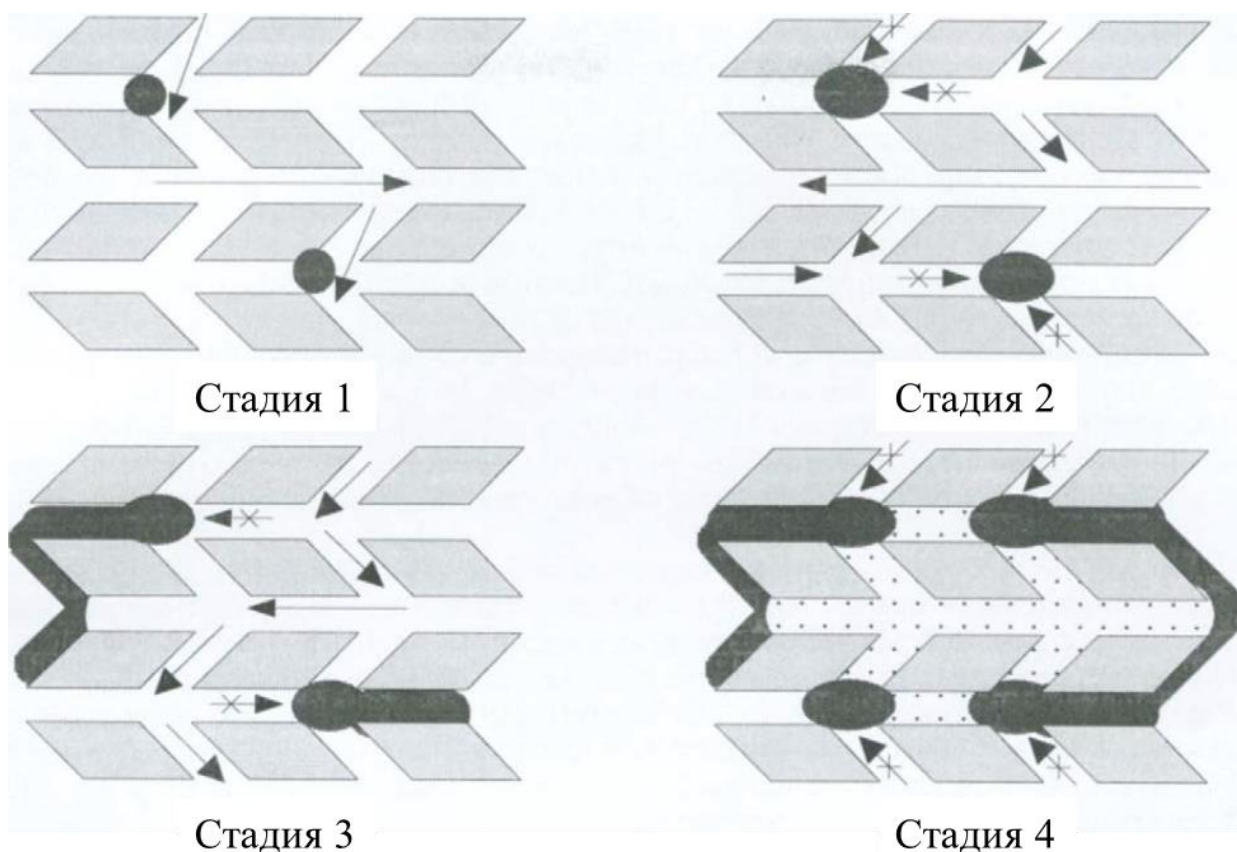


Рисунок 1.21. Схема дезактивации цеолита структурного типа MFI [98]

Помимо структуры цеолита, на образование кокса также могут влиять следующие факторы: сила кислотных центров, концентрация кислотных центров, наличие дефектов, текстурные свойства и размер кристаллов, объём пор цеолита.

Для реакции олигомеризации пропилена было обнаружено, что распределение атомов алюминия в структуре влияет на дезактивацию. Так, показано, что при увеличении количества соседних кислотных центров скорость образования фракции C₄-C₉ в ходе олигомеризации и крекинга увеличивается медленнее, чем скорость образования ароматических продуктов [99], что увеличивает скорость дезактивации катализатора.

Влияние текстурных свойств на стабильность работы катализатора в реакции ароматизации *n*-пентана [100] могут быть сравнены с влиянием их в реакции олигомеризации, поскольку дезактивация цеолитного катализатора проходит из-за образования кокса. В ходе исследований были получены четыре образца, отличающиеся мезопористостью и количеством дефектов структуры.

Было обнаружено, что увеличение количества мезопор, а также уменьшение количества дефектов структуры (путём отжига) повышает устойчивость катализатора к образованию кокса внутри структуры. Однако авторы подчёркивают, что уменьшение только количества мезопор не приводит к уменьшению количества кокса, а изменяет его локализацию (Рисунок 1.22в, г). В свою очередь, только уменьшение дефектов (Рисунок 1.22а, б) в структуре позволяет уменьшить количество образующегося кокса. Данное поведение катализатора объясняют тем, что прекурсоры кокса преимущественно образуются на дефектах внутри пор цеолитов, но в дальнейшем могут адсорбироваться и образовать кокс как на внешней, так и внутренней поверхности катализатора. Таким образом, сочетание мезопор и уменьшение дефектов структуры позволяют уменьшить дезактивацию катализатора [100].

Размер кристаллов цеолита существенно влияет на стабильность работы катализатора. В работах, в которых причиной дезактивации также является получающийся из ароматических соединений кокс, выяснено, что при уменьшении размера кристаллов (увеличении площади поверхности цеолита) повышается стабильность работы катализатора [101-103].

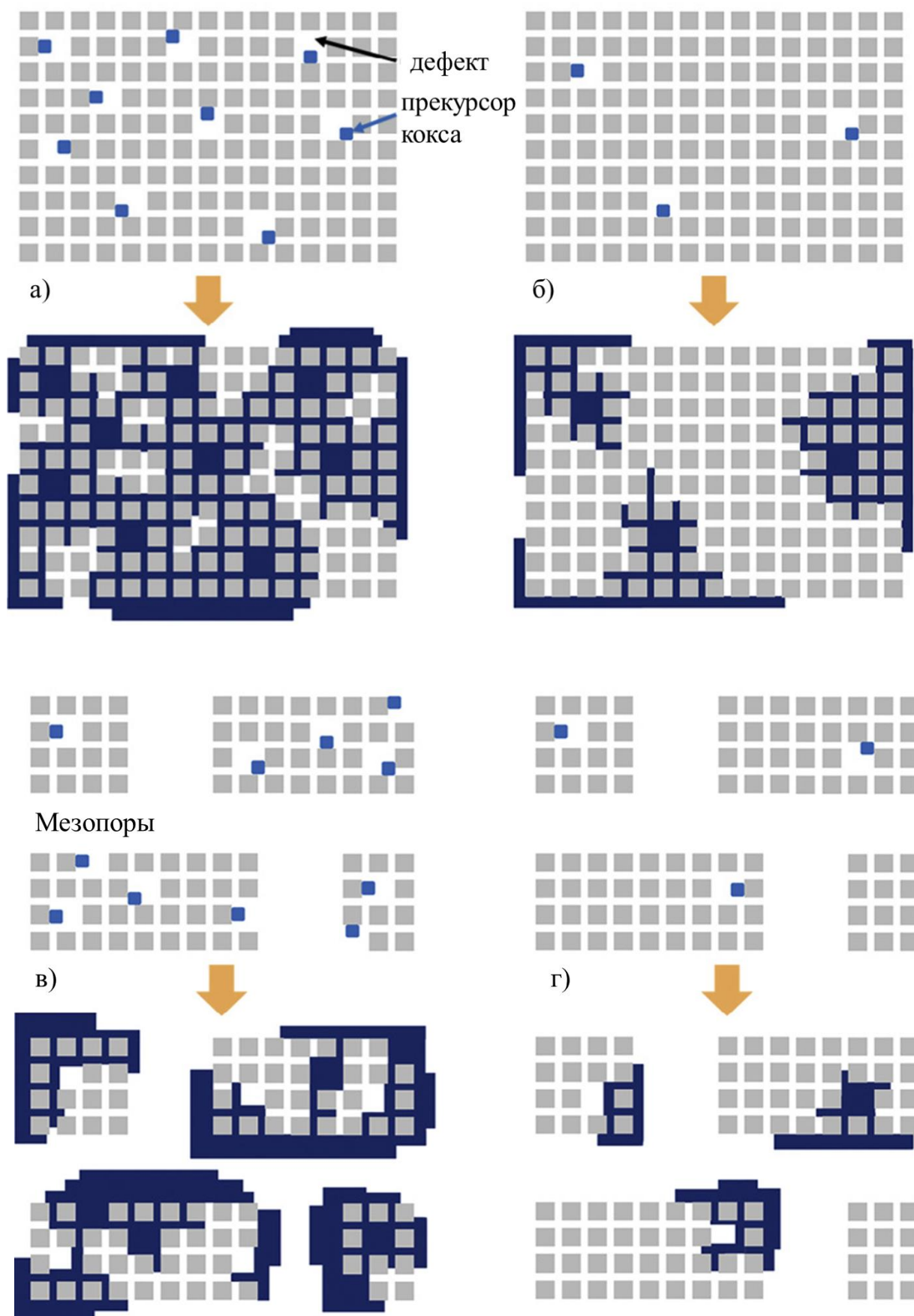


Рисунок 1.22. Схема расположения кокса в цеолитном катализаторе [100]

Помимо текстурных свойств цеолитов на стабильность их работы сильно влияют кислотные свойства. На рисунке 1.23 изображены зависимости содержания кокса от времени на образцах цеолита структуры FAU с разным содержанием внеструктурного алюминия (N_{EFAL} на рисунке). Из графиков видно, что кокс накапливается быстрее на образцах с большим количеством частиц внеструктурного алюминия [104].

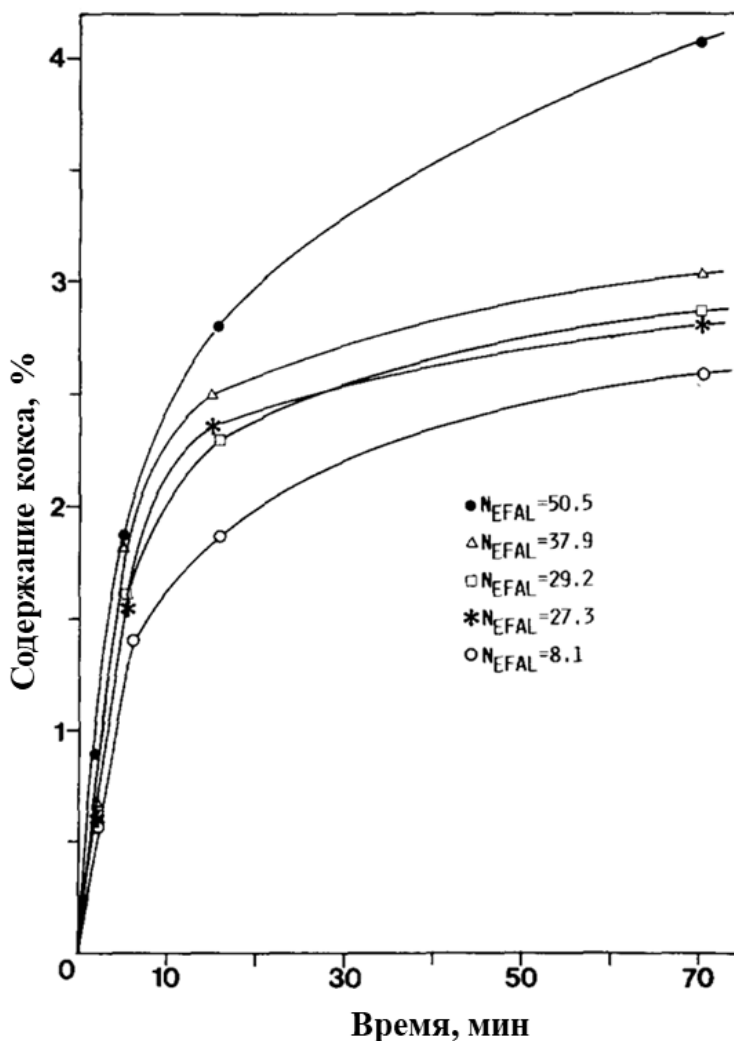


Рисунок 1.23. Зависимость содержания кокса от времени [104]

Зависимость скорости формирования кокса от количества активных центров в реакции олигомеризации пропилена на цеолите структуры FAU представлена на рисунке 1.24. Сначала скорость образования кокса увеличивается с ростом количества кислотных центров на ячейку, а затем скорость формирования кокса выходит на плато при достижении высокой концентрации кислотных центров в цеолите [105].

Сила кислотных центров по утверждению авторов работы [106] влияет на удержание прекурсоров кокса на катализаторе, таким образом, чем сильнее кислотные центры, тем выше скорость формирования кокса.

Таким образом, скорость образования кокса прямо пропорциональна количеству кислотных центров, силе кислотных центров и количеству внеструктурных кислотных центров Льюиса [104-106].

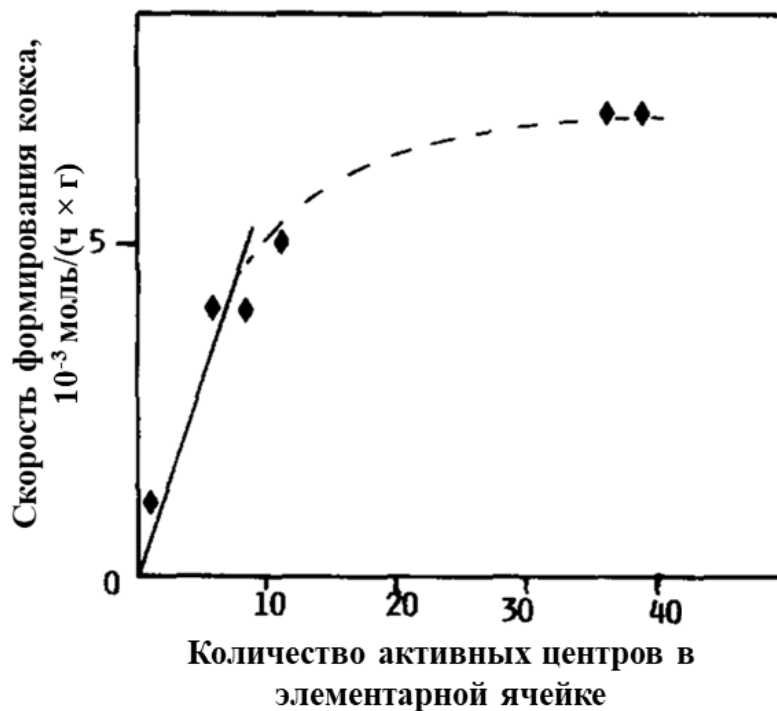


Рисунок 1.24. Зависимость скорости формирования кокса от количества активных центров на ячейку [105]

Влияние температуры на стабильность работы катализатора приведено на рисунке 1.25 [106]. На рисунке 1.25а изображена зависимость количества кокса, полученного в первые 5 минут конверсии пропилена, от температуры реакции. Можно видеть, что минимальное количество образуется при температуре примерно 430 °С, такое поведение связано с эффектом, приведённым на Рисунок 1.рисунке 1.25б. При низких температурах образуются длинные алифатические продукты, состав которых сильно зависит от реагента, обычно выход таких продуктов из пор затруднён [106], обычно при дальнейшем повышении температуры такие продукты разлагаются, но при более высокой температуре начинают образоваться

полиароматические прекурсоры кокса, которые вызывают стерические затруднения в реакции и блокировку пор.

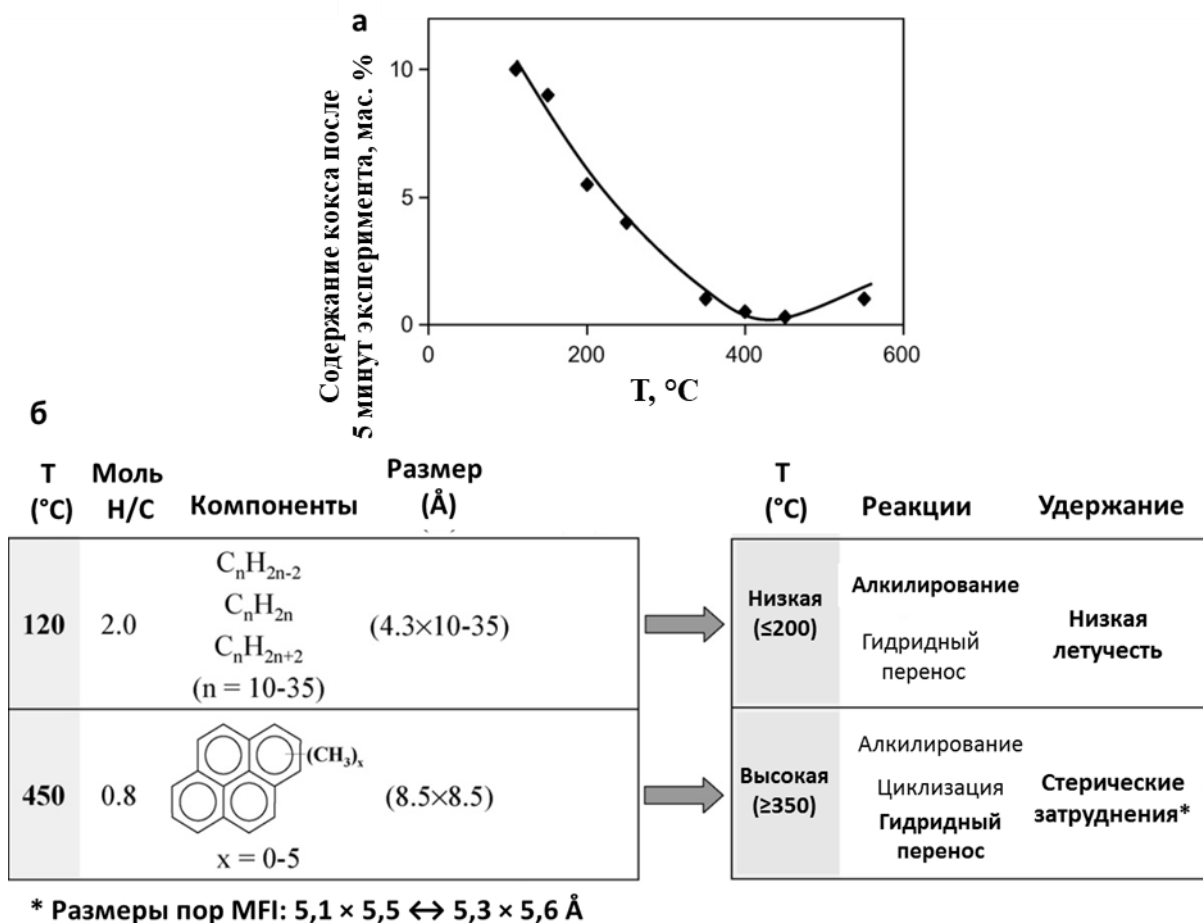


Рисунок 1.25. Влияние температуры на (а) количество кокса, накопленного за 5 минут конверсии пропилена на цеолите структуры MFI, и (б) состав кокса [106]

Таким образом, в литературе описаны два основных механизма коксообразования и приведены области температур, при которых образуется кокс того или иного типа.

Олигомеризация лёгких алкенов на цеолитных катализаторах является сложным процессом, включающим в себя множество различных стадий и побочных реакций. Среди цеолитных катализаторов олигомеризации самыми важными ввиду широкого применения являются катализаторы на основе цеолита структуры MFI. Хотя и процесс, и катализатор давно известны в литературе, проблема дезактивации

таких катализаторов изучена недостаточно. Известны причины, приводящие к уменьшению стабильности работы катализаторов, однако способы повышения стабильности работы весьма плохо описаны. В связи с этим, данная работа была посвящена исследованию влияния отдельных свойств катализаторов на стабильность их работы, а также разработке устойчивых к дезактивации катализаторов олигомеризации лёгких алкенов на примере бутиленов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Реагенты для синтеза и модифицирования цеолитов структуры MFI

Вещества, использованные в ходе синтезов и обработок, приведены ниже:

- 1) Тетраэтоксисилан (ТЭОС) – ч;
- 2) Тетрапропиламмония гидроксид (ТПАОН) – 40 %-ный водный раствор;
- 3) Натрия гидроксид (NaOH) – чда;
- 4) Алюминия нитрат ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) – чда;
- 5) Алюминия изопропоксид ($\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$) – 98+ %;
- 6) Аммония нитрат (NH_4NO_3) – чда;
- 7) Перфторнонановая кислота ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$) – 99 %;
- 8) Натрия нитрат (NaNO_3) – чда;
- 9) Галя нитрат ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$) – чда;
- 10) Коллоидный кремнезём, 40 %-ный водный раствор;
- 11) Вода дистиллированная (H_2O).

В работе были использованы коммерческие цеолиты со структурой MFI компании Zeolyst: CBV8014 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$), именуемый в дальнейшем H-MFI-40, и CBV28014 ($\text{Si}/\text{Al} = 140$).

2.2 Синтез цеолитов

Синтез цеолитов с разным содержанием атомов Al в структуре проводили по 2 методикам, описанным в литературе. Согласно [101], синтез проводили, используя следующие реагенты: ТЭОС, ТПАОН, вода, нитрат алюминия и гидроксид натрия. ТЭОС добавляли в смесь ТПАОН и воды, после чего оставляли на «старение» в течение 24 ч при 80 °С. Затем к полученному раствору добавляли другой раствор, содержащий нитрат алюминия, гидроксид натрия и воду. После перемешивания полученную смесь перемещали в автоклав и оставляли кристаллизоваться при 170 °С на 24 ч.

По методике из работы [107] цеолиты синтезировали в среде перфторнонановой кислоты. В стакан с необходимым количеством воды и раствором ТПАОН при перемешивании добавляли необходимые количества изопропоксида алюминия и перфторированной кислоты. Реакционные смеси перемешивали до полного растворения твёрдых компонентов, после чего по каплям

добавляли ТЭОС. Смеси перемешивали в течение двух часов для более полного гидролиза реагентов. Получившиеся растворы подвергали гидротермальной обработке в автоклавах в течение 42 ч при температуре 170 °С.

После кристаллизации независимо от методики смесь промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН, затем ставили прокаливать для удаления темплата (ТПА⁺) при 550 °С в течение 12 ч. После этого полученный образец подвергали 3-кратному ионному обмену в 1 М растворе NH₄NO₃ в течение 6 ч. После ионного обмена порошок прокаливали при 550 °С в течение 3 ч, в итоге получали протонированную форму цеолита.

2.3 Постсинтетическая обработка цеолитов

Термопаровая обработка (ТПО)

Термопаровую обработку образца H-MFI-40 проводили в проточном реакторе в течение 72 ч при температуре 590 °С с расходом пара 0,5 Г_{пара}/Г_{цеолита}·ч (образец H-MFI-40/ТПО).

Ионный обмен с нитратом натрия

Натриевая форма цеолита структуры MFI была получена при помощи ионного обмена из H-формы цеолита. Протонированную форму цеолита добавляли в раствор нитрата натрия и перемешивали в течение 2 ч при температуре 80 °С. После чего цеолит сушили при 90 °С и прокаливали при 550 °С в течение 3 ч.

Силикалитная оболочка

Наращивание силикалитной оболочки на кристаллах цеолита проводили по методике, описанной в литературе [108]. В ходе модифицирования цеолит H-MFI-40 был обработан 0,4 М раствором NaOH. Обработанный цеолит перемешивали вместе с NaOH, силиказолем, ТПАОН и водой в течение 2 ч. После чего смесь подвергли гидротермальной обработке в автоклаве при температуре 140 °С в течение 24 ч. Для учёта масштабирования процесса были сделаны 2 серии в автоклавах различного размера (150 и 15 мл); обозначение «s» в названии образцов относится к серии с автоклавами малого размера. В первом способе обработки варьировали количество добавляемой к цеолиту смеси силиказоля, NaOH, ТПАОН и воды, во втором – количество цеолита, добавляемого к смеси.

Полученные продукты промывали водой при помощи центрифугирования до нейтрального pH, затем сушили при 80 °С и прокаливали в муфельной печи при 550 °С в токе воздуха в течение 6 ч для полного удаления органических молекул темплата из полученных материалов.

Таблица 2.1. Перечень основных объектов исследования, использованных в работе

Серия	Номенклатура	Комментарий
Исходные модельные катализаторы	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 цеолит
	17% Na-MFI-40 30% Na-MFI-40 45% Na-MFI-40 89% Na-MFI-40	Образцы, полученные в ходе ионного обмена протонов на ионы натрия из образца H-MFI-40
	H-MFI-40	Исходный цеолит
	H-MFI-40/Sil-0 H-MFI-40/Sil-0s	Образец H-MFI-40, обработанный NaOH
Образцы с различной оболочкой из силикалита-1 на поверхности кристаллов модельного цеолита	H-MFI-40/Sil-1 H-MFI-40/Sil-2 H-MFI-40/Sil-3	Образец H-MFI-40/Sil-0, покрытый силикалитной оболочкой различной толщины
	H-MFI-40/Sil-1s H-MFI-40/Sil-2s H-MFI-40/Sil-3s	Образец H-MFI-40/Sil-0s, покрытый силикалитной оболочкой различной толщины

Образцы, синтезированные и изученные комплексно в лабораторных условиях, и их краткое описание представлены в таблице 2.1. Методики

модифицирования образцов в промышленных условиях будут представлены в разделе 3.4.

2.4 Физико-химические методы анализа объектов исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Данные порошковой рентгеновской дифракции¹ были получены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER в геометрии θ - θ . Режим анода составлял 30 В, 10 А, рентгеновская трубка с медным анодом (λ Cu $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Съёмку дифрактограмм проводили при вращении образца в горизонтальной плоскости в интервале 2θ 4-50° с шагом 0,05°, ширина щелей на выходе из трубки 0,6 мм и перед детектором 1,15 мм, время регистрации в точке 3 с.

Обработку дифрактограмм проводили с использованием программного пакета diffrac.EVA от BRUKER. Идентификацию фаз проводили по базе ICDD PDF2.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Изучение морфологии поверхности² модифицированных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus с напряжением 15 кВ на ускоряющем электроде.

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФЛА)

Элементный состав всех использованных в работе образцов³ был исследован при помощи ARL PERFORM'X рентгенофлуоресцентного спектрометра, снабжённого родиевой трубкой с ускоряющим напряжением 2,5 кВ. Предварительно образцы были спрессованы с борной кислотой в таблетки при 10 МПа.

Низкотемпературная адсорбция азота

Исследование пористой структуры⁴ цеолитов проводили с помощью низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2020 фирмы Micromeritics.

¹ Автор благодарит к.х.н. И.В. Добрякову за анализ образцов методом РФА

² Автор благодарит инженера А.Б. Солопова за анализ морфологии цеолитных материалов с помощью сканирующей электронной микроскопии

³ Автор благодарит к.х.н. С.Е. Сорокина за исследование образцов с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного элементного анализа

⁴ Автор благодарит мех. А.Д. Казенину за анализ пористой структуры цеолитных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота

Предварительно образцы были вакуумированы при температуре 350 °С до давления $4 \cdot 10^{-1}$ Па. Адсорбцию азота проводили при температуре -196 °С. Изотермы адсорбции регистрировали в виде зависимостей объёма адсорбированного газа от относительного давления в системе. На основании полученных изотерм адсорбции азота была рассчитана удельная поверхность методом БЭТ с помощью пакета программ фирмы Micromeritics. Объём пор определяли методом ВЖН.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Анализ коксовых отложений на отработанных катализаторах⁵ проводили на приборе SDT Q600 фирмы TA Instruments. Образцы подвергали отжигу в токе сухого воздуха (100 мл/мин) поднимали температуру до 800 °С со скоростью 10 °С/мин, при этом в автоматическом режиме фиксировали изменения массы образцов, а также теплового потока.

Термопрограммированная десорбция аммиака

Кислотные свойства образцов изучали методом температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) на универсальном сорбционном газовом анализаторе УСГА-101 фирмы «УНИСИТ»⁶. Навеску образца (~0,1 г в виде фракции 0,25-0,50 мм) помещали в кварцевый реактор, нагревали в токе гелия до температуры 500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин и прокаливали при этой температуре в течение 1 ч в токе гелия, после чего охлаждали до 60 °С. Насыщение аммиаком проводили в токе осушённой смеси NH₃/N₂ (5 об. % NH₃) в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100 °С в токе сухого гелия в течение 1 ч. После этого образец охлаждали в токе сухого гелия (скорость подачи 30 мл/мин) до 50 °С и проводили линейный подъём температуры в реакторе со скоростью 8 °С/мин до 800 °С. Изменение теплопроводности потока регистрировали катарометром. Результатом эксперимента в каждом случае являлась кривая термопрограммированной десорбции аммиака в координатах «скорость десорбции аммиака, мкмоль/(г·с)» – «температура, °С».

⁵ Автор благодарит к.х.н. И.А. Касьянова за проведение термогравиметрического и дифференциального термического анализа образцов отработанных катализаторов

⁶ Автор благодарит к.х.н. А.В. Шкуропатова за анализ кислотности образцов методом ТПД NH₃

Инфракрасная спектроскопия

Исследования образцов катализаторов методом ИК-спектроскопии проводили на приборе Nicolet Protégé 460, оснащённым DTGS детектором с 4 см^{-1} оптическим разрешением и диапазоном $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Катализаторы в виде дисков ($D = 1,6 \text{ см}$, $\rho \sim 10 \text{ мг/см}^2$) активировали непосредственно в ИК ячейке при температуре 400 °C и давлении 10^{-5} Торр, оснащённой электрическим нагревателем с управляющим контроллером, температуру образца в течение предобработки контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Для определения концентрации БКЦ на внешней поверхности 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин был использован в качестве молекулярного зонда. Адсорбцию ДТБП проводили при температуре 150 °C и давлении $0,3$ Торр в течение 30 мин. Полоса, соответствующая БКЦ на внешней поверхности – 1615 см^{-1} . Коэффициент экстинкции для полос известен из литературы [82]. Для определения общей концентрации БКЦ использовали пиридин; полоса, соответствующая адсорбированному пиридину – 1545 см^{-1} [91]. Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью программного пакета OMNIC ESP 7.3. Спектры нормировали на массу исследуемой таблетки образца.

2.5 Каталитические свойства исследуемых образцов

Состав сырья

В качестве сырья в реакции олигомеризации использовали бутан-бутиленовая фракция (ББФ), состав которой представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Состав сырья

Вещество	Содержание, мас. %
Пропан	0,1
Пропен	0,1
Изобутан	4,5
Бутан	14,0
Изобутен	5,5
<i>n</i> -Бутены	73,4
Пентаны	2,4

Каталитическая установка

Перед проведением каталитического эксперимента образцы прессовали в таблетки под давлением 10 МПа в течение 5-7 мин, далее таблетки дробили и отбирали фракцию 0,25-1,00 мм. После чего фракцию прокаливали в токе сухого воздуха в течение 3 ч при 550 °С.

Сжиженная бутан-бутиленовая фракция хранится в баллонах под давлением 0,7 МПа, создаваемым гелием. Сырьё подавали с помощью шприца дозирующего жидкостного насоса TOP-2 фирмы «УНИСИТ». Метан подавали из баллона, скорость потока задавали термомассовым регулятором расхода газов фирмы «Bronkhorst».

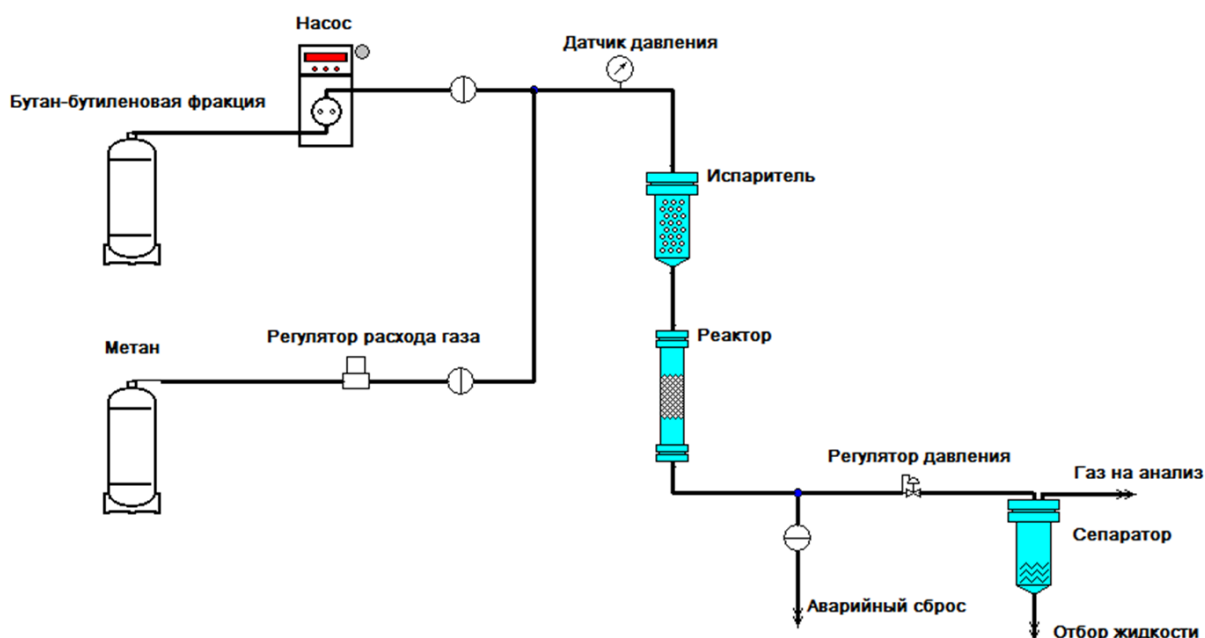


Рисунок 2.1. Схема каталитической установки УЛКат-1

Реакцию олигомеризации проводили на каталитической установке УЛКат-1 фирмы «УНИСИТ», схема которой представлена на рисунке 2.1. Насос TOP-2 способен варьировать скорость подачи жидкости в пределах 1 – 100 мл/ч. Установка позволяет проводить реакции при давлении до 10 МПа. Давление в системе измеряется до реактора и после реактора и контролируется регулятором давления фирмы «Bronkhorst». Реактор проточного типа находился в трёхзонной печи, позволяющей задавать необходимое температурное поле. В ходе реакции возможно разделять жидкие и газообразные продукты при помощи сепаратора низкого давления, оснащённого элементом Пельтье, для поддержания низких температур.

Таким образом, возможно отдельно анализировать жидкие и газообразные продукты реакции. Газообразные продукты анализировали в онлайн системе газо-жидкостного хроматографа, а жидкие продукты собирали в приёмник и затем также анализировали с помощью хроматографа.

Расчёт конверсии проводили по следующей формуле:

$$K = \frac{m_{C4=(вход)} - m_{C4=(вых)}}{m_{C4=(вход)}} \cdot 100 \%,$$

где K – конверсия бутиленов, $m_{C4=(вход)}$ – масса бутиленов на входе в реактор, $m_{C4=(вых)}$ – масса бутиленов на выходе из реактора.

Хроматографический анализ

Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали методом ГЖХ на капиллярной колонке длиной 40 м с фазой «SE-30». Анализ осуществляли на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Обработку хроматограмм производили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик».

Идентификацию продуктов реакции проводили с помощью хроматографа HP5890 с масс-селективным детектором.

Лёгкие углеводороды состава C₂-C₄ анализировали на хроматографе «Кристалл 5000.2» с кварцевой капиллярной колонкой PLOT-Al₂O₃/KCl длиной 50 м и диаметром 0,32 мм при температуре термостата колонок 80 °С, газ-носитель – H₂, хроматограф оснащён пламенно-ионизационным детектором. Обработку хроматограмм осуществляли с помощью компьютерной программы «Хроматэк Аналитик».

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Разработка подходов для определения скорости дезактивации катализаторов олигомеризации

Основные результаты, описанные в разделе 3.1, в полном объёме отражены в публикациях [107, 109]⁷.

Изучение дезактивации катализаторов – достаточно рутинный и широко известный метод анализа их стабильной работы. Как правило, при сравнении образцов между собой по данному параметру за первые несколько часов эксперимента после выхода системы на стационарный режим удаётся зафиксировать разницу в активности катализаторов и оценить скорость их дезактивации. В отсутствие разницы в лабораторных условиях можно утверждать, что катализаторы работают одинаково стабильно, однако при переходе к промышленным условиям процесса такой вывод сделать нельзя, поскольку катализаторы должны работать непрерывно и стабильно на порядки большее количество времени.

Подтверждением вышесказанного могут служить проведённые эксперименты по олигомеризации бутиленов на цеолитах со структурой MFI. В работе [107] были сравнены цеолиты, синтезированные в одних условиях, но с разным содержанием атомов алюминия в реакционной смеси, с коммерческим образцом (Таблица 3.1).

Таблица 3.1. Данные физико-химического анализа образцов цеолитов [107]

Образец	Si/Al	БКЦ, мкмоль/г	Размер кристаллов, мкм
CBV28014 (Zeolyst)	135	80	0,8 – 2,5
MFI-280_42	125	43	0,4 – 0,6
MFI-140_42	40	109	0,6 – 2,5

⁷ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: статья Kasyanov I.A., Efimov A.V., Popov A.G., Grachev A.L., Dobryakova I.V. Nanocrystalline Materials of MFI Structure: Synthesis in a Fluorinated Surfactant Medium and Acidity Characterization // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – № 8. – P. 835-842 и Popov A.G., Efimov A.V., Kleimenov A.V., Kuznetsov S.E., Ivanova I.I. Determination of the Service Life of Zeolite Oligomerization Catalysts by Accelerated Deactivation Testing // Petroleum Chemistry. – V. 62. – № 8. – P. 903-909. В представленных работах вклад Ефимова А.В. был определяющим и составлял от 40 до 60 %.

Было показано, что несмотря на сильные отличия в физико-химических свойствах образцов, каталитические исследования при выбранных условиях не всегда могут отражать реальную картину поведения катализатора в реакции. Так, было обнаружено, что катализаторы MFI-280_42 и CBV28014, несмотря на существенную разницу в размере кристаллов (в 2-6 раз), работают одинаково активно в течение первых 3 ч эксперимента (Рисунок 3.1), что, например, противоречит результатам, описанным в литературе [103, 110]. Так или иначе, при проведении экспериментов в лабораторных условиях оказалось недостаточным сравнить начальные участки падения конверсии. Чтобы избежать ошибок в интерпретации результатов, было решено разработать новые пути изучения стабильности работы катализатора олигомеризации бутиленов.

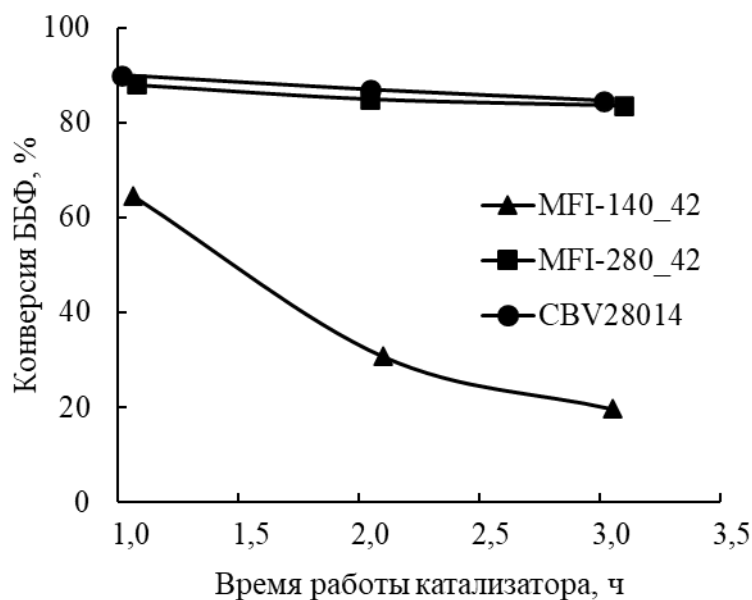


Рисунок 3.1. Зависимость конверсии ББФ от времени работы катализатора

Для разработки методики ускоренной дезактивации были использованы модельные катализаторы со связующим из оксида алюминия: H-MFI-40 (коммерчески доступный цеолит фирмы Zeolyst, марка CBV8014) и H-MFI-40/ТПО, полученным путём обработки цеолита H-MFI-40 водяным паром при температуре 590 °С в течение 3 сут. Физико-химические свойства образцов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО приведены в таблице 3.2. Термопаровая обработка снижает объём микропор и одновременно приводит к увеличению объёма мезопор в образце, что видно по данным низкотемпературной десорбции азота. По-видимому, это связано с

частичным выходом атомов Al из структуры цеолита и образованием на их месте мезопор. На частичное разрушение кислотных центров цеолита также указывает и снижение кислотности, которое фиксируется методом ТПД NH_3 : общее количество десорбированного аммиака снизилось с 575 мкмоль/г для H-MFI-40 до 72 мкмоль/г для H-MFI-40/ТПО (Рисунок 3.2). Степень кристалличности образцов, согласно данным РФА, практически не отличается: для H-MFI-40/ТПО она снизилась на 3,3 % относительно исходного образца H-MFI-40.

Таблица 3.1. Физико-химические свойства модельных образцов

Катализатор	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	Si/Al	a_0 , мкмоль/г	Степень кристалличности, %
H-MFI-40	0,11	0,13	45	575	100,0
H-MFI-40/ТПО	0,10	0,15	45	72	96,7

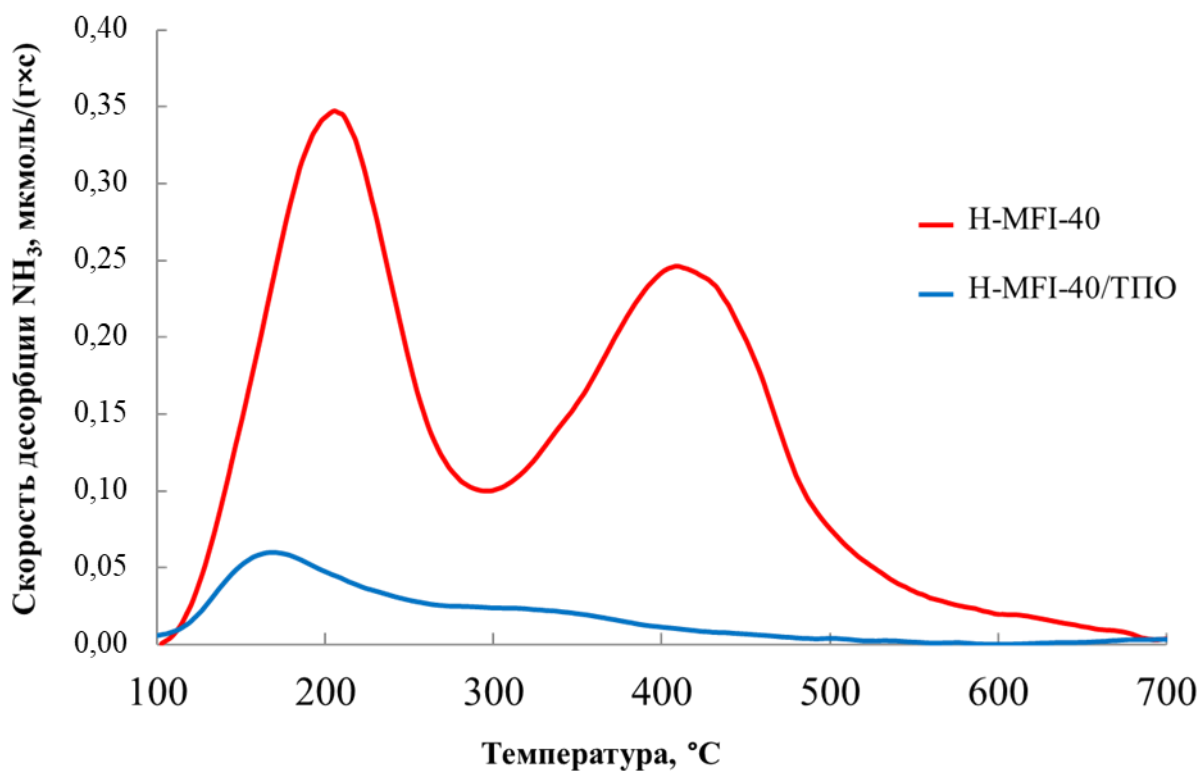


Рисунок 3.2. Кривые термопрограммированной десорбции аммиака на модельных образцах

В ходе работы были проведены испытания образцов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО на ресурс работы согласно промышленным условиям реакции: при давлении 1,5 МПа и температуре от 300 °С до 420–450 °С, массовая скорость подачи сырья составляла $1 \text{ Г}_{\text{сырьё}}/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Конверсию бутиленов в ходе испытаний поддерживали на уровне 90 %, снижение конверсии из-за дезактивации компенсировали постепенным повышением температуры. Ресурсные испытания катализаторов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО, которые моделируют процесс олигомеризации в промышленных условиях, продемонстрировали существенное увеличение стабильности катализатора после ТПО: межрегенерационный пробег увеличился с 7 до ~60 сут (Рисунок 3.3). Кроме того, характер изменения температуры реакции также различается. Для H-MFI-40 в течение первых суток требовалось незначительное увеличение температуры для поддержания конверсии на уровне 90 %. Однако с течением времени дезактивация образца ускорялась. Такой профиль изменения активности характерен для дезактивации с постепенным накоплением на катализаторе кокса, который, в конце концов, полностью блокирует доступ реагентов в микропористую систему каналов цеолита. Для H-MFI-40/ТПО можно выделить два участка дезактивации: в температурном интервале 300–380 °С происходит быстрая дезактивация, однако при достижении 380 °С дезактивация существенно замедляется. Излом на кривой дезактивации H-MFI-40/ТПО предположительно связан с изменением механизма дезактивации при увеличении температуры.

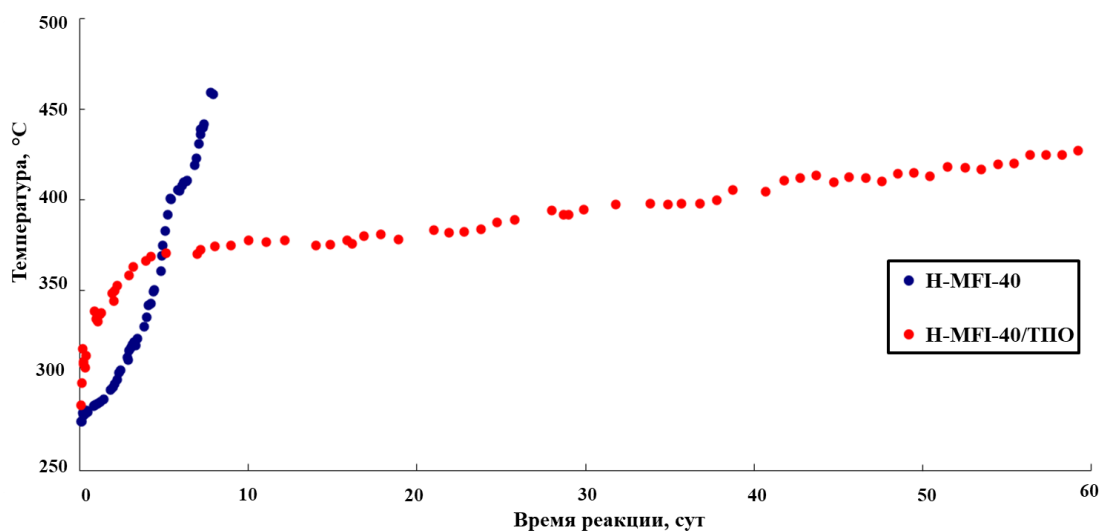


Рисунок 3.3. Экспериментальные зависимости температуры (для поддержания 90 %-ной конверсии) от времени [109]

Более высокая устойчивость к дезактивации образца после ТПО требует тщательного изучения. В литературе нет единой точки зрения на то, что является главной причиной увеличения стабильности после ТПО. Обычно выделяют такие причины, как разрушение сильных кислотных центров, способствующих коксообразованию, и увеличение транспортной доступности микропористой системы за счёт образования дополнительных мезопор [57, 111].

На рисунке 3.4а представлены зависимости конверсии от времени работы катализаторов при температуре 300 °С. Видно, что H-MFI-40 в течение первых 5 ч работает стабильно, а у H-MFI-40/ТПО конверсия упала до 10 %, что противоречит экспериментам на длительность (Рисунок 3.3). Таким образом, сравнение катализаторов в неоптимальных условиях может привести к ошибочным выводам относительно их устойчивости к дезактивации. Некоторые исследователи [112, 113] оценивают стабильность, анализируя первые часы работы катализатора. Однако, как можно видеть из результатов, данный подход не всегда коррелирует с экспериментами на длительность работы катализатора.

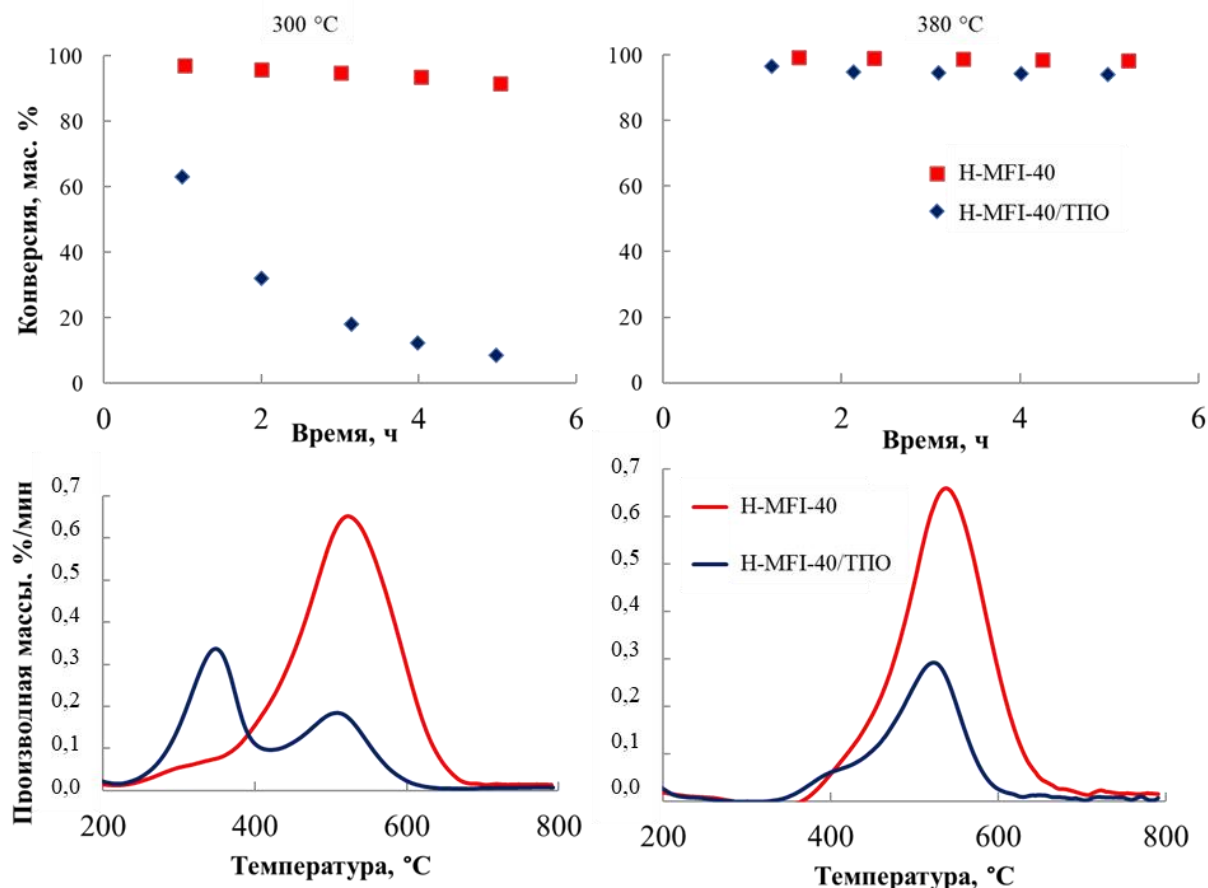


Рисунок 3.4. Конверсия бутенов при 300 °С (а) и 380 °С (б); дериватограммы закоксованных образцов после экспериментов при 300 °С (в) и 380 °С (г)

Данные термогравиметрического анализа для обоих катализаторов представлены на рисунке 3.4в. На дериватограммах имеются два пика с максимумами при 350 °С и 510-540 °С. К первому пику относят «лёгкий кокс» или же полимерный неароматический кокс, который также называют продуктами уплотнения, второй пик на рисунке – тяжёлый полиароматический кокс [106, 114]. Низкотемпературный пик у катализатора H-MFI-40 выражен слабо, вероятно, потому что на этом катализаторе происходит разложение длинных алифатических молекул на сильных кислотных центрах. Короткий период работы катализатора H-MFI-40/ТПО, вероятно, связан с наличием полиалифатического кокса, который заполняет микропоры. По-видимому, при температуре 300 °С полиалифатические соединения не могут крекироваться на H-MFI-40/ТПО, обладающем низкой кислотностью.

Наличие перегиба на кривой дезактивации H-MFI-40/ТПО (Рисунок 3.3) позволяет предположить, что при температуре выше 380 °С эти отложения не образуются или даже обратимо разлагаются. Действительно, как можно видеть на рисунке 3.4г, после проведения процесса при 380 °С низкотемпературный пик отсутствует, а образцы H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО демонстрируют сравнимую стабильность работы (Рисунок 3.4б). Следует отметить, что при повышении температуры процесса с 300 °С до 380 °С скорость подачи сырья также была повышена с 1 до 16,6 Г_{сырьё}/(Г_{кат}·ч) для того, чтобы скомпенсировать рост конверсии, вызванный более высокой температурой реакции.

Таким образом, дезактивация на образцах с различной кислотностью может протекать по разным механизмам. Поэтому для сравнения устойчивости образцов к дезактивации рекомендуется использовать температуру 380 °С или выше, которая обеспечивает протекание дезактивации с образованием однотипного полиароматического кокса.

Использования температуры 380 °С или выше, по-видимому, уже достаточно для корректного сравнения катализаторов с различной кислотностью. Однако при этой температуре катализаторы дезактивируются достаточно медленно (Рисунок 3.4б), и требуется несколько десятков часов для значимого снижения конверсии за счёт коксообразования. Поэтому для ускорения коксообразования использовали кратковременное повышение температуры реакции. На рисунке 3.5

представлены данные термогравиметрического анализа отработанных образцов катализатора H-MFI-40 после олигомеризации при температурах 270-600 °С. Как видно, увеличение температуры олигомеризации приводит к росту как количества кокса, так и температуры его отжига, а это указывает на увеличение доли полиалкил- и поликонденсированных ароматических соединений в коксе [106, 114]. Для сравнения на рисунке 3.5 также приведены данные для H-MFI-40 после эксперимента на ресурс в течение 7 сут. Для этого образца температура максимума отжига кокса составила 590 °С, кроме того, присутствует плечо при ~610 °С, которое указывает на частичную графитизацию коксовых отложений [115]. Присутствие частиц графитоподобного кокса, которые из-за размера не могли бы располагаться в микропорах цеолита, указывает на их формирование на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Это согласуется с ранее полученными данными по снижению коксообразования при селективном отравлении кислотных центров на внешней поверхности цеолита типа MFI.

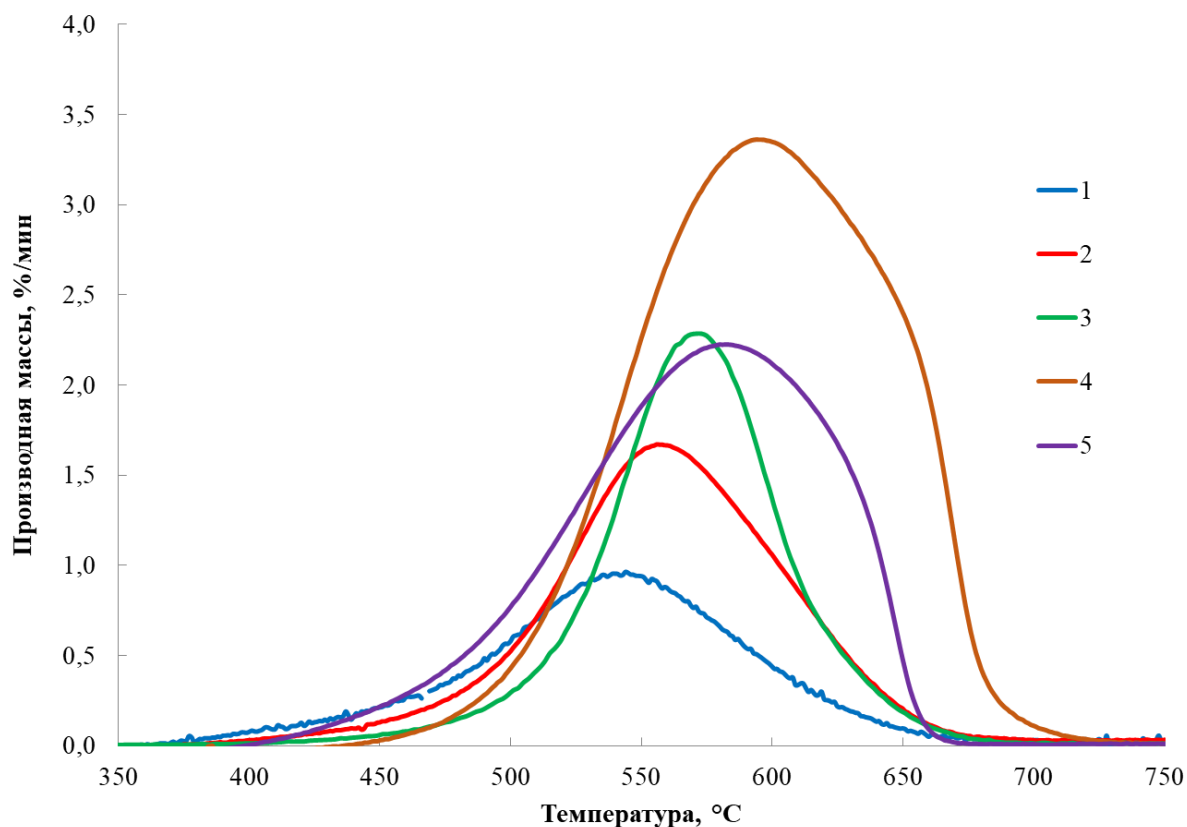


Рисунок 3.5. Дериватограммы образцов после экспериментов при разных температурах реакции (1 – 400 °С, 2 – 450 °С, 3 – 550 °С, 4 – 600 °С) и образца после эксперимента длительностью 7 сут (5)

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 таком стабильном катализаторе, как H-MFI-40/ТПО. Кроме того, формирование кокса в ходе ускоренной дезактивации и во время испытаний на ресурс должно протекать по одному механизму – с образованием полиароматических соединений. Всем этим критериям удовлетворяет температура ~ 550 °С. Следует отметить, что ускоренная дезактивация при 550 °С позволила сформировать кокс наиболее близкий по составу к коксу на образце после испытания на ресурс, на что указывают их температуры отжига.

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

1) Определение начальной активности катализатора

Определяемый параметр: конверсия бутиленов;

Условия: $T = 380$ °С, $P = 1,5$ МПа, массовая скорость подачи сырья = $16,6$ ч⁻¹, длительность этапа – 1,5 ч;

2) Ускоренная дезактивация катализатора в жёстких условиях

Условия: $T = 550$ °С, $P = 1,5$ МПа, массовая скорость подачи сырья = $16,6$ ч⁻¹, длительность этапа – 3 ч;

3) Определение активности катализатора после ускоренной дезактивации

Определяемый параметр: конверсия бутиленов;

Условия: $T = 380$ °С, $P = 1,5$ МПа, массовая скорость подачи сырья = $16,6$ ч⁻¹, длительность этапа – 1,5 ч.

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

Результаты испытаний катализаторов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО приведены на рисунке 3.6. Начальная конверсия образцов H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО составляет

97,7 % и 92,9 %, соответственно. Вероятно, это связано с тем, что концентрация кислотных центров на свежем образце выше. После этапа ускоренной дезактивации (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 ресурсе, где длительности межрегенерационных пробегов составили 7 и 60 сут для H-MFI-40 и H-MFI-40/ТПО, соответственно.

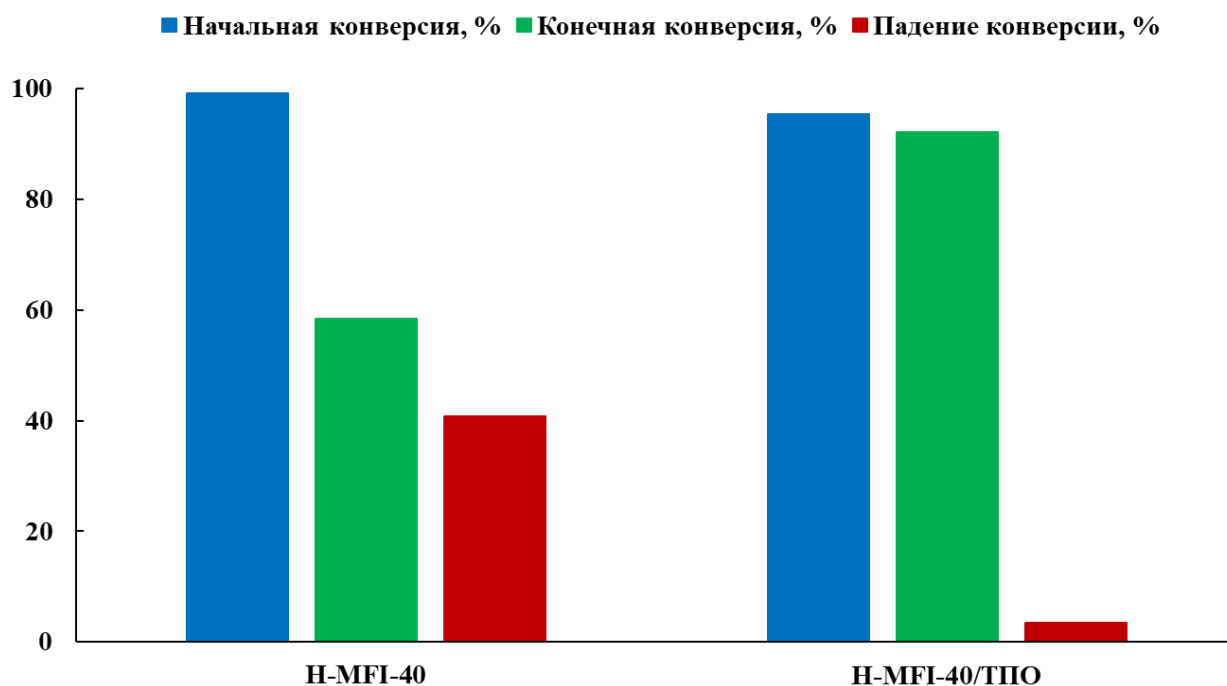


Рисунок 3.6. Сравнение модельных катализаторов в режиме ускоренной дезактивации

Таким образом, была разработана методика [109, 116], позволяющая оценивать стабильность работы катализатора. В следующих разделах диссертации для сравнения стабильной работы катализаторов будет использована данная методика.

3.2 Влияние кислотности на стабильность работы цеолитных катализаторов

Основные результаты, описанные в данном разделе диссертационной работы, в полном объёме представлены в публикациях [117, 118]⁸.

Анализ цеолитов с разным отношением Si/Al, полученных синтетически

Для исследования влияния кислотности на стабильность работы была синтезирована серия образцов цеолитов близкой морфологии (Рисунок 3.7), но с различным отношением Si/Al (Таблица 3.3). Микроснимки СЭМ показали, что размеры кристаллов для всех синтезированных цеолитов составляли 50-100 нм. Однако текстурные характеристики образцов, приведённые далее в таблице 3.4, несколько отличаются. Общая концентрация кислотных центров по данным ТПД NH₃ уменьшалась при увеличении отношения Si/Al в серии (Таблица 3.3).

Таблица 3.3. Свойства катализаторов с разной общей кислотностью, полученных синтетически

Образец	Si/Al, моль/моль	Концентрация сильных БКЦ по данным ТПД NH ₃ , мкмоль/г	Начальная конверсия, %	Падение конверсии, %	Содержание кокса, мас. %
H-MFI-45	45	228	98,4	7,7	21,0
H-MFI-135	135	101	98,3	4,1	22,7
H-MFI-660	660	32	95,7	2,4	9,7
H-MFI-1070	1070	20	94,6	4,1	15,6

⁸ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в том числе и в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: статья Popov A.G., Efimov A.V., Ivanova I.I. Influence of Localization of Acid Sites on Deactivation of Zeolite MFI in Oligomerization Process of Light Alkenes // Petroleum Chemistry. – 2019. – V. 59. – №7. – P. 691-694 и тезисы доклада **Ефимов А.В.** Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолитов в процессе олигомеризации лёгких алкенов // Материалы VIII научной конференции молодых учёных «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017». – М.: Издательство «Перо», 2017. – С. 290. В представленных работах вклад Ефимова А.В. был определяющим и составлял от 50 до 100 %.

Таблица 3.4. Текстульные характеристики образцов с различной кислотностью, полученных синтетически

Образец	H-MFI-45	H-MFI-135	H-MFI-660	H-MFI-1070
$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,23	0,28	0,26	0,30
$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,13	0,15	0,13	0,15
$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,10	0,13	0,13	0,15

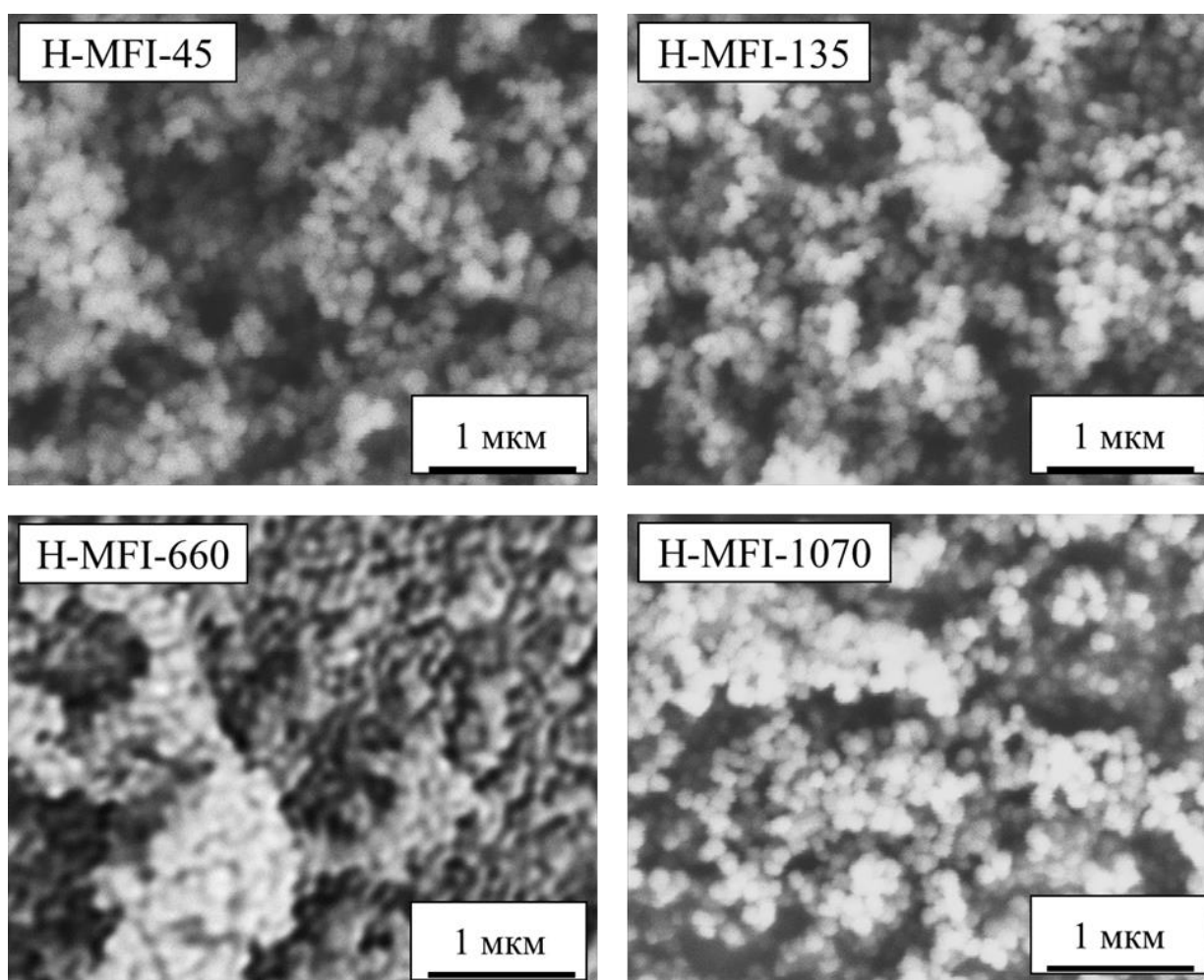


Рисунок 3.7. Микроснимки СЭМ цеолитов с разным отношением Si/Al

Снижение общей концентрации кислотных центров приводило к уменьшению начальной конверсии бутиленов, однако падение конверсии в серии проходило через минимум. Максимальную устойчивость к дезактивации показал образец MFI-660, что может быть связано с оптимальной концентрацией кислотных центров в образце.

В то же время, необходимо учитывать различия в морфологии образцов (Таблица 3.4). Поэтому нельзя однозначно сказать, что именно концентрация кислотных центров влияет на стабильность работы катализаторов в данной серии, поскольку в некоторых образцах объём «транспортных мезопор» различается в полтора раза. Для того, чтобы зафиксировать параметр текстуры, была приготовлена новая серия образцов на основе одного образца цеолита, кислотность которого варьировали за счёт отравления части кислотных центров в ходе ионного обмена.

Анализ катализаторов, полученных при помощи ионного обмена

При помощи ионного обмена с NaNO_3 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 катализатора (17% Na-MFI-40, 30% Na-MFI-40, 45% Na-MFI-40) были получены однократным обменом с раствором нитратом натрия, последний катализатор (89% Na-MFI-40), был получен при помощи трёхкратного ионного обмена с нитратом натрия.

На рисунке 3.8 представлены данные ТПД NH_3 для серии образцов. Кривая десорбции имеет два максимума: низкотемпературный (190-210 °C), к которому относят физически адсорбированные и полиадсорбированные молекулы аммиака, а также слабые ЛКЦ, и высокотемпературный (390-410 °C), который относят к сильным БКЦ и ЛКЦ [115, 119, 120]. 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 °C появляется плечо в интервале температур 260-280 °C, 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 десорбировался с образцов при температуре > 350 °C. Данные по концентрации сильных БКЦ представлены в таблице 3.5.

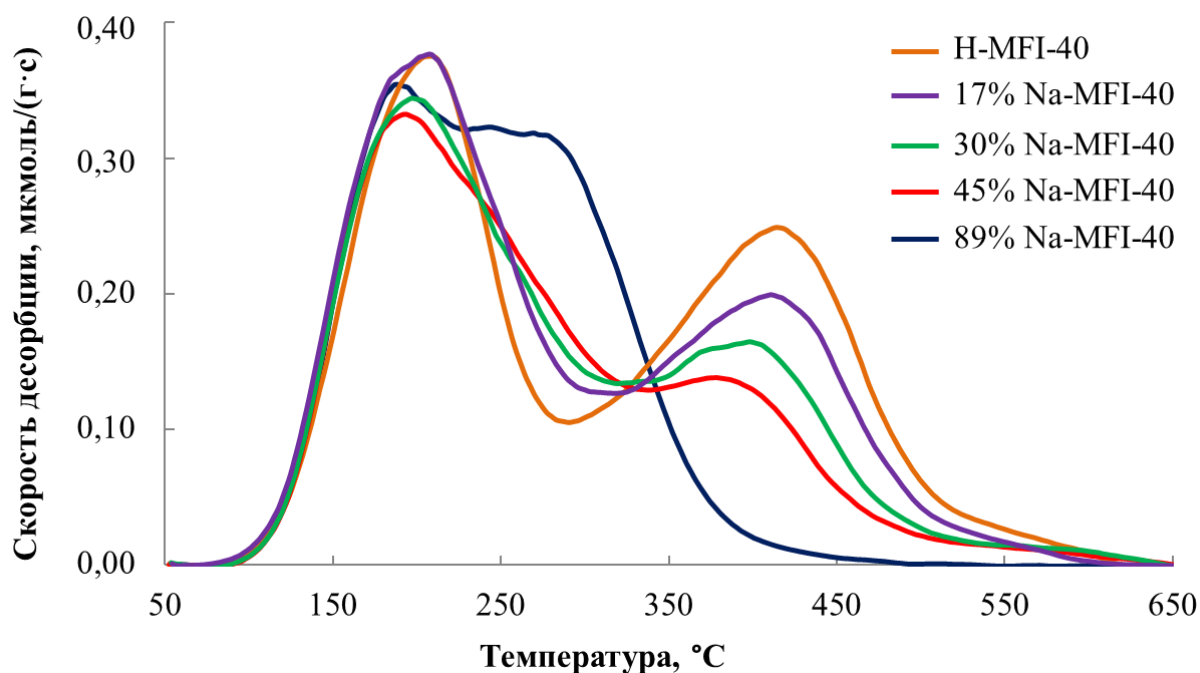


Рисунок 3.8. Кривые ТПД NH₃ на образцах с разной степенью обмена на натрий

Для определения концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов использовали метод ИКС адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (ДТБП). Данные по концентрации БКЦ на внешней поверхности также представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Свойства катализаторов с разной общей кислотностью, полученных обменом [117]

Образец	Содержание Na, мас. %	Na/Al, моль/моль	Концентрация сильных 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

Снижение концентрации кислотных центров на внешней поверхности не превышало 40 % даже для образца 89% Na-MFI-40 с максимальной степенью ионного обмена, тогда как общая концентрация сильных БКЦ снизилась примерно в

10 раз. Такой интересный эффект, вероятно, связан с тем, что БКЦ на внешней поверхности кристаллов более слабые по сравнению с классическими мостиковыми ОН-группами в микропорах цеолита и поэтому незначительно обмениваются на натрий. Анализ литературных данных [72-75] позволяет предположить, что слабые БКЦ на внешней поверхности представляют собой силанольные группы, в которых атом кремния связан через кислород с атомом алюминия.

Результаты каталитических экспериментов также представлены в таблице 3.5. Как можно видеть, начальная конверсия образцов варьировалась в пределах от 99,3 % 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 основной причиной дезактивации катализаторов. Предполагается, что на устойчивость к дезактивации (и на коксообразование) влияет именно концентрация БКЦ на внешней поверхности, которая для серии образцов изменяется незначительно (от 4,2 до 6,9 мкмоль/г).

Таким образом, было решено изучить влияние концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитов на стабильность работы катализаторов.

3.3 Влияние концентрации кислотных центров внешней поверхности цеолита на стабильность его работы

Основные результаты, описанные в данном разделе диссертационной работы, в полном объёме представлены в публикациях [121, 122]⁹.

Для более точного исследования влияния концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитов в ходе гидротермального синтеза была получена серия катализаторов с различной «толщиной» силикалитной оболочки (Рисунок 3.9). Таким образом удаётся сохранить общую структуру системы, и при этом сделать внешнюю поверхность цеолитных кристаллов относительно инертной. 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.

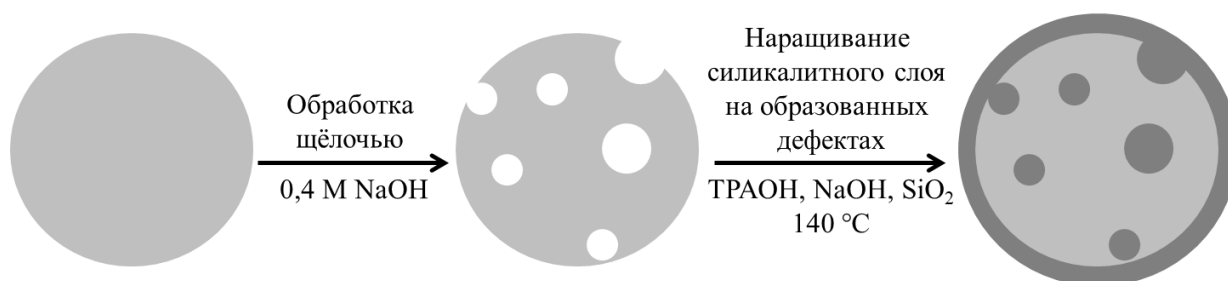


Рисунок 3.9. Схема модифицирования внешней поверхности цеолитных кристаллов

Постсинтетическая обработка была проведена двумя способами: в первом случае варьировали массу модифицируемого цеолита при постоянном количестве смеси в малом объёме автоклава, а во втором варьировали количество смеси, пропорционально её увеличивая с увеличением массы цеолита. В таблице 3.6 представлены данные физико-химического анализа и каталитической активности образцов первой серии («s»), в малых автоклавах с постоянным объёмом

⁹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в том числе и в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: тезисы докладов **Ефимов А.В.**, Попов А.Г., Иванова И.И. Олигомеризация лёгких алкенов на гибридных катализаторах, содержащих цеолит структуры MFI и силикалит-1 // VIII Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – М.: Издательство НП «НЦО», 2018. – С. 102-103 и **Ефимов А.В.** Олигомеризация бутиленов на композитных катализаторах MFI/силикалит-1: роль локализации кислотных центров // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». – М.: Издательство «Перо», 2022. – С. 262. В представленных работах вклад Ефимова А.В. был определяющим и составлял от 50 до 100 %.

реакционной смеси). Было обнаружено, что несмотря на то, что доля цеолита, согласно данным РФЛА, уменьшается, на концентрацию кислотных центров на внешней поверхности это влияет незначительно. Также для данной серии образцов наблюдали один и тот же уровень падения конверсии.

Таблица 3.6. Свойства второй серии образцов с силикалитной оболочкой

	H-MFI-40	H-MFI-40/Sil-1s	H-MFI-40/Sil-2s	H-MFI-40/Sil-3s
Si/Al, моль/моль	40	40	55	80
Доля цеолита, мас. %	100	88	64	44
Концентрация БКЦ на внешней поверхности, мкмоль/г	6,5	6,3	3,2	5,0
Падение конверсии, %	16,4	6,0	5,5	6,1

Данные результаты, по-видимому, указывают на то, что в ходе модифицирования силикалит-1 образовывался в том числе отдельно от кристаллов цеолита. Следовательно, цеолитное ядро, полученное на первой стадии (H-MFI-40/Sil-0s), покрыто не полностью, что и сказалось на близких по значению активностях. Предположение о неполном покрытии кристаллов инертной оболочкой подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота (Рисунок 3.10). На начальном участке изотерм видно, что в области относительных давлений $P/P_0 = 0,2$ после стадии формирования силикалитной оболочки может наблюдаться подъём и дополнительный гистерезис в области широких микропор – такое поведение кривых характерно для силикалита-1. В случае образца H-MFI-40/Sil-1s гистерезис выражен слабо, однако кремнезём со структурой MFI образуется. Для образцов H-MFI-40/Sil-2s и H-MFI-40/Sil-3s, для которых характерна бóльшая доля силикалитной оболочки, наблюдают и более резкий подъём изотермы по сравнению с исходным H-MFI-40/Sil-0s, и более выраженный гистерезис десорбции из

микропор. В данном случае доля силикалита-1, выросшего отдельно от исходных кристаллов цеолита, достаточно значима.

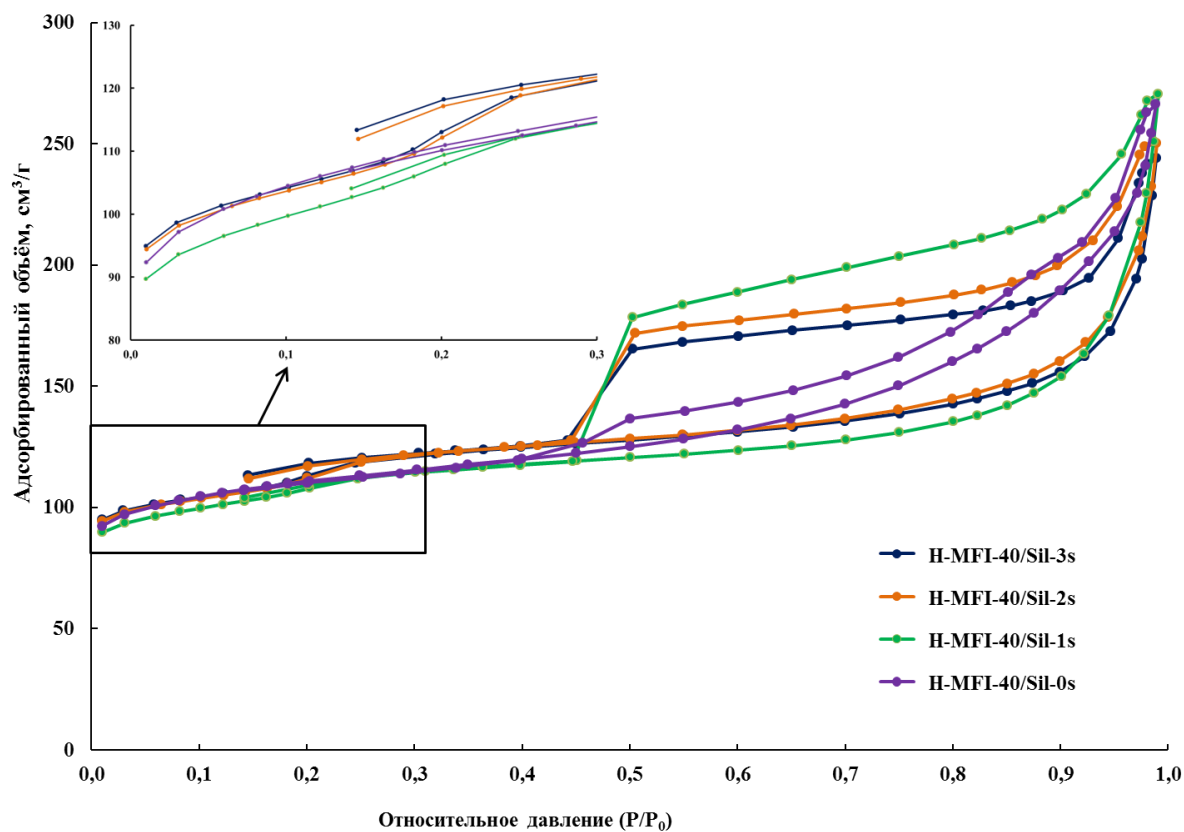


Рисунок 3.10. Изотермы адсорбции-десорбции цеолитов с различной оболочкой (серия «s»)

Судя по всему, первый способ получения инертной оболочки на поверхности цеолита не позволяет наращивать силикалит-1 равномерно вследствие высокой вязкости реакционных смесей в малых автоклавах. Для проверки этой гипотезы была синтезирована ещё одна серия образцов из реакционных смесей того же состава, однако в данном случае были взяты бóльшие количества веществ и, соответственно, автоклавы бóльшего объёма.

В таблице 3.7 представлены текстурные характеристики исходного цеолита (H-MFI-40), цеолита, обработанного щёлочью (H-MFI-40/Sil-0), и цеолитов с различной «толщиной» оболочки в порядке её возрастания: H-MFI-40/Sil-1, H-MFI-40/Sil-2, H-MFI-40/Sil-3.

Таблица 3.7. Текстульные характеристики образцов с разной оболочкой

Образец	Si/Al, моль/моль	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$
H-MFI-40	40	0,24	0,11	0,13
H-MFI-40/Sil-0	35	0,32	0,11	0,21
H-MFI-40/Sil-1	50	0,27	0,11	0,16
H-MFI-40/Sil-2	60	0,25	0,10	0,15
H-MFI-40/Sil-3	120	0,23	0,12	0,11

Можно заметить, что при выщелачивании отношение кремния к алюминию в структуре уменьшилось, что, по-видимому, связано с вымыванием кремния из структуры при обработке. Кроме того, увеличился общий объём пор цеолита при сохранении прежнего объёма микропор, что также говорит о вымывании частей цеолита. После наращивания силикалитной оболочки, как и ожидалось, соотношение кремния и алюминия увеличивалось, при этом общий объём пор уменьшался, из чего можно сделать вывод, что в ходе гидротермального синтеза дефекты заросли структурой силикалита-1.

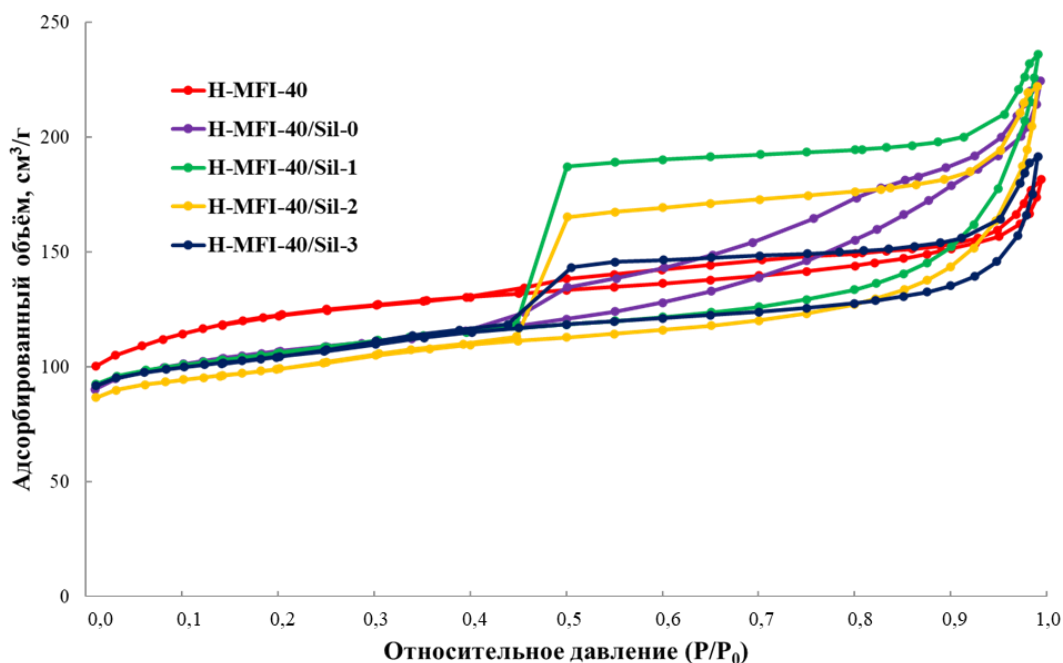


Рисунок 3.11. Изотермы адсорбции-десорбции цеолитов с различной оболочкой

Из хода кривых изотерм адсорбции-десорбции (Рисунок 3.11) можно увидеть, что после обработки цеолита щёлочью образовались мезопоры, чему соответствует

характерная петля гистерезис 3-го типа. Затем при наращивании оболочки создавались затруднения выхода десорбирующегося азота из пор, при этом гистерезис становился более выраженным. Форма гистерезиса типа 2а может быть вызвана двумя причинами. Первая причина – кавитация, вторая причина – блокирование пор (Рисунок 3.12). Согласно литературным данным, приведённые формы кривых соответствуют эффекту кавитации при десорбции азота [123-125]. Судя по всему, в ходе синтеза образуются большие поры размером в несколько нм [124, 126].



Рисунок 3.12. Схематическая иллюстрация эффектов кавитации и блокировки пор [123]

Дальнейшее уменьшение гистерезиса, видимо, связано с тем, что мезопоры также зарастают силикалитом-1, вследствие чего их объём и количество уменьшаются. В то же время объём микропор остаётся постоянным. Таким образом, увеличивается не толщина слоя инертной оболочки, а скорее плотность оболочки, вследствие чего кислотные центры в дальнейшем становятся менее доступными.

Исследования кислотных характеристик катализаторов при помощи метода ТПД NH_3 (Рисунок 3.13) показывают, что общая концентрация кислотных центров падает с увеличением доли силикалита в образцах, что согласуется с данными РФЛА по соотношению кремния и алюминия. Тот факт, что пропорционально уменьшаются оба пика десорбции, вероятно, связан с тем, что кислотный цеолитный компонент разбавляется инертным силикалитом-1, 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.

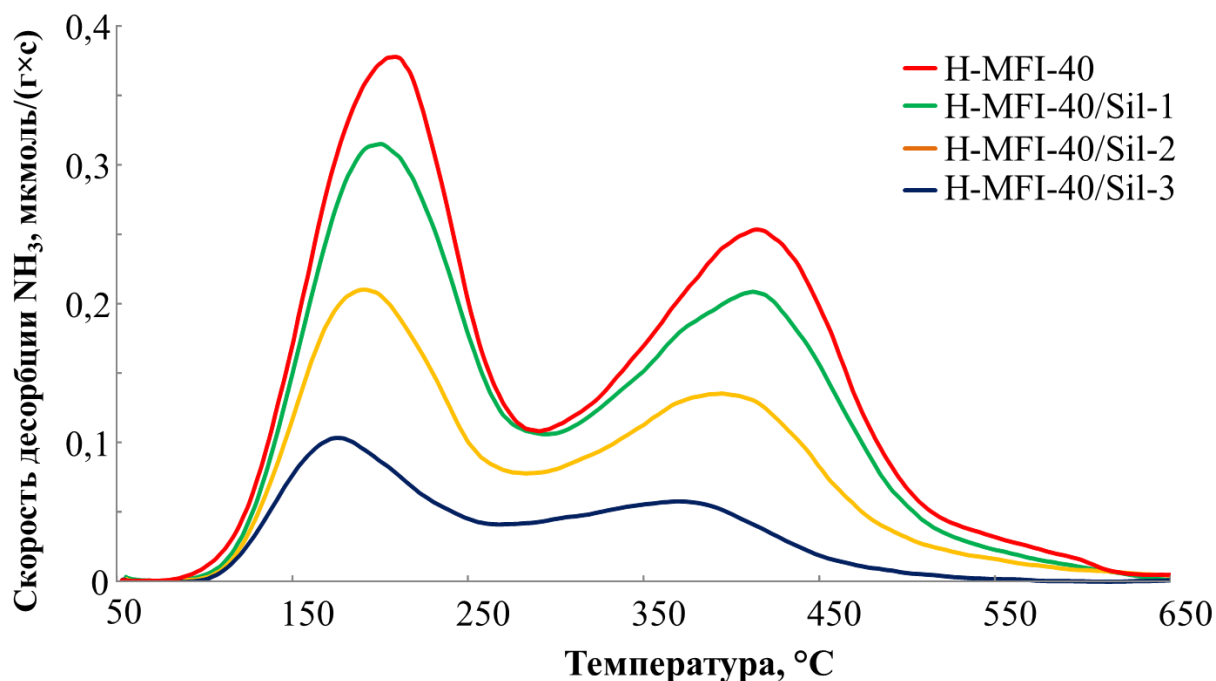


Рисунок 3.13. Кривые ТПД NH₃ образцов с различной силикалитной оболочкой

Доля цеолита в полученном композитном катализаторе (Таблица 3.8) 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 NH₃.

Таблица 3.8. Кислотные свойства цеолитов с различной оболочкой

	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 ИКС адсорбированного 2,6-дитретбутилпиридина были изучены кислотные свойства внешней поверхности катализаторов. На рисунке 3.14 также представлен спектр, соответствующий силикалиту-1.

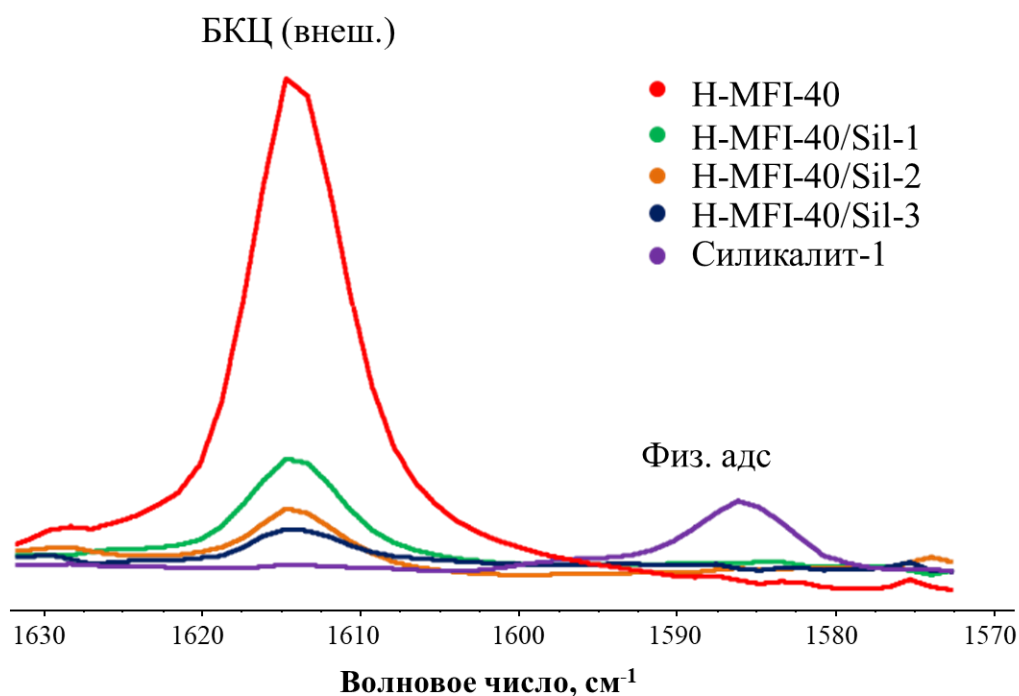


Рисунок 3.14. ИК-спектр адсорбированного ДТБП на цеолитах с различной оболочкой и на силикалите-1

Как можно видеть, силикалит-1 не обладает какой-либо брэнстедовской кислотностью, которой соответствует полоса 1615 см⁻¹. При увеличении доли силикалитной оболочки полоса, соответствующая брэнстедовским кислотным центрам на внешней поверхности, существенно уменьшается. Исходя из представленных данных (Таблица 3.8) 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 (Рисунок 3.15), что с увеличением доли силикалита-1 в образцах стабильность работы катализаторов возрастает. 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 брэнстедовских кислотных центров 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 кислотных центров Брэнстеда на внешней поверхности цеолитов ведёт к быстрой дезактивации катализатора.

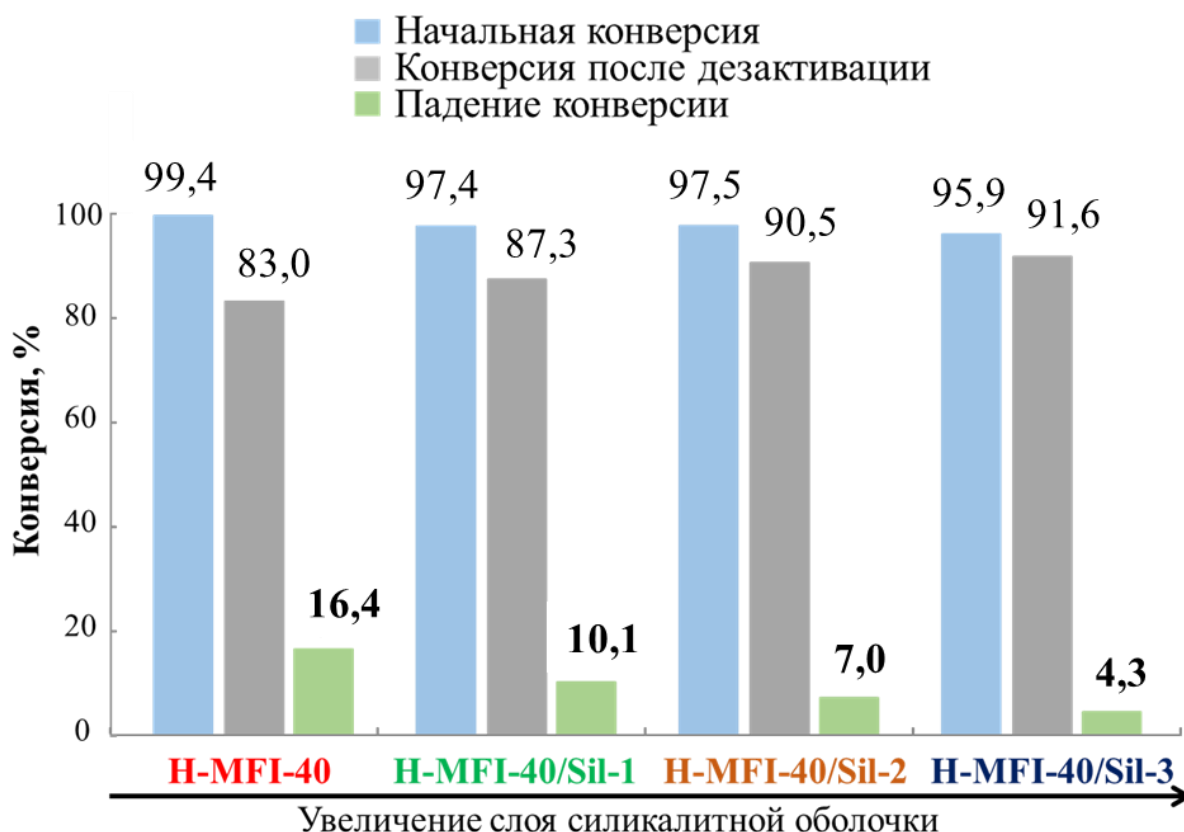


Рисунок 3.15. Каталитическое поведение цеолитов с различной силикалитной оболочкой

После экспериментов катализаторы были проанализированы на содержание в них коксовых отложений. В таблице 3.9 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 больше, чем на образце H-MFI-40, однако работают они стабильнее. То есть данный кокс, после ускоренной дезактивации не мешает 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.

Таблица 3.9. Содержание кокса в цеолитах с различной 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

Таким образом, показано, что стабильность работы катализаторов в олигомеризации 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 мезопор.

3.4 Промышленное внедрение катализатора на Московском нефтеперерабатывающем заводе

Основные результаты, описанные в данном разделе диссертационной работы, в полном объёме представлены в публикациях [116, 127-129]¹⁰.

Результаты, полученные в рамках диссертационной работы, легли в основу промышленного катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции – КОБ-1 (Катализатор Олигомеризации Бутиленов).

Дальнейшая работа по внедрению КОБ-1 на Московском нефтеперерабатывающем заводе состояла из следующих этапов:

- 1) Приготовление лабораторного прототипа катализатора КОБ-1. Разработка лабораторного технологического регламента приготовления катализатора;
- 2) Ресурсные и пилотные испытания прототипа катализатора КОБ-1 и промышленного аналога (катализатора ПА);
- 3) Нарботка опытно-промышленной партии КОБ-1 на катализаторном заводе. Разработка технологического регламента производства катализатора КОБ-1;
- 4) Опытно-промышленные испытания КОБ-1 на блоке олигомеризации АО «Газпромнефть-МНПЗ».

Приготовление лабораторного прототипа катализатора КОБ-1

Промышленный цеолитный катализатор обычно состоит из двух основных компонентов: цеолитной фазы, которая обеспечивает каталитическую активность, и связующего, придающего прочность гранулам катализатора.

¹⁰ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: патенты на изобретение Попов А.Г., **Ефимов А.В.**, Князева Е.Е., Федосов Д.А., Иванова И.И., Кузнецов С.Е., Мирошкина В.Д., Клейменов А.В. «Способ тестирования устойчивости к дезактивации цеолитных катализаторов высокотемпературной олигомеризации олефинов в бензиновую фракцию». Патент РФ 2676691, 2019; Попов А.Г., **Ефимов А.В.**, Павлов В.С., Князева Е.Е., Иванова И.И. «Способ получения бензиновых фракций из олефинсодержащих газов». Патент РФ 2635110, 2017; Попов А.Г., **Ефимов А.В.**, Князева Е.Е., Федосов Д.А., Иванова И.И., Кузнецов С.Е., Мирошкина В.Д., Клейменов А.В. «Цеолитсодержащий катализатор олигомеризации и способ его приготовления». Патент РФ 2633882, 2017; Попов А.Г., **Ефимов А.В.**, Князева Е.Е., Федосов Д.А., Иванова И.И., Кузнецов С.Е., Мирошкина В.Д., Клейменов А.В. «Способ получения бензиновых фракций углеводородов из олефинов». Патент РФ 2644781, 2018. В представленных работах вклад Ефимова А.В. был определяющим и составлял от 40 до 70 %.

Состав активной фазы катализатора разрабатывали с учётом следующих важных особенностей:

- 1) Структура MFI обеспечивает устойчивость к дезактивации из-за затруднений при формировании поликонденсированных ароматических углеводородов внутри пор;
- 2) Относительно небольшие кристаллы (200-300 нм) снижают диффузионные ограничения при транспортировке продуктов из зоны реакции, тем самым увеличивая активность катализатора [130];
- 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; более высокая – снизит селективность в целевую фракцию олефинов C_{5+} за счёт протекания вторичных процессов ароматизации [25];
- 4) Ga – промотор, нанесённый пропиткой – увеличивает активность катализатора [63];
- 5) Кислотность внешней поверхности должна быть < 5 мкмоль/г, что обеспечивается внесением кремнийорганического модификатора – это увеличивает стабильность работы катализатора во времени за счёт снижения коксообразования;
- б) Обработка катализатора паром для увеличения стабильности работы катализатора.

Модифицирование катализатора в промышленных условиях проводили следующим образом: навеску цеолита ZSM-5, $Si/Al = 40$, смешивали с влажной гидроокисью алюминия производства АЗКиОС в соотношении 70:30 в расчёте на сухой вес, формовали экструдаты диаметром 3,4 мм и сушили при комнатной температуре, затем при 110 °С в течение 12 ч, после чего прокаливали 3 ч при 500 °С. Полученный катализатор со связующим затем модифицировали галлием и ТЭОС по методикам, описанным ниже.

Галлий вводили методом пропитки по влагоёмкости, которую определяли уже после формования цеолита со связующим. Сначала определяли влагоёмкость одного грамма носителя. Для этого в чашку Петри помещали 1 г фракции (0,5-1,0 мм) сухого образца и из пипетки по каплям прикапывали дистиллированную воду на образец. Как только образец переставал впитывать воду, измеряли количество поглощённой жидкости. Затем брали точную навеску сухого носителя, которую пропитывали

солью металла. На эту навеску рассчитывали необходимое количество соли металла из расчёта 1 % металла в цеолите. Соль растворяли в точном количестве воды, которое может поглотиться объёмом пор отобранной массы образца. После пропитки материала полученным раствором чашку Петри закрывали плёнкой и выдерживали 2 ч при комнатной температуре, затем открывали образец и сушили при 110 °С в течение 1 ч. После этого фракцию помещали в реактор и прокаливали в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 3 ч, скорость нагрева составляла 3 °/мин.

ТЭОС вводили в цеолит со связующим методом пропитки по влагоёмкости фракции 0,5-1,0 мм. Для этого ТЭОС из расчёта 5 % SiO₂ в образце растворяли в циклогексане в количестве, которое может поглотиться объёмом пор отобранной массы образца, после пропитки образец сушили при 110 °С в течение 1 ч. Затем процедуру пропитки и сушки повторяли. После этого фракцию помещали в реактор и прокаливали в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 3 ч, скорость нагрева составляла 3 °/мин.

Прочность на раскалывание на ноже 0,8 мм для гранул модифицированного катализатора составила 1,3 кг/мм, что соответствует требованиям, предъявляемым к промышленному катализатору олигомеризации.

Контроль каталитических свойств образцов со связующим проводили на всех стадиях приготовления катализатора: непосредственно после добавления связующего, после модифицирования галлием и после обработки ТЭОС. Кроме того, был проведён эксперимент сравнения на оксиде алюминия, полученном из влажной гидроокиси алюминия, который показал её химическую инертность в условиях олигомеризации. Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице 3.10. Добавление связующего приводит к уменьшению каталитической активности за счёт разбавления активной фазы цеолита. Поэтому для корректного сравнения активности цеолитной фазы для экспериментов на катализаторе со связующим использовали увеличенную навеску катализатора, содержащую то же количество цеолита, что и образец без связующего. Например, сравнивали каталитическую активность 1 г катализатора без связующего и 1,43 г катализатора со связующим, содержащего 1 г цеолитной фазы. Сопоставление каталитических данных позволяет сделать вывод, что введение связующего практически не влияет на каталитическую активность и селективность работы активной фазы.

Таблица 3.10. Каталитические свойства образцов с улучшенными механическими характеристиками

Катализатор	Конверсия, %	Распределение продуктов, мас. %						Селективность по C ₅₊ , мас. %	Деактивация*, %/ч
		C ₃ -C ₄	C ₅ -C ₇	C ₈	C ₉ -C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃₊		
ZSM-5	96,7	10,6	31,9	11,3	25,8	13,2	7,2	89,4	6,6
ZSM-5 + Al ₂ O ₃ **	97,3	9,2	34,5	11,5	25,8	12,9	6,1	90,8	6,9
ZSM-5 + Al ₂ O ₃ + ТЭОС**	97,1	7,7	34,1	11,8	27,3	13,0	6,1	92,3	5,6
ZSM-5 + Al ₂ O ₃ + Ga**	96,6	8,8	33,5	11,8	27,2	12,8	5,9	91,2	4,6
ZSM-5 + Al ₂ O ₃ + Ga + ТЭОС**	95,4	6,4	32,5	14,9	26,7	14,1	5,6	93,6	6,3

*Расчитывали как уменьшение эффективной константы скорости реакции олигомеризации в процентах в единицу времени

**ОСПС рассчитывали как подачу сырья на активный компонент катализатора

Испытания прототипа катализатора КОБ-1 и промышленного аналога на ресурс

Устойчивость прототипа катализатора КОБ-1 и промышленного аналога (катализатора ПА) к дезактивации сравнивали для исходных и обработанных паром образцов. В соответствии с условиями парообработки на МНПЗ, катализаторы ПА и КОБ-1 были прокалены 24 ч при 590 °С в присутствии водяного пара.

Данные по кислотности катализаторов исходных и подвергнутых термопаровой обработке представлены на рисунке 3.16. В случае обоих катализаторов общая кислотность после ТПО значительно уменьшилась. В ходе обработки сильные кислотные центры, которым соответствует пик при 400 °С, были практически полностью разрушены.

В экспериментах на длительность в качестве начальных были выбраны условия олигомеризации, близкие к условиям эксплуатации катализатора на МНПЗ: T = 300 °С, P = 15 атм, ОСПС = 1,5 ч⁻¹. По мере дезактивации катализаторов температуру реакции повышали, чтобы поддерживать необходимый уровень конверсии 85-95 %. Эксперимент на длительность заканчивали через 150-200 ч работы или при достижении температуры реакции 450 °С при указанном уровне конверсии.

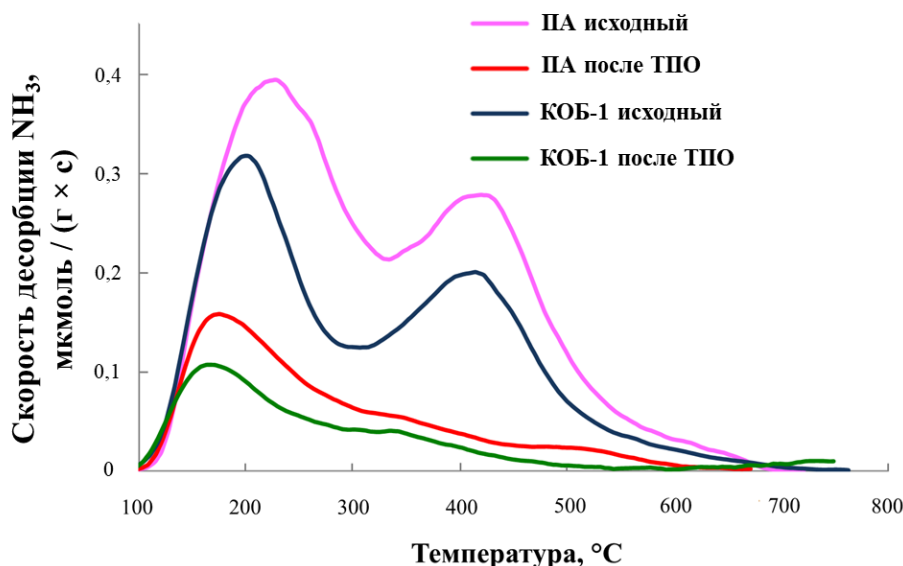


Рисунок 3.16. Кривые ТПД NH_3 исходных и обработанных водяным паром образцов ПА и КОБ-1

Сравнение стабильности работы исходных катализаторов ПА и КОБ-1 представлено на рисунке 3.17. Приведённая температура реакции на графике – это температура, при которой конверсия бутиленов на катализаторе составляла 90 %. Она характеризует скорость дезактивации катализатора: чем быстрее приходилось повышать температуру для поддержания постоянной конверсии, тем быстрее дезактивировался катализатор. Можно видеть, что КОБ-1 проработал 191 ч, что в три раза превышает время работы промышленного катализатора ПА (65 ч). Это указывает на более высокую устойчивость КОБ-1 к дезактивации.

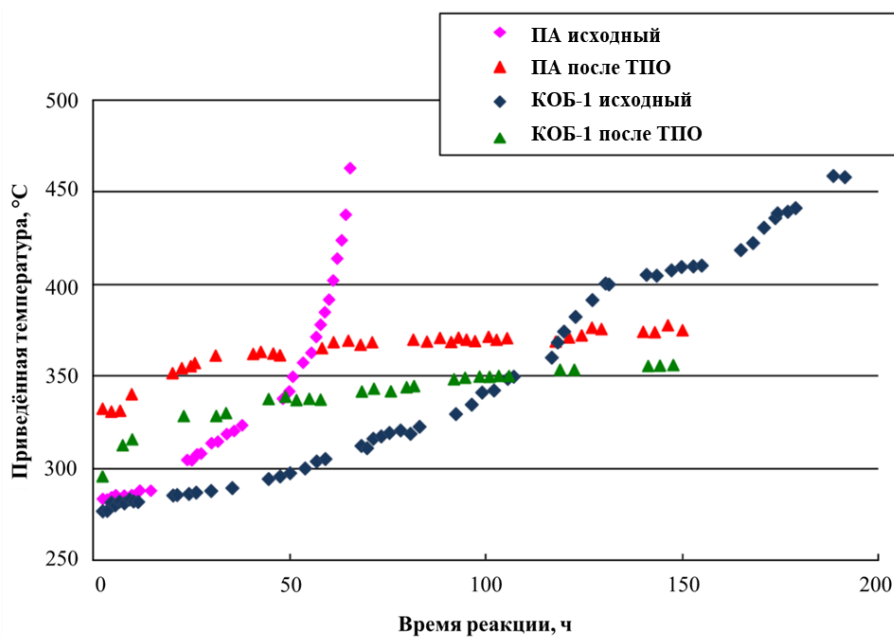


Рисунок 3.17. Сравнение стабильности работы исходных и обработанных водяным паром образцов ПА и КОБ-1 в лабораторных условиях

Важно отметить, что время работы катализатора ПА в промышленных условиях составляет 25-30 сут против 65 ч в условиях лабораторной установки. Такая большая разница в стабильности, вероятно, связана с отсутствием паровой обработки, которая увеличивает устойчивость катализатора к дезактивации.

Олигомеризат, который получали в ходе экспериментов на длительность, использовали для проверки его соответствия ТУ 38.401-58-248-99 – требованиям, предъявляемым к получаемой бензиновой фракции (Таблица 3.11). Результаты анализа предоставлены испытательной лабораторией нефтепродуктов РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.

Таблица 3.11. Результаты испытаний образцов бензиновой фракции, полученных на исходных катализаторах ПА и КОБ-1

Показатель	Метод испытания	Требования ТУ 38.401 -58-248-99	ПА	КОБ-1	Ед. изм.
Октановое число по: - моторному методу - исследовательскому методу	ГОСТ 511 ГОСТ 8226	79 91	- 91,1	80,0 91,2	-
Концентрация смол, промытых растворителем	ГОСТ 1567	5	-	3	мг/100 см ³
Плотность при 15 °С	ГОСТ Р 51069	не нормируется	-	720	кг/м ³
Давление насыщенных паров	ГОСТ 1756	70	-	82,7	кПа
Кислотность	ГОСТ 5985	2	-	0	мг КОН / 100 см ³
Испытание на медной пластине	ГОСТ 6321	выдерживает	-	выдерживает	-
Фракционный состав: н.к.	ГОСТ 2177 (метод А)	30	21,4	22,3	°С
5 %			42	43,5	
10 %			51,3	53,9	
20 %			73,9	77,5	
30 %		75	98,1	99,9	
40 %			115,4	116,6	
50 %			127,8	130,5	
60 %		120	144,9	147	
70 %			166,6	168,5	
80 %			193,3	195,2	
90 %		190	238,5	242,1	
93,8 %			272,3 -	277,5 -	
объёмная доля испарившегося бензина при температуре:				разложение	
70 °С (И70)		18,5	17,1		
100 °С (И100)	1,5	30,7	30,1		
150 °С (И150)	4	62,5	62,2		
остаток в колбе (по объёму)		1,6	1,4		
остаток + потери		4,7	4,8		

Можно видеть, что образцы бензина имеют близкие свойства, в целом удовлетворяющие требованиям ТУ 38.401-58-248-99. Однако фракционный состав показывает наличие фракции высококипящих компонентов ($T_{\text{кип}} > 220$ °С). Тяжёлая

фракция присутствует в олигомеризате в случае обоих катализаторов и может быть связана с особенностями олигомеризации на образцах катализатора, не обработанных паром. Однако близкие результаты для обоих катализаторов позволяют предположить, что в промышленных условиях качество олигомеризата на катализаторе КОБ-1 будет аналогично промышленному катализатору ПА.

Уменьшение кислотности катализаторов после паровой обработки (Рисунок 3.16) сильно повлияло на каталитическое поведение образцов (Рисунок 3.17). Начальная активность образцов после термопаровой обработки значительно уменьшилась, поэтому в реакторе необходимо было поддерживать температуру на 30-50 °С выше, чем для аналогичного исходного катализатора. Однако стабильность работы обработанных водяным паром образцов существенно увеличилась. Такой эффект может быть связан с разрушением после ТПО сильных кислотных центров катализатора, которые в большей степени ответственны за коксообразование.

Сравнение образцов после ТПО показывает, что КОБ-1 обладает большей активностью, а, следовательно, и большим ресурсом работы по сравнению с промышленным аналогом. Кроме того, термопаровая обработка катализаторов олигомеризации приводит к уменьшению их активности, но существенно увеличивает стабильность работы и длительность межрегенерационного цикла.

Для катализатора КОБ-1 после паровой обработки провели расширенные испытания на ресурс длительностью около 2 месяцев. Результаты ресурсных испытаний КОБ-1 представлены на рисунке 3.18. Через 70 ч работы после выхода на стационарный режим катализатор демонстрирует низкую скорость дезактивации ~1 %/сут. Эксперимент был остановлен через ~60 сут непрерывной работы при температуре в реакторе 450 °С. Средняя конверсия олефинов за время работы в стационарном режиме составила 88,8 %, селективность в C₅₊ – 92,8 мас. %.

Результаты квалификационных испытаний пробы олигомеризата на соответствие требованиям ТУ 38.401-58-248-99, полученные в испытательной лаборатории нефтепродуктов РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, представлены в таблице 3.12.

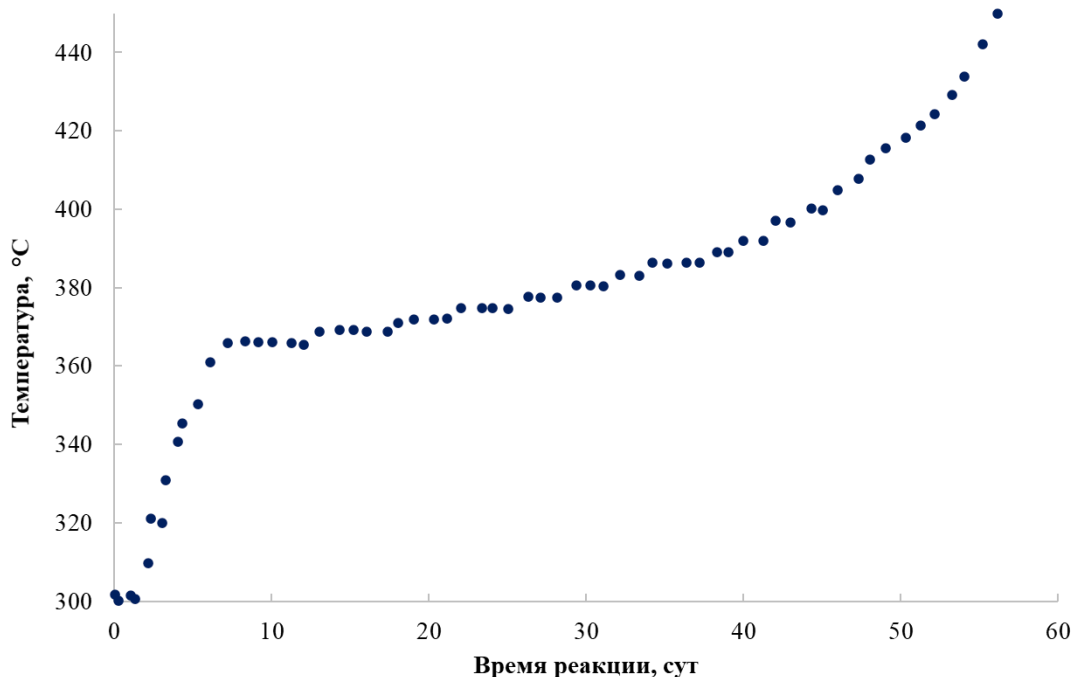


Рисунок 3.18. Ресурсные испытания КОБ-1 после паровой обработки

Как видно из таблицы, олигомеризат соответствует требованиям ТУ 38.401-58-248-99. Небольшое занижение $T_{н.к.}$ и завышение давления насыщенных паров для олигомеризата связано с трудностями удаления растворенных газов из пробы во время стабилизации.

Таблица 3.12. Результаты испытаний пробы олигомеризата, полученной на катализаторе КОБ-1 после термопаровой обработки

Показатель	Метод испытания	Требования ТУ 38.401-58-248-99	КОБ-1 после ТПО	Ед. изм.
Октановое число по: - моторному методу - исследовательскому методу	ГОСТ 511 ГОСТ 8226	не менее 79 не менее 91	80,0 93,3	-
Плотность при 15 °С	ГОСТ Р 51069	не нормируется	710,5	кг/м ³
Концентрация смол	ГОСТ 1567	не более 5	3,6	мг/100 см ³
Коррозия медной пластинки (3 ч, при 50 °С)	ГОСТ Р 51069	класс 1	класс 1	-
Концентрация серы	ГОСТ Р 51947	не более 500	7	мг/кг
Давление насыщенных паров	ГОСТ 1756	не выше 70	89,5	кПа
Фракционный состав: н.к. 10 % 50 % 90 % к.к. остаток в колбе (по объёму)	ГОСТ Р ЕН ИСО 3405	не ниже 30 не выше 75 не выше 120 не выше 190 не выше 220 не более 1,5	28,7 47 102 189 219 1,5	°С %

Пилотные испытания прототипа катализатора КОБ-1 и промышленного аналога

Пилотные испытания партий разработанного катализатора КОБ-1 и промышленного аналога ПА проводили на базе ОАО «ЭЛИНП» (г. Электрогорск, Московская область) на пилотной установке с загрузкой катализатора 0,5 л, схема которой приведена на рисунке 3.19. В испытаниях использовали не обработанные паром катализаторы, так как обработка ~0,5 л образца паром в лабораторных условиях была затруднительна.

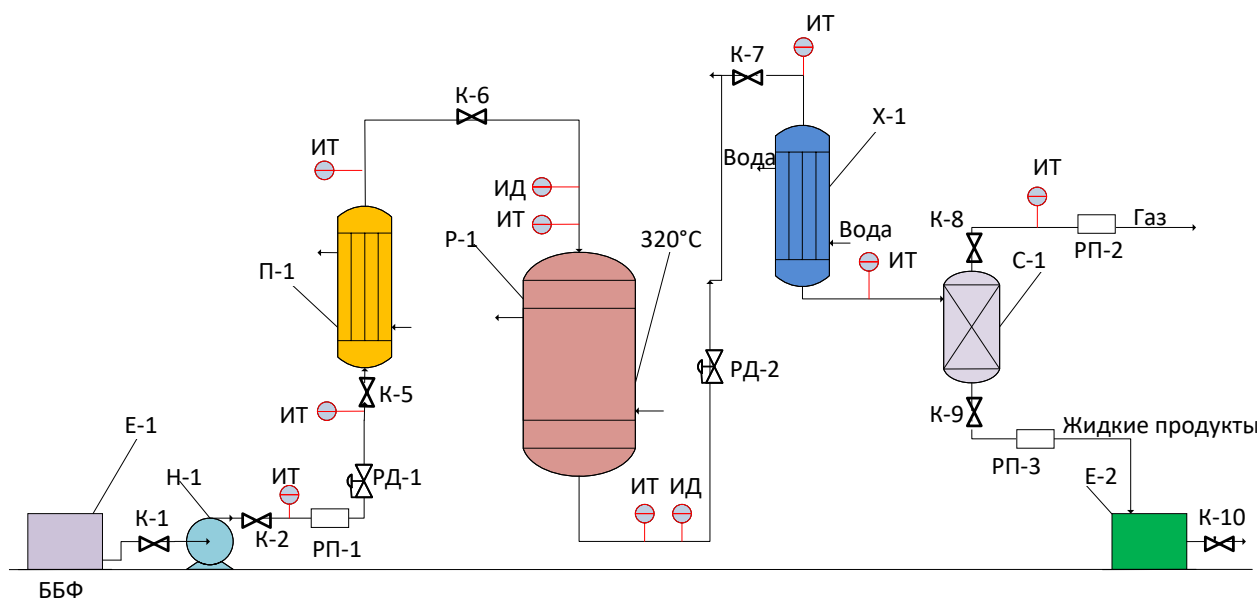


Рисунок 3.19. Схема пилотной установки: Е – ёмкость, ИТ – индикатор температуры, ИД – индикатор давления, К – клапан, Н – насос, П – теплообменник предварительного нагрева сырья, Р – реактор, РД – регулятор давления, РП – регулятор потока, С – сепаратор, Х – теплообменник охлаждения катализата

На первом этапе испытаний изучали работу промышленного аналога ПА (Рисунок 3.20). В условиях пилотной установки он проработал около 65 ч. За весь период работы на катализаторе ПА было подано 30,15 кг ББФ, получено стабилизированного олигомеризата – 18,2 кг. Выход жидкой фракции за всё время работы составил 60,4 %, селективность в группу углеводородов C_{5+} – 96,0 мас. %.

При переходе от лабораторных к пилотным испытаниям катализатора ПА селективность процесса в продукты C_{5+} увеличилась с 93,4 до 96,0 %, исследовательское октановое число (ИОЧ) увеличилось с 91,1 до 95,0. Это может быть связано с эффектом масштабирования при переходе от загрузки катализатора 5 мл к 500 мл. Однако общее время работы катализатора практически не изменилось и составило 63-65 ч в обоих случаях.

Данные по стабильности работы катализатора КОБ-1 представлены на рисунке 3.21. Катализатор проработал в течение 7 сут, обеспечивая необходимый уровень конверсии бутиленов (~90 %), после чего испытания были остановлены. Можно видеть, что в условиях пилотных испытаний не обработанный паром КОБ-1 показал более высокую стабильность работы, чем в лабораторных испытаниях.

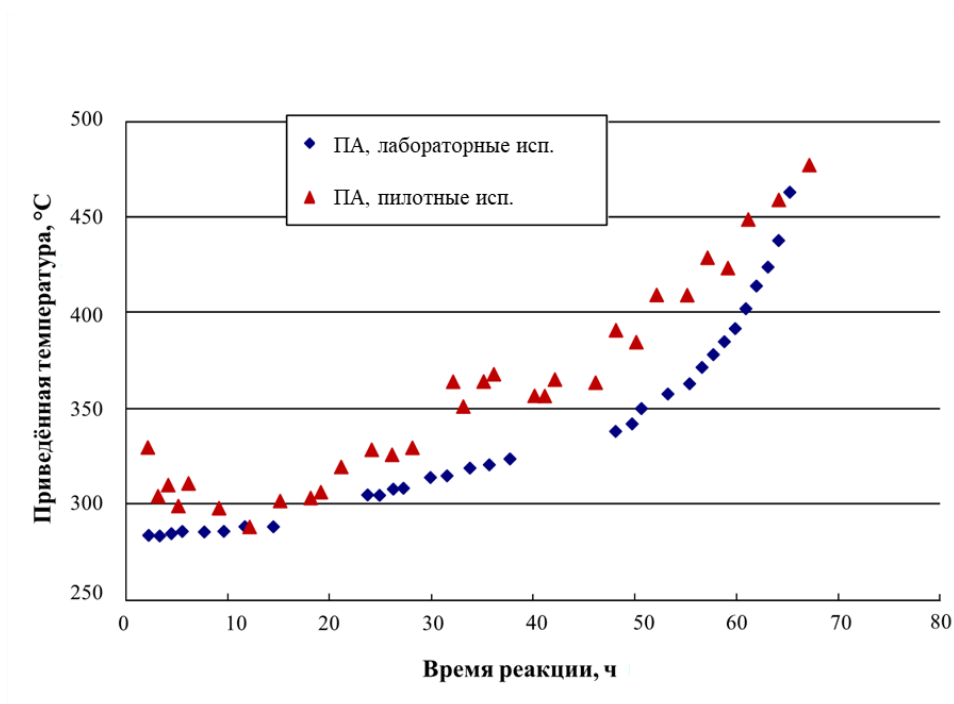


Рисунок 3.20. Сравнение стабильности работы катализатора ПА в лабораторных и пилотных испытаниях

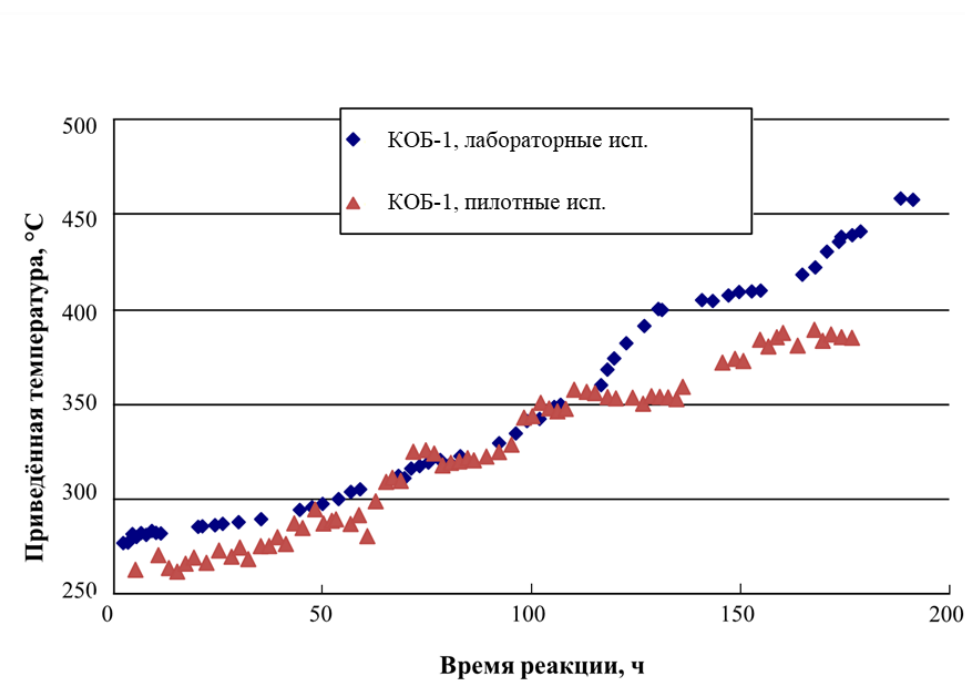


Рисунок 3.21. Сравнение стабильности работы катализатора КОБ-1 в лабораторных и пилотных испытаниях

За весь период работы на катализаторе КОБ-1 было подано 75,6 кг ББФ, получено стабилизированного олигомеризата – 50,8 кг. Выход жидкой фракции за всё время работы составил 67,2 %, а селективность во фракцию C_{5+} – 96,3 мас. %.

При переходе от лабораторных к опытно-промышленным испытаниям катализатора Ga-ZSM-5/ Al_2O_3 селективность процесса в C_{5+} увеличилась с 93,8 до 96,3 мас. %, ИОЧ увеличилось с 91,2 до 94,9, моторное октановое число (МОЧ) – с 80,0 до 85,2. Как и в случае с промышленным аналогом, это увеличение может быть связано с эффектом масштабирования при переходе от загрузки катализатора 5 мл к 500 мл.

Результаты анализа суточных проб стабилизированного олигомеризата и проверки его соответствия требованиям ТУ 38.401-58-248-99 представлены в таблице 3.13. Поскольку катализатор ПА проработал всего 65 ч, для него есть данные только за первые 3 сут.

Олигомеризаты, полученные на обоих катализаторах, в целом удовлетворяют требованиям ТУ 38.401-58-248-99. Небольшое занижение $T_{н.к.}$ и завышение давления насыщенных паров для получаемых олигомеризатов связано с трудностями удаления растворенных газов из проб во время стабилизации.

В среднем, олигомеризат, получаемый на катализаторе КОБ-1, лучше, чем на ПА, по таким параметрам, как:

- МОЧ (85,2 на КОБ-1 против 83,4 на ПА);
- концентрация смол (2,3 мг/100 см³ на КОБ-1 против 4,5 мг/100 см³ на ПА).

ИОЧ олигомеризатов составляет в среднем 94,9-95,0 для обоих катализаторов.

Таким образом, сравнительные испытания промышленного аналога ПА и разработанного катализатора КОБ-1 показали значительное преимущество последнего в стабильности работы при сопоставимом качестве товарного продукта – олигомеризата. Это преимущество проявилось как в лабораторных испытаниях с загрузкой катализатора 5 мл, так и при переходе к пилотным испытаниям с загрузкой 500 мл. Поэтому было принято решение о наработке опытно-промышленной партии катализатора в количестве 8 т для последующего опытно-промышленного пробега на Московском нефтеперерабатывающем заводе.

Таблица 3.13. Результаты испытаний образцов бензиновой фракции, полученных на катализаторах ПА и КОБ-1

Наименование показателя	Метод испытания	Требования ТУ 38.401 -58-248-99	ПА			КОБ-1						
			1 сут	2 сут	3 сут	1 сут	2 сут	3 сут	4 сут	5 сут	6 сут	7 сут
Октановое число по: - моторному методу - исследовательскому методу	ГОСТ 511 ГОСТ 8226	не менее 79 не менее 91	83 94	83 95	84 96	86 95	85 95	85 94	86 95	83 95	86 96	86 96
Концентрация смол	ГОСТ 1567	не более 5	4,2	4,6	4,8	2,6	1,6	3,2	2,0	2,2	2,6	2,2
Плотность при 15 °С	ГОСТ Р 51069	не нормируется	689,8	687,8	673,8	725,4	703,4	695,5	689,9	699,5	691,4	688,5
Давление насыщенных паров	ГОСТ 1756	не выше 70	>98	>98	>98	>70	>70	>70	>70	>70	>70	>70
Фракционный состав: н.к. 10 % 50 % 90 % к.к. остаток в колбе (по объёму)	ГОСТ Р ЕН ИСО 3405	не ниже 30 не выше 75 не выше 120 не выше 190 не выше 220 не более 1,5	23 37 127 - 234 2,9	23 33 108 - 218 2,8	21 28 109 - 208 1,7	25 37 129 - 229 3,5	25 33 109 - 220 2,6	21 34 119 - 218 2,5	23 36 115 - 216 2,5	22 34 116 - 213 2,0	23 35 102 - 214 1,5	25 34 105 - 214 1,5

Наработка опытно-промышленной партии КОБ-1

Наработка опытно-промышленной партии КОБ-1, которую проводили на базе АО «Редкинский катализаторный завод» (г. Редкино, Тверская область), включала следующие этапы:

- 1) Адаптация лабораторной схемы приготовления катализатора к условиям катализаторного завода;
- 2) Разработка методов контроля качества катализатора: определение прочности гранул, кислотности и стабильности работы;
- 3) Отработка стадий изготовления катализатора;
- 4) Разработка прописи на изготовление 8 т КОБ-1;
- 5) Наработка 8 т КОБ-1;
- 6) Разработка технологического регламента (ТР) и технических условий (ТУ) на катализатор КОБ-1.

При адаптации лабораторной схемы к условиям промышленной площадки основная трудность состояла в стадии обработки катализатора кремнийсодержащим модификатором (для снижения кислотности на внешней поверхности цеолитных кристаллов). Лабораторная методика заключалась в пропитке формованного катализатора раствором модификатора в циклогексане. Поскольку пары циклогексана взрывоопасны, применение такой методики на катализаторном производстве исключалось. Поэтому лабораторная методика была доработана таким образом, что модификатор стали вносить в катализатор на стадии формовки и без использования органического растворителя. Блок-схема производства катализатора олигомеризации после адаптации к промышленной площадке АО «Редкинский катализаторный завод» представлена на рисунке 3.22.

При отработке стадий изготовления катализатора на промышленной площадке необходимо было разработать методы экспресс-анализа качества катализатора, чтобы контролировать, как изменение технологических параметров приготовления влияет на свойства катализатора.

В качестве основных параметров для оценки были выбраны следующие:

- 1) Прочность гранул – влияет на эксплуатационные характеристики катализатора;
- 2) Кислотность по данным ТПД аммиака – характеризует состояние активных (кислотных) центров;

3) Устойчивость к дезактивации и каталитическая активность – непосредственная оценка каталитических свойств.

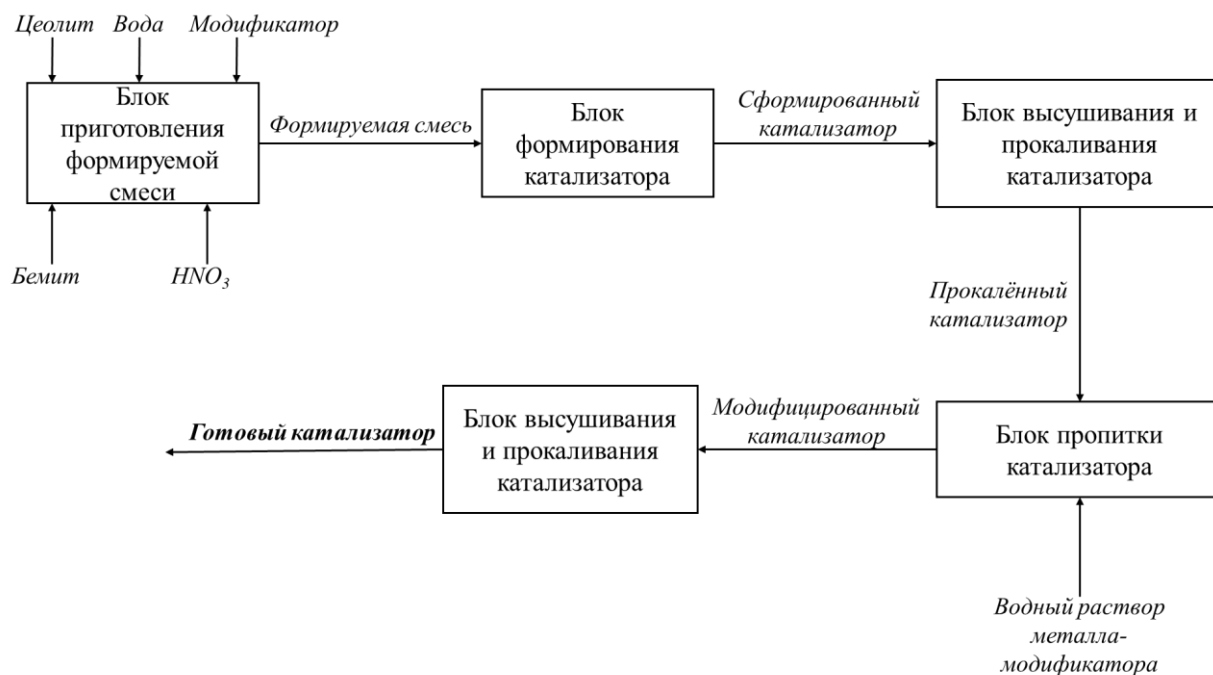


Рисунок 3.22. Блок-схема производства катализатора олигомеризации

Для примера на рисунках 3.23 и 3.24 представлены данные по кислотности промышленного аналога (ПА), лабораторного прототипа КОБ-1 и непосредственно самого КОБ-1, изготовленного в промышленных условиях после отработки всех стадий изготовления катализатора. Можно видеть, что кислотность промышленного КОБ-1 и лабораторного прототипа практически совпадают.

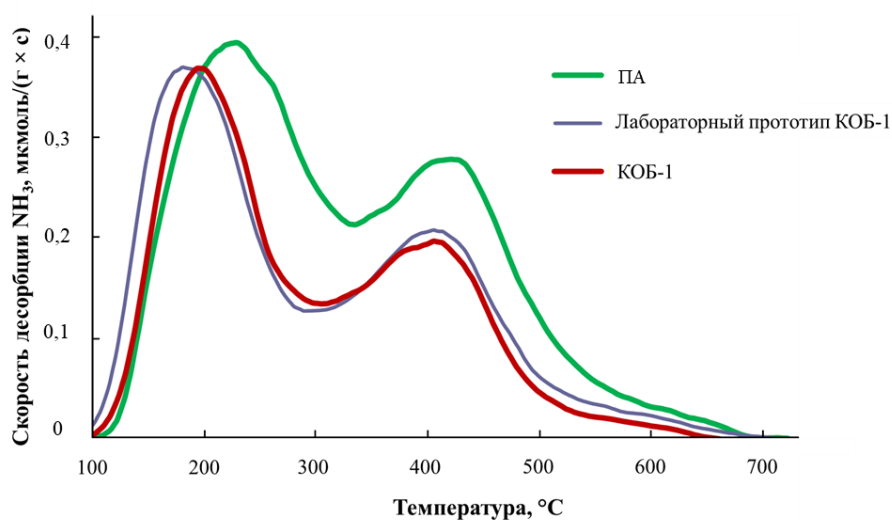


Рисунок 3.23. Кривые ТПД NH_3 исходных образцов ПА и КОБ-1 (лабораторного прототипа и промышленного образца)

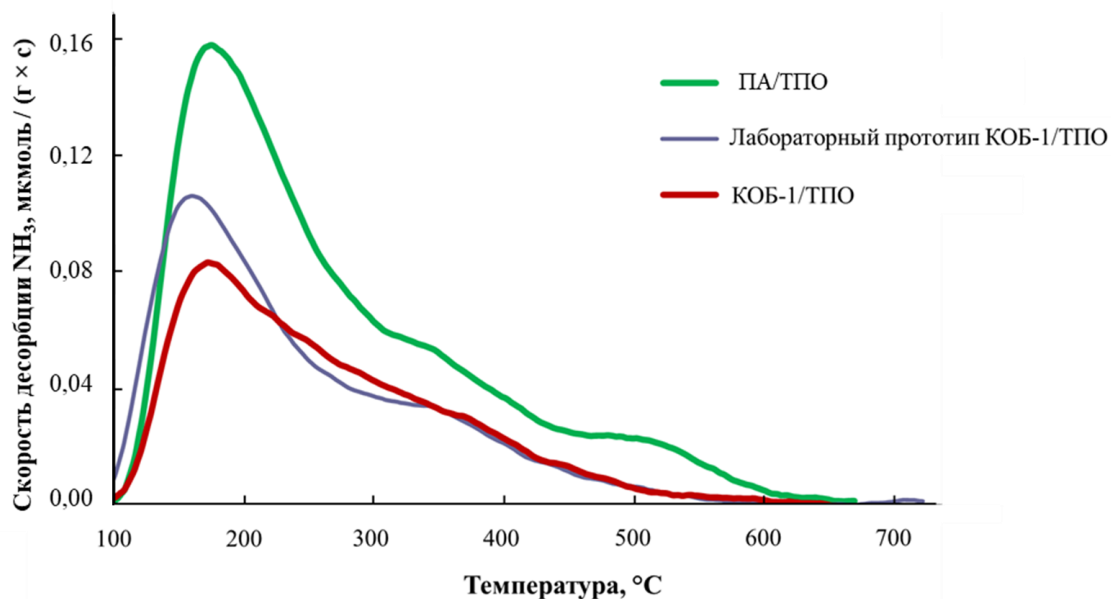


Рисунок 3.24. Кривые ТПД NH_3 образцов ПА и КОБ-1 (лабораторного прототипа и промышленного образца) после ТПО

Сравнение каталитических свойств образцов катализаторов проводили с использованием методики, которая была разработана в рамках данной работы для оценки стабильности работы катализаторов [109, 116]. Сравнивая начальную активность и падение конверсии после ускоренной дезактивации образцов (Рисунок 3.25) можно сделать вывод, что промышленный катализатор КОБ-1 продемонстрировал даже большую начальную активность и устойчивость к дезактивации, чем лабораторный прототип.

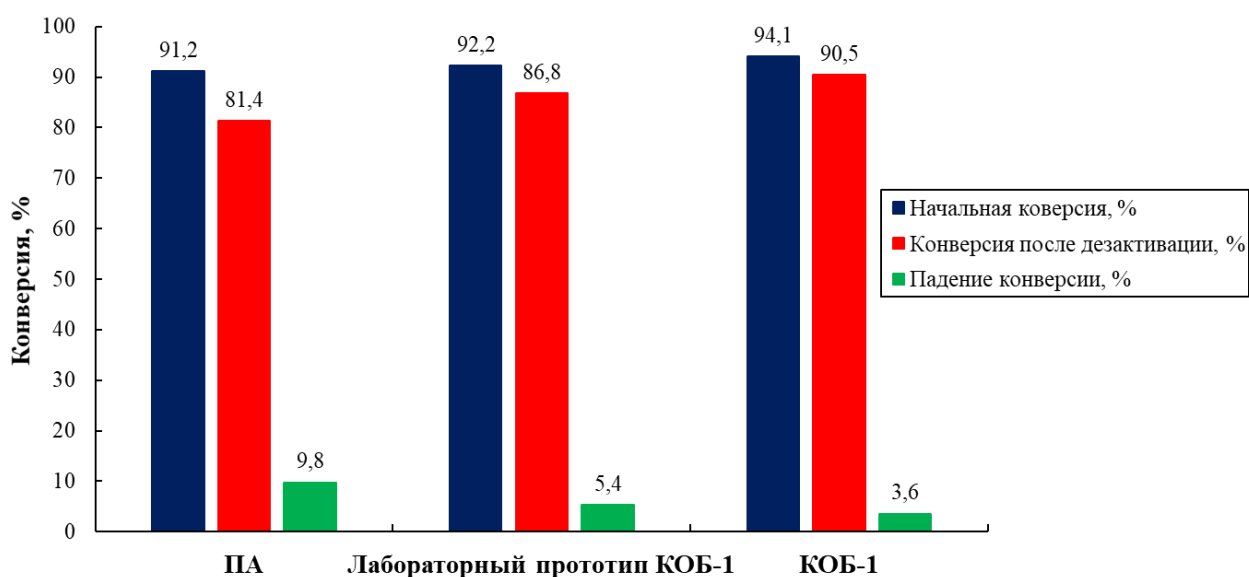


Рисунок 3.25. Каталитические свойства образцов ПА и КОБ-1 (лабораторного прототипа и промышленного образца) после ТПО

Индекс прочности на раскол для гранул изготовленного промышленного катализатора КОБ-1 составил 1,8-1,9 кг/мм, что соответствует прочности промышленного аналога (1,9 кг/мм).

В результате проделанной работы была наработана опытно-промышленная партия катализатора КОБ-1 в количестве 8 т, которая по прочностным характеристикам соответствовала промышленному аналогу (ПА), а по каталитическим свойствам значительно его превосходила. Для КОБ-1 был разработан технологический регламент и технические условия.

Опытно-промышленные испытания КОБ-1

Опытно-промышленные испытания КОБ-1 проводили на блоке олигомеризации установки по производству *трет*-бутилметилового эфира АО «Газпромнефть-МНПЗ». Каталитическая система состояла из трёх последовательно соединённых реакторов (Рисунок 3.26) с загрузкой катализатора примерно 2,2 т в одном реакторе. Перед пробегом катализатор ПА в одном из реакторов был заменён на КОБ-1 и предобработан паром. Таким образом только один из реакторов был наполнен катализатором КОБ-1, а остальные были наполнены катализатором ПА. Основные результаты пробега и его сравнение с промышленным аналогом представлены в таблице 3.14.

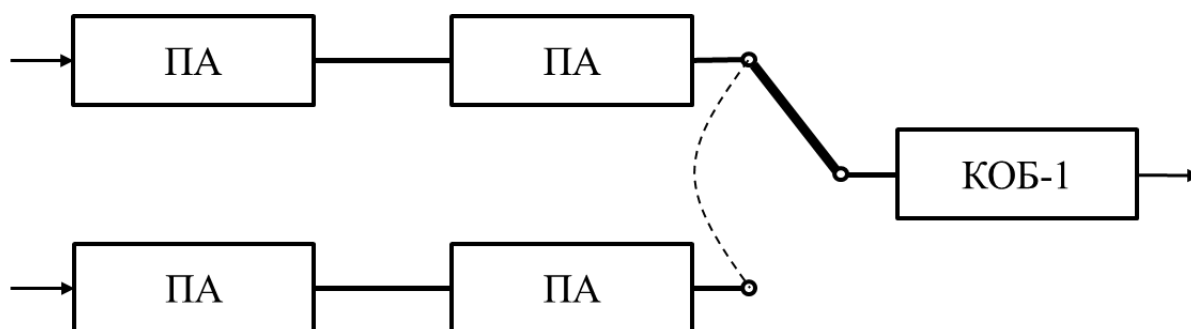


Рисунок 3.26. Схема подключения реакторов

По результатам испытаний были сделаны следующие выводы:

- КОБ-1 обеспечивает повышенный выход олигомеризата и более чем двукратное увеличение межрегенерационного пробега по сравнению с промышленным аналогом;

- Высокая активность КОБ-1 позволила увеличить выход олигомеризата более чем на 35 % по сравнению с промышленным аналогом;
- Небольшое снижение ОЧ олигомеризата и содержания олефинов на КОБ-1 вызвано более высокой активностью катализатора на начальном этапе пробега;
- По результатам пробега принято решение о внедрении катализатора олигомеризации КОБ-1 в промышленных условиях АО «Газпромнефть-МНПЗ»;
- Экономический эффект от применения КОБ-1 составляет около 200 млн. рублей в год [131].

Таблица 3.14. Результаты пробегов на блоке олигомеризации 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

Исходя из полученных данных, был разработан и внедрён на Московском нефтеперерабатывающем заводе катализатор олигомеризации ББФ [127-129]. Межрегенерационный пробег разработанного катализатора увеличился более чем в 2 раза, а выход олигомеризата вырос на 7,3 мас. %, т.е. более чем на 35 % по сравнению с прежним промышленным катализатором [132].

4 Заключение

Данное исследование посвящено изучению активных центров катализаторов олигомеризации алкенов. В качестве основных результатов и выводов работы можно выделить следующие:

- 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 БКЦ 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.

В качестве рекомендации по созданию высокоэффективного катализатора олигомеризации олефинов предложено уменьшать концентрацию кислотных центров Брэнстеда на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Перспективным путём развития данной работы будет снижение диффузионных ограничений для увеличения активности катализатора: необходимо увеличивать транспортную доступность молекул либо за счёт наноразмерных кристаллов цеолита, либо из-за развитой системы микро- и мезопор. Внешняя поверхность цеолитных кристаллов должна быть инертной, а активным должен быть их приповерхностный слой.

5 Список сокращений и условных обозначений

- ПАВ – Поверхностно-активные вещества
- МНПЗ – Московский нефтеперерабатывающий завод
- БКЦ – Брэнстедовские кислотные центры
- ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры
- ЭДТА – Этилендиаминтетрауксусная кислота
- ТПД – Термопрограммированная десорбция
- ДТБП – 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин
- ИКС; ИК-спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия
- ТЭОС – Тетраэтоксисилан
- ТПАОН – Тетрапропиламмония гидроксид
- ТПО – Термопаровая обработка
- РФА – Рентгенофазовый анализ
- БЭТ – Метод Брунауэра, Эммета, Теллера
- ВЛН – Метод Барретта, Джойнера, Халенды
- СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия
- РФЛА – Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ
- ББФ – Бутан-бутиленовая фракция
- ГЖХ – Газо-жидкостная хроматография
- ОСПС – Объёмная скорость подачи сырья
- ОЧ – Октановое число
- ИОЧ – Исследовательское октановое число
- МОЧ – Моторное октановое число
- ПА – Промышленный аналог

6 Список литературы

- [1] O'Connor, C.T. Alkene Oligomerization / C.T. O'Connor, M. Kojima // *Catalysis Today*. – 1990. – V. 6. – № 3. – P. 329-349.
- [2] Coelho, A. 1-Butene Oligomerization over ZSM-5 Zeolite: Part 1 – Effect of Reaction Conditions / A. Coelho, G. Caeiro, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro // *Fuel*. – 2013. – V. 111. – P. 449-460.
- [3] Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – Т. 1. – М.: Юрайт, 2017. – 365 с.
- [4] De Klerk, A. Commercial Products from Fischer-Tropsch Syncrude / A. De Klerk, E. Furimsky // *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*. – London: The Royal Society of Chemistry, 2010. – P. 210-235.
- [5] Nicholas, C.P. Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals / C.P. Nicholas. // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – V. 543 – P. 82-97.
- [6] De Klerk, A. Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins to Distillates over Amorphous Silica-Alumina / A. De Klerk. // *Energy & Fuels*. – 2006. – V. 20 – № 5. – P. 1799-1805.
- [7] Corma, A. Oligomerization of Alkenes / A. Corma, S. Iborra // *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*. – V. 4. – Lisbon: John Wiley & Sons, 2006. – P. 125-140.
- [8] Sanati, M. The Oligomerization of Alkenes by Heterogeneous Catalysts / M. Sanati, C. Hörnell, S.G. Järås // *Catalysis*. – V. 14. – London: The Royal Society of Chemistry, 1999. – P. 236-287.
- [9] Muraza, O. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research / O. Muraza. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – V. 54. – № 3. – P. 781-789.
- [10] Патент 4227992 США. Process for Separating Ethylene from Light Olefin Mixtures while producing both Gasoline and Fuel Oil / W.E. Garwood, W. Lee. 14.10.1980.
- [11] Патент 4150062-A США. Light Olefin Processing / W.E. Garwood, P.D. Caesar, J.A. Brennan. 17.04.1979.

- [12] Ipatieff, V.N. Oligomerization of Olefins over Phosphorus Acid / V.N. Ipatieff, G. Egloff // *Oil Gas Journal*. – 1934. – V. 33. – № 52. – P. 31-35.
- [13] Ipatieff, V.N. Polymerization, a New Source of Gasoline / V.N. Ipatieff, B.B. Corson, G. Egloff // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1077-1081.
- [14] Ipatieff, V.N. Mixed Polymerization of Butenes by Solid Phosphoric Acid Catalyst / V.N. Ipatieff, R.E. Schaad // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1938. – V. 30. – № 5. – P. 595-599.
- [15] Whitmore, F.C. The Dimerization of Triptene with Sulfuric Acid / F.C. Whitmore, W.S. Ropp, N.C. Cook // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – V. 72. – № 4. – P. 1507-1511.
- [16] Лавренов, А.В. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов: 80 лет в нефтепереработке / А.В. Лавренов, Т.Р. Карпова, Е.А. Булчевский, Е.Н. Богданец // *Катализ в промышленности*. – 2016. – № 4. – С. 28-41.
- [17] O'Connor, C.T. Oligomerization / C.T. O'Connor // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. – V. 1. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 2854-2864.
- [18] Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions* / H. Pines. – London: Academic Press, 1981. – 305 p.
- [19] Martens, J.A. Conceptual Background for the Conversion of Hydrocarbons on Heterogeneous Acid Catalysts / J.A. Martens, P.A. Jacobs // *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*. – New York: Springer, 1990. – P. 52-109.
- [20] Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon / A. Corma // *Chemical Reviews*. – 1995. – V. 95. – № 3. – P. 559-614.
- [21] Sealy, S.J. Equilibrium Considerations in the Modelling of Propene Oligomerization / S.J. Sealy, D.M. Fraser, K.P. Möller, C.T. O'Connor // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – V. 49. – № 19. – P. 3307-3312.
- [22] Tabak, S.A. Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst / S.A. Tabak, F.J. Krambeck, W.E. Garwood // *AIChE Journal*. – 1986. – V. 32. – № 9. – P. 1526-1531.
- [23] Occelli, M.L. Propylene Oligomerization over Molecular Sieves / M.L. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galaya // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1985. – V. 32. – № 3. – P. 377-390.

- [24] O'Connor, C.T. Aromatization of Light Alkanes / C.T. O'Connor // Handbook of Heterogeneous Catalysis. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 3123-3133.
- [25] Quann, R.J. Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst / R.J. Quann, L.A. Green, S.A. Tabak, F.J. Krambeck // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1988. – V. 27. – № 4. – P. 565-570.
- [26] Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 782 с.
- [27] Жданов, С.П. Химия цеолитов / С.П. Жданов, Е.Н. Егорова. – Л.: Наука, 1968. – 158 с.
- [28] Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 504 с.
- [29] Database of Zeolite Structures. – URL: <http://www.iza-structure.org/databases/> (дата обращения: 30.09.2022). – Текст: электронный.
- [30] Baerlocher, C. Atlas of Zeolite Framework Types / C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – P. 404.
- [31] Payra, P. Zeolites: a Primer / P. Payra, P.K. Dutta // Handbook of Zeolite Science and Technology. – New York, Marcel: Dekker, Inc., 2003. – P. 13-36.
- [32] Csicsery, S.M. Shape-Selective Catalysis in Zeolites / S.M. Csicsery // Zeolites. – 1984. – V. 4. – № 3. – P. 202-213.
- [33] Weitkamp, J. Acid and Base Catalysis on Zeolites / J. Weitkamp, M. Hunger // Studies in Surface Science in Catalysis. – V. 168. – Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2007 – P. 787-835.
- [34] Busca, G. FT-IR Studies of Internal, External and Extraframework Sites of FER, MFI, BEA and MOR Type Protonic Zeolite Materials / G. Busca, M. Bevilacqua, T. Armaroli, M. Trombetta // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2002. – V. 142. – P. 975-982.
- [35] Zecchina, A. Silicalite Characterization. 2. IR Spectroscopy of the Interaction of Carbon Monoxide with Internal and External Hydroxyl Groups / A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96. – № 12. – P. 4991-4997.
- [36] Armaroli, T. A Study of the External and Internal Sites of MFI-type Zeolitic Materials through the FT-IR Investigation of the Adsorption of Nitriles / T. Armaroli, M.

- Bevilacqua, M. Trombetta, F. Milella, A.G. Alejandre, J. Ramírez, B. Notari, R.J. Willey, G. Busca // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 216. – № 1-2. – P. 59-71.
- [37] Woolery, G.L. Spectroscopic Evidence for the Presence of Internal Silanols in Highly Siliceous ZSM-5 / G.L. Woolery, L.B. Alemany, R.M. Dessau, A.W. Chester // *Zeolites*. – 1986. – V. 6. – № 1. – P. 14-16.
- [38] Hattori, H. Infrared Study of Silanol Groups on Dealuminated High Silica MFI Zeolite to Correlate Different Types of Silanol Groups with Activity for Conversion of 1-Butene to Propene / H. Hattori, P. Arudra, A. Abdalla, A.M. Aitani, S.S. Al-Khattaf. // *Catalysis Letters*. – 2019. – P. 1-10.
- [39] Kawai, T. A Study on the Surface Silanol Groups Developed by Hydrothermal and Acid Treatment of Faujasite Type Zeolites / T. Kawai, K. Tsutsumi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 212. – № 2. – P. 310-316.
- [40] Trombetta, M. An FT-IR Study of the Internal and External Surfaces of HZSM5 Zeolite / M. Trombetta, T. Armaroli, A.G. Alejandre, J.R. Solis, G. Busca // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 192. – № 1. – P. 125-136.
- [41] van Hooff, J. Introduction to Zeolite Science and Practice / J. van Hooff, J. Roelofsen. – V. 58. – Amstersam: Elsevier, 1991. – 268 p.
- [42] Armaroli, T. FTIR study of the interaction of some branched aliphatic molecules with the external and internal sites of H-ZSM5 zeolite / T. Armaroli, M. Trombetta, A.G. Alejandre, J.R. Solis, G. Busca // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V. 2. – № 14. – P. 3341-3348.
- [43] Kiricsi, I. Progress Toward Understanding Zeolite Beta Acidity: An IR and ²⁷Al NMR Spectroscopic Study / I. Kiricsi C. Flego, G. Pazzuconi, W.O.J. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – V. 98. – № 17. – P. 4627-4634.
- [44] Zi, G. Influence of Si/Al Ratio on the Properties of Faujasites Enriched in Silicon / G. Zi, T. Yi // *Zeolites*. – 1988. – V. 8. – № 3. – P. 232-237.
- [45] Zhao, L. Effects of Concentration on the Alkali-Treatment of ZSM-5 Zeolite: a Study on Dividing Points / L. Zhao, C. Xu, S. Gao, B. Shen // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45. – № 19. – P. 5406-5411.

- [46] Corma, A. Designing MFI-based Catalysts with improved Catalyst Life for C₃₌ and C₅₌ Oligomerization to High-quality Liquid Fuels / A. Corma, C. Martínez, E. Doskocil // *Journal of Catalysis*. – 2013. – V. 300. – P. 183-196.
- [47] Ogura, M. Alkali-Treatment Technique—New Method for Modification of Structural and Acid-Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites / M. Ogura, S.Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 219. – № 1-2. – P. 33-43.
- [48] Mochizuki, H. Effect of Desilication of H-ZSM-5 by Alkali Treatment on Catalytic Performance in Hexane Cracking / H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 449. – P. 188-197.
- [49] Shao, S. Catalytic Conversion of Biomass Derivates over Acid Dealuminated ZSM-5 / S. Shao, H. Zhang, L. Heng, M. Luo, R. Xiao, D. Shen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53. – № 41. – P. 15871-15878.
- [50] You, S.J. Effects of Dealumination and Desilication of H-ZSM-5 on Xylose Dehydration / S.J. You, E.D. Park // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – V. 186. – P. 121-129.
- [51] Baran, R. Influence of the Nitric Acid Treatment on Al Removal, Framework Composition and Acidity of BEA Zeolite Investigated by XRD, FTIR and NMR / R. Baran, Y. Millot, T. Onfroy, J.-M. Krafft, S. Dzwigaj // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – V. 163. – P. 122-130.
- [52] Triantafillidis, C.S. Dealuminated H–Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H–Y Zeolites / C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, N.P. Evmiridis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – V. 39. – № 2. – P. 307-319.
- [53] Zhao, X. External Surface Modification of As-Made ZSM-5 and Their Catalytic Performance in the Methanol to Propylene Reaction / X. Zhao, Y. Hong, L. Wang, D. Fan, N. Yan, X. Liu, P. Tian, X. Guo, Z. Liu // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 39. – № 8. – P. 1418-1426.
- [54] Arsenova-Härtel, N. Catalytic and Sorption Studies Related to the Para Selectivity in the Ethylbenzene Disproportionation over H-ZSM-5 Catalysts / N. Arsenova-Härtel, H. Bludau, R. Schumacher, W.O. Haag, H.G. Karge, E. Brunner, U. Wild // *Journal of Catalysis*. – 2000 – V. 191. – № 2. – P. 326-331.

- [55] Vieira, S.S. Use of HZSM-5 Modified with Citric Acid as acid Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production via Esterification of Oleic Acid / S.S. Vieira, Z.M. Magriotis, M.F. Ribeiro, I. Graça, A. Fernandes, J.M.F.M. Lopes, S.M. Coelho, N.A.V. Santos, A.A. Saczk // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 201 – P. 160-168.
- [56] Ong, L.H. Dealumination of HZSM-5 Via Steam-Treatment / L.H. Ong, M. Dömök, R. Olindo, A.C. van Veen, J.A. Lercher // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – V. 164, – P. 9-20.
- [57] Salman, N. Effect of Temperature and Time in the Hydrothermal Treatment of HY Zeolite / N. Salman, C.H. Rüscher, J.C. Buhl, W. Lutz, H. Toufar, M. Stöcker // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006 – V. 90. – № 1-3. – P. 339-346.
- [58] Zhang, S. Hydrothermal Treatment on ZSM-5 Extrudates Catalyst for Methanol to Propylene Reaction: Finely Tuning the Acidic Property / S. Zhang, Y. Gong, L. Zhang, Y. Liu, T. Dou, J. Xu, F. Deng // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – V. 129. – P. 130-138.
- [59] Beyer, H.K. Preparation of High-Silica Faujasites by Treatment with Silicon Tetrachloride / H.K. Beyer, I.M. Belenykaja, F. Hange, M. Tielen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1985. – V. 81. – № 11. – P. 2889-2901.
- [60] Kunkeler, P.J. Zeolite Beta: Characterization and Passivation of the External Surface Acidity / P.J. Kunkeler, D. Moeskops, H. van Bekkum // *Microporous Materials*. – 1997. – V. 11. – № 5-6. – P. 313–323.
- [61] O'Connor, C.T. The Effect of Silanization on the Catalytic and Sorption Properties of Zeolites / C.T. O'Connor, K.P. Möller, H. Manstein // *Cattech*. – 2001. – V. 5. – № 3. – P. 172-182.
- [62] De Lucas, A. Improving Deactivation Behaviour of HZSM-5 Catalysts / A. De Lucas, P. Canizares, A. Durán // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 206. – № 1. – P. 87-93.
- [63] Popov, A.G. A ZSM-5 Zeolite-Based Catalyst for Oligomerization of the Butane–Butylene Fraction / A.G. Popov, D.A. Fedosov, I.I. Ivanova, O.S. Vedernikov, A.V. Kleimenov, D.O. Kondrashev, V.D. Miroshkina, P.A. Abrashenkov, S.E. Kuznetsov // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56. – № 3. – P. 237-243.

- [64] Harris, J.W. Titration and Quantification of Open and Closed Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites that Catalyze Glucose Isomerization / J.W. Harris, M.J. Cordon, J.R. Di Iorio, J.C. Vega-Vila, F.H. Ribeiro, R. Gounder // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 335. – P. 141-154.
- [65] Bates, S.A. Methods for NH₃ Titration of Brønsted Acid Sites in Cu-Zeolites that Catalyze the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ / S.A. Bates, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, R. Gounder // *Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 312. – P. 26-36.
- [66] Choi, S.W. Propane Dehydrogenation Catalyzed by Gallosilicate MFI Zeolites with Perturbed Acidity / S.W. Choi, W.G. Kim, J.S. So, J.S. Moore, Y. Liu, R.S. Dixit, J.G. Pendergast, C. Sievers, D.S. Sholl, S. Nair, C.W. Jones // *Journal of Catalysis*. – 2017. – V. 345. – P. 113-123.
- [67] Topsøe, N.Y. Infrared and Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5-Type Zeolites / N.Y. Topsøe, K. Pedersen, E.G. Derouane // *Journal of Catalysis*. – 1981. – V. 70. – № 1. – P. 41-52.
- [68] Lercher, J.A. Controlled Decrease of Acid Strength by Orthophosphoric Acid on ZSM5 / J.A. Lercher, G. Rimplmayr // *Applied Catalysis*. – 1986. – V. 25. – № 1-2. – P. 215-222.
- [69] Gould, N.S. Temperature-Programmed Desorption of Pyridine on Zeolites in the Presence of Liquid Solvents / N.S. Gould, B. Xu // *ACS Catalysis*. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 8699-8708.
- [70] Satsuma, A. Dimethylpyridine-Temperature Programmed Desorption (DMP-TPD) for Measurement of Strength of Brønsted and Lewis Acid Sites on Metal Oxide Catalysts / A. Satsuma, Y. Kamiya, Y. Westi, T. Hattori // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 194-195. – P. 253-263.
- [71] Sandoval-Díaz, L.E. General Aspects of Zeolite Acidity Characterization / L.E. Sandoval-Díaz, J.A. González-Amaya, C.A. Trujillo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 215. – P. 229-243.
- [72] Zecchina, A. Low-Temperature Fourier-Transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite / A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C. Otero Arean // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1992. – V. 88. – № 19. – P. 2959-2969.

- [73] Loeffler, E. Study of Different States of Nonframework Aluminum in Hydrothermally Dealuminated HZSM-5 Zeolites Using Diffuse Reflectance IR Spectroscopy / E. Loeffler, U. Lohse, C. Peuker, G. Oehlmann, L. Kustov, V. Zholobenko, V. Kazansky // *Zeolites*. – 1990. – V. 10. – № 4. – P. 266-271.
- [74] Thibault-Starzyk, F. Infrared Spectroscopy / F. Thibault-Starzyk, F. Maugé // *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – P. 3-48.
- [75] Jentys, A. Techniques of zeolite characterization / A. Jentys, J. Lercher // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – V. 137. – P. 345-386.
- [76] Maache, M. Acidity of Zeolites Beta Dealuminated by Acid Leaching: An FTi.r. Study Using Different Probe Molecules (Pyridine, Carbon Monoxide) / M. Maache, A. Janin, J. Lavalley, J. Joly, E. Benazzi // *Zeolites*. – 1993. – V. 13. – № 6. – P. 419-426.
- [77] Jia, C. Characterization by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies of Calcined Beta Zeolite / C. Jia, P. Massiani, D. Barthomeuf // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1993. – V. 89. – № 19. – P. 3659-3665.
- [78] Knözinger, H. Infrared Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity / H. Knözinger // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim: VCH, 1997. – P. 707-732.
- [79] Paukshtis, E.A. Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy / E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko // *Russian Chemical Reviews*. – 1983. – V. 52. – № 3. – P. 242-258.
- [80] Nesterenko, N.S. The Use of the Consecutive Adsorption of Pyridine Bases and Carbon Monoxide in the IR Spectroscopic Study of the Accessibility of Acid Sites in Microporous/Mesoporous Materials / N.S. Nesterenko, F. Thibault-Starzyk, V. Montouillout, V.V. Yushchenko, C. Fernandez, J.P. Gilson, F. Fajula, I.I. Ivanova // *Kinetics and Catalysis*. – 2006. – V. 47. – № 1. – P. 40-48.
- [81] Milina, M. Interdependence Between Porosity, Acidity, and Catalytic Performance in Hierarchical ZSM-5 Zeolites Prepared by Post-Synthetic Modification / M. Milina, S. Mitchell, N. L. Michels, J. Kenvin, J. Pérez-Ramírez // *Journal of Catalysis*. – 2013. – V. 308. – P. 398-407.

- [82] Corma, A. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites / A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti // *Journal of Catalysis*. – 1998. – V. 179. – № 2. – P. 451-458.
- [83] Ungureanu, A. An Investigation of the Acid Properties of UL-ZSM-5 by FTIR of Adsorbed 2,6-Ditertbutylpyridine and Aromatic Transalkylation Test Reaction / A. Ungureanu, T. Hoang, D. On, E. Dumitriu, S. Kaliaguine // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 294. – № 1. – P. 92-105.
- [84] Montanari, T. Use of Nitriles as Probe Molecules for the Accessibility of the Active Sites and the Detection of Complex Interactions in Zeolites through IR Spectroscopy / T. Montanari, M. Bevilacqua, G. Busca // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 307. – № 1. – P. 21-29.
- [85] Auroux, A. Study of the Acidity of ZSM-5 Zeolite by Microcalorimetry and Infrared Spectroscopy / A. Auroux, V. Bolis, P. Wierzchowski, P.C. Gravelle, J.C. Vedrine // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1979. – V. 75. – P. 2544-2555.
- [86] Gabrienko, A. Strong Acidity of Silanol Groups of Zeolite Beta: Evidence from the Studies by IR Spectroscopy of Adsorbed CO and ^1H MAS NMR / A. Gabrienko, I. Danilova, S. Arzumanov, A. Toktarev, D. Freude, A. Stepanov // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 131. – № 1-3. – P. 210-216.
- [87] Lónyi, F. A TPD and IR Study of the Surface Species Formed from Ammonia on Zeolite H-ZSM-5, H-Mordenite and H-Beta / F. Lónyi, J. Valyon // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 373. – № 1. – P. 53-57.
- [88] Emeis, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts / C.A. Emeis // *Journal of Catalysis*. – 1993. – V. 141. – № 2. – P. 347-354.
- [89] Hadjiivanov, K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy / K. Hadjiivanov // *Advances in Catalysis*. – V. 57 – Amsterdam: Elsevier, 2014. – P. 99-318.
- [90] Zholobenko, V. Probing the Acid Sites of Zeolites with Pyridine: Quantitative AGIR Measurements of the Molar Absorption Coefficients / V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrlin, P. Bazin, A. Travert, F. Thibault-Starzyk // *Journal of Catalysis*. – 2020. – V. 385. – P. 52-60.

- [91] Tamura, M. Comprehensive IR Study on Acid/Base Properties of Metal Oxides / M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 433-434. – P. 135-145.
- [92] Martens, J.A. Tailored Alkene Oligomerization with H-ZSM-57 Zeolite / J.A. Martens, R. Ravishankar, I.E. Mishin, P.A. Jacobs // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – V. 39. – № 23. – P. 4376-4379.
- [93] Martínez, C. Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties / C. Martínez, E.J. Doskocil, A. Corma // Topics in Catalysis. – 2014. – V. 57. – № 6-9. – P. 668-682.
- [94] Flego, C. High Quality Diesel by Olefin Oligomerisation: New Tailored Catalysts / C. Flego, M. Marchionna, C. Perego // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – V. 158. – P. 1271-1278.
- [95] Tiako Ngandjui, L.M. Kinetic Study and Modelization of *n*-Butenes Oligomerization over H-Mordenite / L.M. Tiako Ngandjui, F.C. Thyron // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – V. 35. – № 4. – P. 1269-1274.
- [96] Galya, L.G. Propylene Oligomerization over Molecular Sieves / L.G. Galya, M.L. Occelli, J.T. Hsu, D.C. Young // Journal of Molecular Catalysis. – 1985. – V. 32. – № 3. – P. 391-403.
- [97] Bhatia, S. Deactivation of Zeolite Catalysts / S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do // Catalysis Reviews—Science and Engineering. – 1989. – V. 31. – № 4. – P. 431-480.
- [98] Guisnet, M. Roles of Acidity and Pore Structure in the Deactivation of Zeolites by Carbonaceous Deposits / M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin // Studies in Surface Science and Catalysis – V. 111 – Amsterdam: Elsevier, 1997. – P. 1-19.
- [99] Tabor, E. Enhancement of Propene Oligomerization and Aromatization by Proximate Protons in Zeolites; FTIR Study of the Reaction Pathway in ZSM-5 / E. Tabor, M. Bernauer, B. Wichterlová, J. Dedecek // Catalysis Science & Technology. – 2019 – V. 9. – № 16. – P. 4262-4275.
- [100] Lee, K. Cooperative Effects of Zeolite Mesoporosity and Defect Sites on the Amount and Location of Coke Formation and Its Consequence in Deactivation / K. Lee, S. Lee, Y. Jun, M. Choi // Journal of Catalysis. – 2017. – V. 347. – P. 222-230.
- [101] Mochizuki, H. Facile Control of Crystallite Size of ZSM-5 Catalyst for Cracking of Hexane / H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J.N. Kondo,

- T. Tatsumi // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – V. 145. – № 1-3. – P. 165-171.
- [102] Konno, H. Kinetics of *n*-Hexane Cracking over ZSM-5 Zeolites—Effect of Crystal Size on Effectiveness Factor and Catalyst Lifetime / H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 207. – P. 490-496.
- [103] Popov, A.G. Effect of Crystal Size on Butenes Oligomerization over MFI Catalysts / A.G. Popov, V.S. Pavlov, I.I. Ivanova // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 335. – P. 155-164.
- [104] Wang, Q.L. Dealumination of Zeolites III. Effect of Extra-framework Aluminum Species on the Activity, Selectivity, and Stability of Y Zeolites in *n*-heptane Cracking / Q.L. Wang, G. Giannetto, M. Guisnet // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V. 130. – № 2. – P. 471-482.
- [105] Moljord, K. Coking, Aging and Regeneration of Zeolites XV. Influence of the Composition of HY Zeolites on the Mode of Formation of Coke from Propene at 450 °C / K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – V. 122. – № 1. – P. 21-32.
- [106] Guisnet, M. Prevention of Zeolite Deactivation by Coking / M. Guisnet, L. Costa, F.R. Ribeiro // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – V. 305. – № 1-2. – P. 69-83.
- [107] 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.
- [108] Zheng, J. Structural Features of Core–Shell Zeolite–Zeolite Composite and its Performance for Methanol Conversion into Gasoline and Diesel / J. Zheng, X. Sun, Y. Du, B. Qin, Y. Zhang, H. Zhang, H. Pan, R. Li // *Journal of Materials Research*. – 2016. – V. 31. – № 15. – P. 2302-2316.
- [109] 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.

- [110] Monama, W. Oligomerization of Lower Olefins to Fuel Range Hydrocarbons over Texturally Enhanced ZSM-5 Catalyst / W. Monama, E. Mohiuddin, B. Thangaraj, M. Mdleleni, D. Key // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 342. – P. 167-177.
- [111] Kuehl, G. Acid Sites in Zeolite Beta: Effects of Ammonium Exchange and Steaming / G. Kuehl, H. Timken // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – V. 35. – P. 521-532.
- [112] Yoon, J.W. Trimerization of Isobutene over Zeolite Catalysts: Remarkable Performance over a Ferrierite Zeolite / J.W. Yoon, J.H. Lee, J.S. Chang, D.H. Choo, S.J. Lee, S. H. Jhung // *Catalysis Communications*. – 2007. – V. 8. – № 6. – P. 967-970.
- [113] Kim, H. Synthesis of Jet Fuel through the Oligomerization of Butenes on Zeolite Catalysts / H. Kim, D. Kim, Y.K. Park, J.K. Jeon // *Research on Chemical Intermediates*. – 2018. – V. 44. – № 6. – P. 3823-3833.
- [114] Cerqueira, H.S. Deactivation of FCC catalysts / H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F.R. Ribeiro // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – V. 292. – № 1-2. – P. 1-13.
- [115] Xu, R. Effect of Alkali Metal Ion Modification on the Catalytic Performance of Nano-HZSM-5 Zeolite in Butene Cracking / R. Xu, J. Liu, C. Liang, W. Jia, F. Li, H. Guo // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2011. – V. 39. – № 6. – P. 449–454.
- [116] 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.
- [117] Popov, A.G. Influence of Localization of Acid Sites on Deactivation of Zeolite MFI in Oligomerization Process of Light Alkenes / A.G. Popov, A.V. Efimov, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – № 7. – P. 691–694.
- [118] 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.

- [119] Niwa, M. Measurements of Acidic Property of Zeolites by Temperature Programmed Desorption of Ammonia / M. Niwa, N. Katada // *Catalysis Surveys from Japan*. – 1997. – V. 1. – № 2. – P. 215-226.
- [120] Lónyi, F. On the Interpretation of the NH₃-TPD Patterns of H-ZSM-5 and H-Mordenite / F. Lónyi, J. Valyon // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – V. 47. – № 2-3. – P. 293–301.
- [121] 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 НИ «НЦО», 2018. – С. 102-103.
- [122] 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.
- [123] Thommes, M. Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas / M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – № 2. – P. 756–764.
- [124] Reichenbach, C. Cavitation and Pore Blocking in Nanoporous Glasses / C. Reichenbach, G. Kalies, D. Enke, D. Klank // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – № 17. – P. 10699–10704.
- [125] Thommes, M. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing // *Pure and Applied Chemistry*. – 2015. – V. 87. – № 9-10. – P. 1051-1069.
- [126] Rasmussen, C.J. Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores / C.J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B.M. Smarsly, F. Kleitz, A.V. Neimark // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – № 12. – P. 10147–10157.

- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] 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.
- [130] Petrik, L. The influence of various synthesis parameters on the morphology and crystalsize of ZSM-5 and the Relationship between Morphology and Crystal Size and Propene Oligomerization Activity / L. Petrik, C. O'Connor, S. Schwarz // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – V. 94. – P. 514-524.
- [131] Орлов, С. Тройной пробег / С. Орлов // Сибирская нефть. – 2017. – № 138. – С. 16-19.
- [132] Попов, А.Г. Разработка катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции / А.Г. Попов, Д.А. Федосов, А.В. Ефимов, Е.Е. Князева, И.И. Иванова, С.Е. Кузнецов, А.В. Клейменов, В.Д. Мирошкина // Тезисы докладов VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – М.: Издательство НП «НЦО», 2018. – С. 124-125.

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».