

На правах рукописи



ХАЙРУЛЛИНА ЗУЛЬФИЯ РУСТАМОВНА

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ПАРАФИНОВ C₁₆₊ НА Pt/SAPO-11 ВЫСОКОЙ
СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРОЙ**

2.6.12. - «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кутепов Борис Иванович

Официальные оппоненты: **Савостьянов Александр Петрович**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-
Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова» / кафедра
«Химические технологии», профессор

Максимов Николай Михайлович
кандидат химических наук, доцент,
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский
государственный технический
университет» / кафедра «Химическая
технология переработки нефти и газа»,
доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится «11» мая 2022 года в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан « » _____ 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Климатические условия РФ обуславливают большую потребность в высококачественных низкозастывающих дизельных топливах. Как известно основным компонентом, ухудшающим низкотемпературные свойства (предельная температура фильтруемости, температура помутнения, температура застывания, плотность, кинематическая вязкость) в составе товарных топлив, являются нормальные парафины. В настоящее время наиболее перспективным процессом для удаления нормальных парафинов из дизельного топлива является их превращение в изопарафины в процессе каталитической гидроизомеризации. Сведения о современных катализаторах гидроизомеризации n-парафинов дизельных топлив весьма ограничены. Известно, что применяют гранулированные бифункциональные системы, содержащие гидрирующий-дегидрирующий компонент (Pt или Pd), кислотный компонент (высокомодульные цеолиты ZSM-5, ZSM-23 в H-форме или силикоалюмофосфат SAPO-11).

Молекулярное сито SAPO-11 характеризуются наличием кислотных центров умеренной силы (энергия сродства к протону PA 1190-1210 кДж/моль) и одномерной пористой структуры носителя с входными окнами размером 0,40*0,65 нм, обеспечивающими доступность каталитически активных центров только для нормальных парафинов. Несмотря на значительное количество опубликованных работ, посвященных синтезу SAPO-11, остаются актуальные вопросы, связанные с исследованием закономерностей синтеза молекулярного сита SAPO-11 и последующего создания на основе полученных результатов новых каталитических систем.

Степень разработанности темы исследования

Первые промышленные установки для проведения процесса гидроизомеризации n-парафинов на основе силикоалюмофосфатного молекулярного сита разработаны компанией Chevron в 1993 году. На данный момент главными лицензиарами технологий по гидроизомеризации n-парафинов дизельных фракций являются Chevron и Exxon Mobil, а отечественных промышленных аналогов этого процесса пока не существует.

В настоящее время исследования по получению катализаторов гидроизомеризации n-парафинов проводятся различными научными центрами и коллективами: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), ООО

«РН-ЦИР» (г. Москва), Chevron (США), ExxonMobil (США), Haldor Topsøe (Дания), Sinopec (Китай) и др.

Несмотря на имеющиеся в литературе результаты в области получения каталитических систем на основе SAPO-11, остаются актуальными вопросы одновременного решения проблем конструирования каталитически активных центров и формирования пористой структуры, которая бы обеспечивала селективную диффузию к ним молекул исходных веществ и обратную диффузию молекул образующихся продуктов.

Целью диссертационной работы является разработка перспективной каталитической системы на основе гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой для гидроизомеризации n-парафинов в дизельном топливе.

Для достижения сформулированной цели решались следующие **основные задачи**:

- изучение влияния условий старения исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11;

- выяснение зависимости морфологии и пористой структуры образцов $AlPO_4-11$ и SAPO-11 от природы источника алюминия и условий кристаллизации;

- разработка перспективных для практической реализации способов их синтеза порошкообразных молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;

- разработка способа синтеза гранулированного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с микро, мезо- и макропористой структурой (SAPO-11ммм);

- синтез и исследование каталитических свойств в гидроизомеризации нормальных парафинов C_{16+} платиносодержащих силикоалюмофосфатов SAPO-11, различной кислотности и характеристиками пористой структуры.

Научная новизна

Обнаружено, что формирование молекулярного сита $AlPO_4-11$ высокой степени кристалличности и фазовой чистоты из реакционного геля состава $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 1,0$ ди-н-пропиламин $\cdot 50H_2O$ происходит через следующие стадии:

образование аморфного алюмофосфата при выдержке геля при 90 °С (24 часа); индукционный период при 200 °С продолжительностью ~ 1 час, в который происходит формирование промежуточного кристаллического непористого алюмофосфата и зародышей кристаллов $AlPO_4-11$; интенсивный их рост кристаллов при той же температуре в течение последующих 3-6 часов и дальнейшая перекристаллизация $AlPO_4-11$ в кристобалит.

Показано, что реакционная способность источника алюминия влияет на фазовый состав образующихся при его взаимодействии с раствором фосфорной кислоты алюмофосфатных гелей и продуктов их последующей кристаллизации. Приготовленные с использованием гидратированных оксидов алюминия алюмофосфатные гели содержат фазы нерастворенного бемита, фосфата ди-н-пропиламина и аморфного алюмофосфата. В алюмофосфатном геле, синтезированном с применением изопророксида алюминия, содержится только фаза аморфного алюмофосфата.

Установлено, что кристаллы алюмофосфата $AlPO_4-11$, синтезированные с использованием бемита, представляют собой прямоугольные пластины размером от 1 до 2 мкм с объемом микропор 0,12 см³/г и удельной поверхностью 120 м²/г, приготовленные на основе псевдобемита, характеризуются морфологией кристаллов в виде вытянутых призм с объемом микропор и удельной поверхностью 120 м²/г. Образец алюмофосфата $AlPO_4-11$, полученный на основе изопророксида Al, имеет псевдосферическую морфологию кристаллов размером ~ 10 мкм состоящих из нанокристаллов размером ~ 50 нм и микро-мезопористую структуру.

При изучении влияния температуры и продолжительности выдержки перед кристаллизацией силикоалюмофосфатного геля состава $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 0,3SiO_2 \cdot 1,0$ ди-н-пропиламин $\cdot 50H_2O$, приготовленного с использованием псевдобемита, фосфорной кислоты, тетраэтилортосиликата и указанного темплата, обнаружено, что в нем формируются фазы фосфата ди-н-пропиламина и аморфного силикоалюмофосфата, доля которых зависит от температуры выдержки. Ее повышение до 90 °С позволяет увеличить долю аморфного силикоалюмофосфата и при дальнейшей кристаллизации получить молекулярное сито SAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в получении новых сведений о закономерностях кристаллизации алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей в молекулярные сита $AlPO_4-11$ и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Практическая значимость заключается в том, что разработаны перспективные для промышленной реализации способы синтеза указанных выше сит, а также новая каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе n-парафинов.

Кроме того, полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов, характеризующихся высокой эффективностью в гидроизомеризации высших нормальных парафиновых углеводородов с получением низкозастывающих дизельных топлив.

Личный вклад автора состоит в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, проведении экспериментов по синтезу алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11, соответственно, и исследованию каталитических характеристик полученных материалов, в анализе полученных результатов, а также подготовке материалов к публикации и их апробации.

Методология и методы исследования

В основе исследований лежит методология системного анализа, которая предусматривает последовательное изучение с применением методов рентгенофлуоресцентной спектromетрии, рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P , MAS ЯМР ^{29}Si , определения статической адсорбционной емкости цеолитов, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота, ТПД- NH_3 закономерностей синтеза микропористых молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11, а также SAPO-11 мм; дальнейшую разработку с использованием полученных результатов способов приготовления упомянутых выше материалов с требуемыми характеристиками; создание на их основе и детальное исследование каталитических свойств бифункциональных систем в гидроизомеризации гексадекана и дизельного топлива на проточных установках.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние условий старения исходных алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного гелей на результаты кристаллизации порошкообразных молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11;
- зависимость морфологии и пористой структуры образцов $AlPO_4-11$ и SAPO-11 от природы источника алюминия;
- способы синтеза порошкообразных молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты;
- перспективный для практической реализации способ синтеза молекулярного сита SAPO-11ммм;
- каталитические свойства в гидроизомеризации нормальных парафинов платиносодержащих силикоалюмофосфатов SAPO-11, отличающихся кислотностью и характеристиками пористой структуры.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные положения и результаты научно-квалификационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научно-практических конференциях: «Роскатализ» (г. Казань, 2021), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Грозный, 2021), «Нефть и газ-2021» (г. Москва, 2021), «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (г. Красноярск, 2020), «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2020), «Нефть и газ-2020» (г. Москва, 2020), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020), «Актуальные проблемы науки и техники-2020» (г. Уфа, 2020), «Достижения молодых ученых: химические науки»(г. Уфа, 2020), «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (г. Новосибирск, 2018), Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы (г. Уфа, 2018), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018), «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2018).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 25 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 5 из которых

входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 19 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка, 18 таблиц и библиографию из 118 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе приведены результаты анализа литературы по теме диссертации. Рассмотрено значение процесса гидроизомеризации *n*-парафинов в нефтеперерабатывающей промышленности мира и России, история развития процесса. Описаны современные представления о механизме реакций гидроизомеризации *n*-парафинов, разновидности катализаторов. Описаны известные способы получения микропористых SAPO-11 и SAPO-11, а также с иерархической пористой структурой. Рассмотрены промышленные способы производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками.

Во второй главе описаны методики синтеза и анализа физико-химических свойств алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных молекулярных сит $AlPO_4-11$ и SAPO-11. Описан способ получения образца SAPO-11ммм и на его основе бифункциональной каталитической системы.

Химический состав полученных образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX 720/900HS («Shimadzu», Япония). Их фазовый состав и степень кристалличности определяли с помощью методов РФА и РСА на приборе Ultima IV Rigaku. Морфологию и размеры кристаллов образцов SAPO-11 исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопией на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Координационное окружение атомов алюминия и фосфора образцов SAPO-11 оценивали по спектрам ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P . Спектры получали на ЯМР - спектрометре Avance - 400 «Bruker». Спектры MAS ЯМР ^{29}Si были записаны на ЯМР спектрометре Varian Infinity Plus 300 WB (США).

Характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e и на ртутном порозиметре Carlo Erba Porosimeter-2000. Прочность гранул оценивали методом механической прочности на раздавливание по методике Bulk Crushing Strength SHELL method SMS-1471. Равновесные адсорбционные емкости цеолитов измеряли эксикаторным методом.

Каталитические свойства приготовленных катализаторов исследовали на проточных каталитических установках со стационарным слоем катализатора в диапазоне температур от 230 до 350 °С, давлении от 0,1 до 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья от 1,0 до 2,0 ч⁻¹, мольном отношении Н₂ / сырье равное 15. Ошибка эксперимента составляла ±5,0% отн.

В третьей главе приведены результаты изучения закономерностей кристаллизации порошкообразных микропористых алюмофосфатного и силикоалюмофосфатного молекулярных сит AlPO₄-11 и SAPO-11, соответственно, а также результаты изучения кристаллизации гранулированных образцов SAPO-11.

Разработка способа кристаллизации порошкообразного AlPO₄-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты

Эффективность применения молекулярного сита SAPO-11 в качестве кислотного компонента катализатора зависит от его степени кристалличности, фазовой чистоты и дисперсности кристаллов. При формировании молекулярного сита SAPO-11 атомы кремния внедряются в нейтральную алюмофосфатную решетку, замещая при этом атомы алюминия и фосфора. Поэтому разработке перспективного для практической реализации способа синтеза указанного выше материала предшествовали исследования, направленные на определение условий, позволяющих управлять степенью кристалличности, фазовой чистотой и дисперсностью кристаллов алюмофосфатного молекулярного сита AlPO₄-11.

Установлено, что образец алюмофосфатного геля следующего состава: 1,0Al₂O₃·1,0P₂O₅·1,0ДПА·50Н₂O, выдержанного при 25 °С, характеризуется наличием фазы фосфата ди-н-пропиламина (~40% об.), нерастворенного псевдобемита (40% об.) и аморфного алюмофосфата (~20% об.), в то время как образец алюмофосфатного геля, выдержанного при 90 °С, содержит фосфат ди-н-пропиламина (~20% об.), псевдобемит (10% об.) и аморфный алюмофосфат (70% об.). Полученные результаты объясняются

тем, что при 90 °С фосфат ди-н-пропиламина взаимодействует с нерастворенным псевдобемитом с образованием аморфного алюмофосфата.

Показано, что морфология и характеристики пористой структуры кристаллов, синтезированных с использованием гидратированных оксидов и изопропоксида алюминия, существенно отличаются. Кристаллы алюмофосфата $AlPO_4-11$, синтезированные с использованием бемита, представляют собой прямоугольные пластины размером от 1 до 2 мкм с объемом микропор 0,12 см³/г и удельной поверхностью 120 м²/г. Образец алюмофосфата $AlPO_4-11$, приготовленный на основе псевдобемита, характеризуется морфологией кристаллов в виде вытянутых призм с объемом микропор и удельной поверхностью 120 м²/г. Образец алюмофосфата $AlPO_4-11$, полученный на основе изопропоксида Al, имеет псевдосферическую морфологию кристаллов размером ~ 10 мкм, состоящих из кристаллов размером ~ 50 нм, и микро-мезопористую структуру.

Разработка способа кристаллизации порошкообразного SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты

При изучении влияния условий предварительной выдержки силикоалюмофосфатного геля следующего состава: $1,0Al_2O_3 \cdot 1,0P_2O_5 \cdot 0,3SiO_2 \cdot 1,0ДПА \cdot 50H_2O$, и условий его последующей кристаллизации обнаружено, что в исходных силикоалюмофосфатных гелях содержание кремния выше чем, в кристаллических силикоалюмофосфатах. Таким образом, часть кремния не внедряется в алюмофосфатную решетку при кристаллизации и остается в маточном растворе.

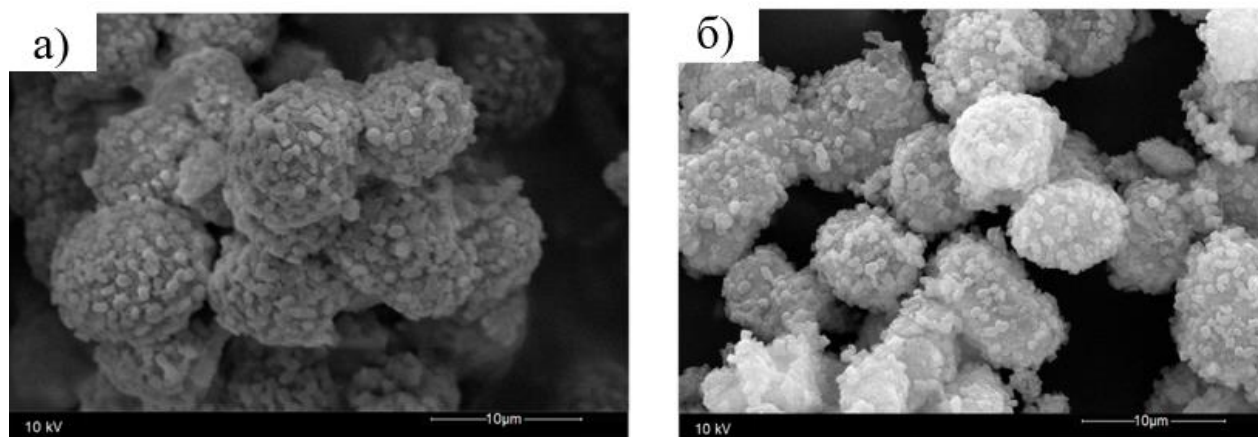
Показано, введение стадии выдержки геля при 90 °С приводит при дальнейшей кристаллизации к образованию силикоалюмофосфата SAPO-11 высокой степени кристалличности (~ 98%).

В Таблице 1 приведены характеристики пористой структуры и размеры кристаллов SAPO-11, полученных кристаллизацией гелей, выдержанных при 25 и 90 °С. Более низкие значения объема микропор по парам гептана и азота, а также удельной поверхности по БЭТ образца SAPO-11(25) объясняется наличием в нем фазы непористого тридимита.

Таблица 1 - Характеристики пористой структуры образцов

Образец	$V_{C_7H_{16}}$, $см^3/г$	V_{N_2} , $см^3/г$	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	Размер частиц, $мкм$
SAPO-11(25)	0,09	0,06	112	10-12
SAPO-11(90)	0,11	0,08	145	10-12

Морфология кристаллических образцов SAPO-11(25) и SAPO-11(90) (Рисунок 1) характеризуется кристаллами псевдосферической формы, размер которых составляет от 10 до 12 $мкм$. Следует отметить, что указанные кристаллы представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких первичных кристаллов размером $\sim 0,5 - 1$ $мкм$. Наличие тридимита в образце SAPO-11(25) практически не приводит к изменению формы кристаллов, по-видимому, из-за низкого его содержания.



a – SAPO-11(25); *б* – SAPO-11(90)

Рисунок 1 – Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов SAPO-11

Анализ кислотности поверхности образцов кристаллических силикоалюмофосфатов SAPO-11(25) и SAPO-11(90) по адсорбции пиридина показал (Таблица 2), что для образца SAPO-11(90) концентрация Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) выше, чем для образца SAPO-11(25) несмотря на близкое содержание кремния.

Таблица 2 – Кислотные свойства образцов

Образец	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
SAPO-11(25)	51	19
SAPO-11(90)	54	21

Условные обозначения: БКЦ – концентрация Бренстедовских кислотных центров; ЛКЦ – концентрация Льюисовских кислотных центров

Полученные результаты объясняются наличием в образце SAPO-11(25) непористой фазы тридимита, которая не участвует в формировании кислотных центров.

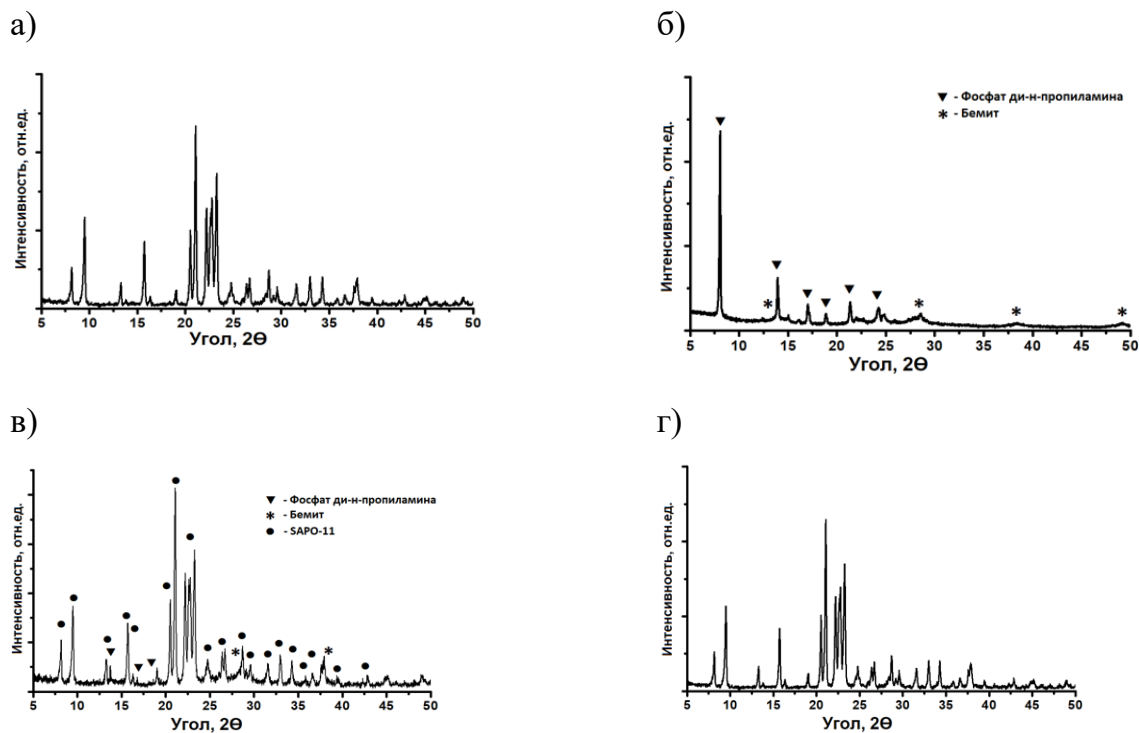
Таким образом, введение стадии предварительной выдержки при 90 °С в течение 24 часов силикоалюмофосфатного геля следующего состава: $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,3\text{SiO}_2 \cdot 1,0\text{ДПА} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, приготовленного с использованием псевдобемита, фосфорной кислоты, тетраэтилортосиликата, ди-н-пропиламина позволяет при дальнейшей кристаллизации при 200 °С в течение от 12 до 14 часов в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием синтезировать образцы SAPO-11 с размером первых кристаллов от 0,5 до 1 мкм, удельной поверхностью от 120 до 130 м²/г, объемом микропор до 0,12 см³/г и суммарной кислотностью по NH₃ – 420 мкмоль/г.

Синтез молекулярного сита SAPO-11ммм

В лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН разработаны способы приготовления гранулированных цеолитов А, X, Y, MOR и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и на их основе адсорбентов и катализаторов более эффективных, чем их аналоги со связующими материалами. В данной работе разработан способ приготовления молекулярного сита SAPO-11ммм. Для этого были приготовлены гранулированные образцы с различным содержанием порошкообразного SAPO-11 (от 40 до 70%) и силикоалюмофосфатного геля (от 30 до 60%), которые подвергали кристаллизации. Ниже приведены полученные результаты.

На Рисунке 2 приведены результаты РФА исходных компонентов, гранул, приготовленных с их использованием, до и после кристаллизации. Видно, что порошкообразный SAPO-11 характеризуется высокой фазовой чистотой и степенью кристалличности. Силикоалюмофосфатный гель, используемый в качестве временного

связующего материала, состоит из аморфной фазы, фосфата ди-н-пропиламина и нерастворенного псевдобемита. Гранулы до кристаллизации (70% SAPO-11 + 30% алюмофосфатный гель) представляют собой композиционный материал, содержащий SAPO-11, аморфную фазу, фосфата ди-н-пропиламина и нерастворенный псевдобемит (далее - SAPO-11CB), а после кристаллизации - гранулированный SAPO-11мм высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.



а – образец SAPO-11; б – образец геля; в – образец SAPO-11CB;

г – образец SAPO-11мм

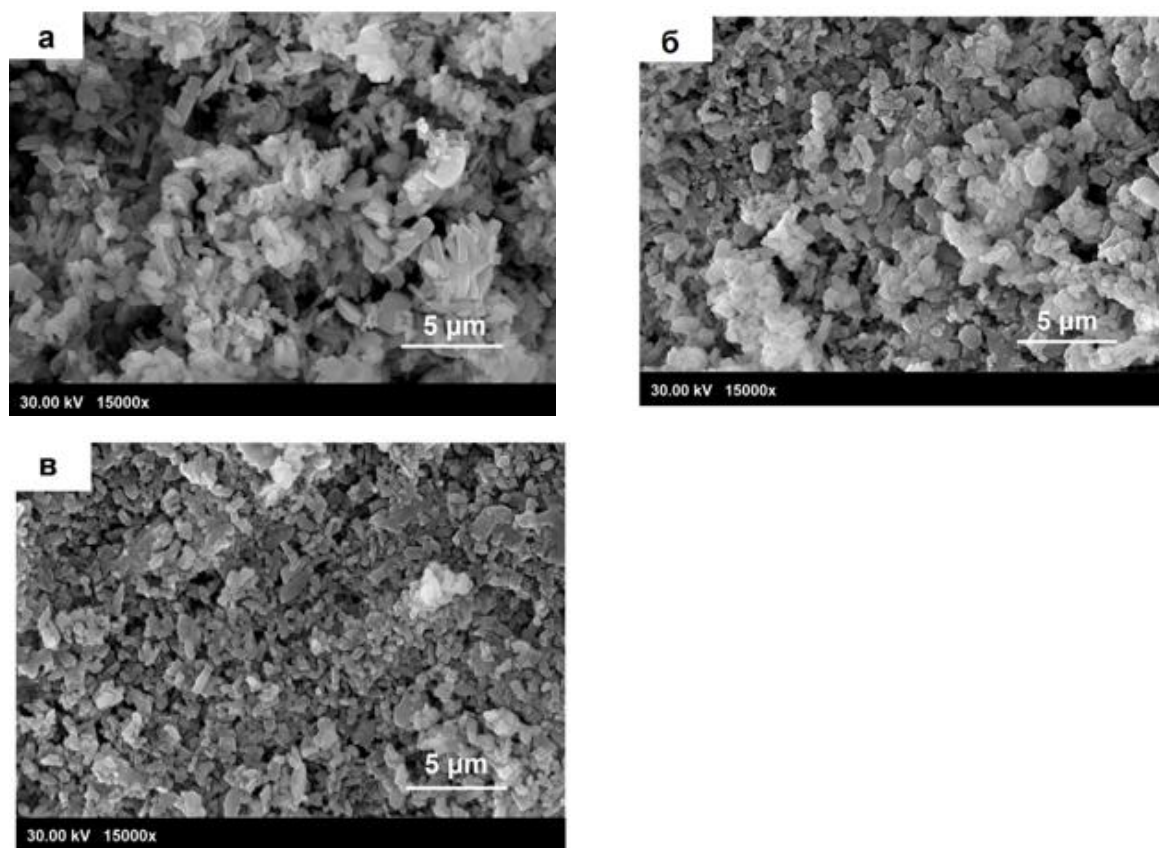
Рисунок 2 – Рентгенограммы исходных компонентов и полученных гранул

По данным рентгенфлуоресцентного анализа исходных компонентов и гранул (Таблица 3) содержание кремния в SAPO-11мм ниже, чем в исходном геле и гранулах до кристаллизации. Полученные результаты объясняются неполным внедрением атомов кремния в алюмофосфатную решетку при кристаллизации.

Таблица 3 – Химический и фазовый состав образцов

Образец	Химический состав	Фазовый состав	Степень кристалличности, %
SAPO-11	$Al_{1,00}P_{0,90}Si_{0,11}$	AEL(100%)	100
SAPO(CB)	$Al_{1,00}P_{0,94}Si_{0,16}$	фосфат ди-н-пропиламина+ аморфный силикоалюмофосфат+ псевдобемит	-
SAPO-11CB	$Al_{1,00}P_{0,97}Si_{0,12}$	фосфат ди-н-пропиламина+ аморфный силикоалюмофосфат+ псевдобемит+ AEL	63
SAPO-11ммм	$Al_{1,00}P_{0,91}Si_{0,10}$	AEL(100%)	100

На Рисунке 3 приведены снимки сканирующей электронной микроскопии исследуемых образцов.



а – образец SAPO-11; б – образец SAPO-11CB; в – образец SAPO-11ммм

Рисунок 3 – Снимки СЭМ порошкообразного SAPO-11 и гранул

Видно, что кристаллы образца порошкообразного SAPO-11 имеют форму вытянутых призм размера от 0,5 до 3 мкм. Гранулы до кристаллизации состоят из этих же призм и частиц просушенного силикоалюмофосфатного геля, которые связывают кристаллы между собой. После кристаллизации гранулы представляют собой сростки SAPO-11, состоящие как из кубических кристаллов размером от 0,5 до 3 мкм, так и высокодисперсных кристаллов размером от 100 до 500 нм, которые сформировались из силикоалюмофосфатного геля.

Образование таких кристаллов обусловлено высокими степенями пересыщения при содержании в гранулах, подвергаемых кристаллизации, более 50% масс. порошкообразного цеолита.

Из анализа результатов исследования кислотности образцов силикоалюмофосфатов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул пиридина следует (Таблица 4), что в образцах порошкообразного SAPO-11 и SAPO-11мм концентрации обоих типов центров мало отличаются, так как для них характерны близкие концентрации атомов кремния, содержащихся в алюмофосфатной решетке. Для образца SAPO-11CB характерны меньшие значения концентраций БКЦ и ЛКЦ из-за частичной блокировкой связующим материалом внутреннего пространства микропор и, как следствие, снижения доступности кислотных центров молекулам пиридина.

Таблица 4 – Кислотные свойства образцов

Образец	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
SAPO-11	54	21
SAPO-11CB	39	11
SAPO-11мм	52	19

В Таблице 5 приведены результаты исследования порошкообразного SAPO-11 и гранулированных образцов методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Видно, что образец SAPO-11мм представляет собой материал с микро-мезо-макропористой структурой.

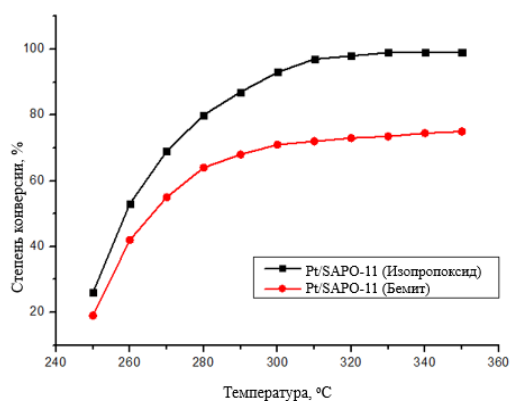
Таблица 5 – Характеристики пористой структуры образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
SAPO-11 порошкообразный	190	0,08	0,05	-
SAPO-11CB	165	0,04	0,06	0,31
SAPO-11ммм	212	0,08	0,11	0,55

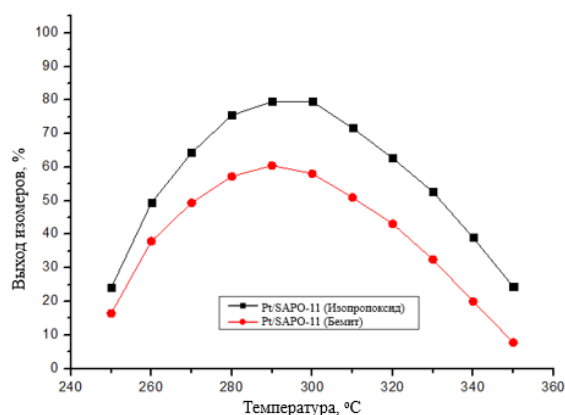
Следует отметить, что гранулы SAPO-11ммм характеризуются более высокой объемной прочностью на раздавливание (1,62 МПа), чем гранулы до кристаллизации (1,20 МПа), так как они представляют единые сростки кристаллов.

В четвертой главе приведены результаты свойств платиносодержащих каталитических систем. На Рисунке 4 представлены результаты гидроизомеризации *n*-гексадекана на образцах SAPO-11, приготовленных из различных источников алюминия.

а)



б)



Условия испытаний: $ОСПС = 2 \text{ ч}^{-1}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, $H_2/\text{сырье} = 15 \text{ моль/моль}$

а – зависимости конверсии *n*-гексадекана от температуры; б – зависимости выхода изомеров C_{16} от температуры

Рисунок 4 – Зависимости химико-технологических показателей от температуры на различных образцах катализатора

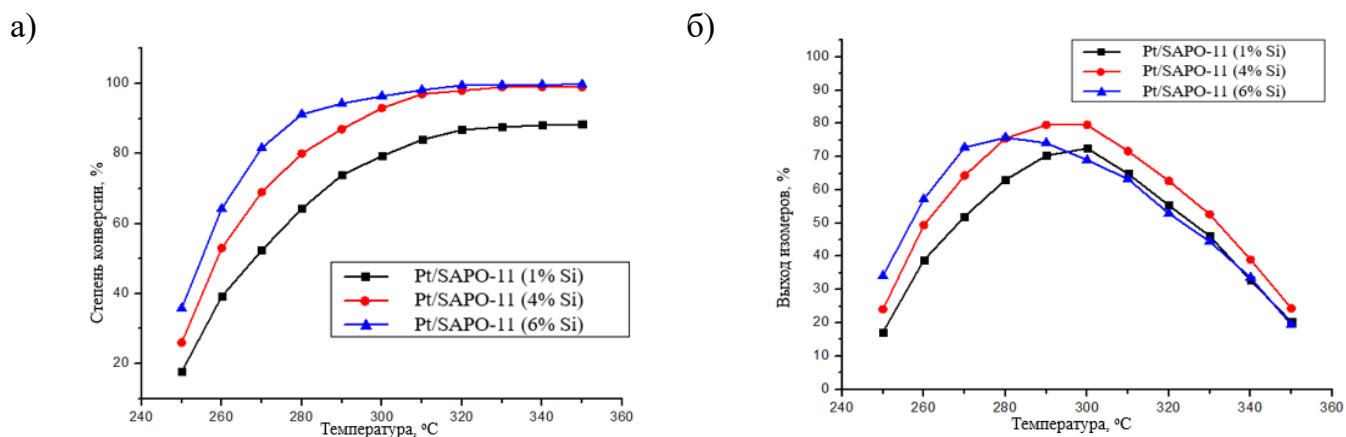
Повышение температуры реакции приводит к увеличению конверсии *n*-гексадекана, такая зависимость обычна для подобных катализаторов. Для всех образцов катализаторов с увеличением температуры гидроизомеризации с 250 до 350 °C

содержание изомеров гексадекана возрастает и достигает максимума при 320 °С. При дальнейшем повышении температуры до 350 °С оно снижается. Наибольшей активностью в гидроизомеризации н-гексадекана характеризуется образец на основе SAPO-11, приготовленный с использованием изопропоксида алюминия.

Основными продуктами реакции в диапазоне температур от 250 до 350 °С на всех образцах - изомеры н-гексадекана, снижение их выхода при повышении температуры свыше 290 °С объясняется усилением реакций гидрокрекинга гексадекана.

Основными продуктами реакции гидрокрекинга являются углеводороды C₇-C₈. В исследованных условиях содержание газообразных углеводородов (метана и этана) в продуктах превращения н-гексадекана не превышает 1% масс. Незначительное содержание этих углеводородов указывает на низкую активность катализаторов в гидрогенолизе н-гексадекана и свидетельствует о хорошем балансе между металлической и кислотной функциями бифункционального катализатора.

Увеличение кислотности катализаторов на основе SAPO-11 с повышением содержания кремния с 1 до 6 % масс. приводит к росту их активности (Рисунок 5). Поэтому возможно достижение высоких конверсий н-гексадекана при более низких температурах гидроизомеризации, что позволяет повысить выход его изомеров.



Условия испытаний: $ОСПС = 2 \text{ ч}^{-1}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, $H_2/\text{сырье} = 15 \text{ моль/моль}$

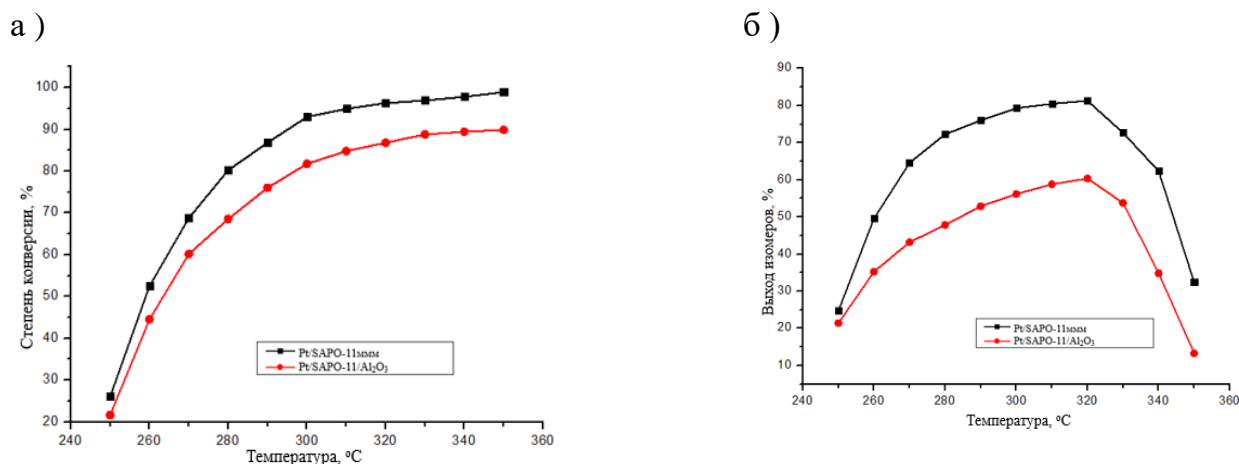
а – зависимости конверсии н-гексадекана от температуры; б – зависимости выхода изомеров C₁₆ от температуры

Рисунок 5 – Зависимости химико-технологических показателей от температуры на различных образцах катализатора

С ростом активности катализаторов концентрация образующихся изомеров гексадекана достигает своего максимального значения и начинает снижаться в связи с возрастающим вкладом реакций крекинга *n*-гексадекана с образованием более легкокипящих компонентов.

Таким образом, изменяя содержание кремния в молекулярном сите SAPO-11, мы можем регулировать кислотность, морфологию и дисперсность кристаллов и, как следствие, управлять активностью и селективностью бифункциональных катализаторов в гидроизомеризации *n*-гексадекана.

На Рисунке 6 представлены результаты сравнения каталитических свойств Pt-содержащих гранулированных образцов, приготовленных с использованием порошкообразного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 и связующего материала, а также образца SAPO-11мм. Для получения гранулированного образца SAPO-11 со связующим материалом был выбран порошкообразный образец SAPO-11, синтезированный с использованием изопророксида алюминия и содержащий кремния 4% масс., так как данный образец характеризуется максимальной активностью и селективностью в гидроизомеризации *n*-гексадекана из всех изученных в данной работе порошкообразных образцов SAPO-11.



Условия испытаний: ОСПС = 2 ч⁻¹, $p = 0,1$ МПа, $H_2/\text{сырье} = 15$ моль/моль

а – зависимости конверсии *n*-гексадекана от температуры; б – зависимости выхода изомеров C_{16} от температуры

Рисунок 6 – Зависимости химико-технологических показателей от температуры на различных образцах катализатора

Видно, что на всех образцах катализаторов (Рисунок 6а) повышение температуры процесса гидроизомеризации н-гексадекана с 250 до 300 °С приводит к увеличению значения конверсии н-гексадекана. Следует отметить, что большее значение содержания изомеров гексадекана в продуктах его гидроизомеризации на гранулированном образце SAPO-11мм обусловлено лучшей транспортной системой пор, меньшим временем пребывания реакционной смеси в пористой структуре катализатора и, как следствие, снижение крекинга образующихся моно- и дизамещённых углеводородов.

Образец 0,5%Pt/SAPO-11мм был испытан в гидропревращении обессеренной дизельной фракции с содержанием серы 50 ppm и н-алканов 24,0%, температур помутнения и застывания минус 6 и минус 15 °С, соответственно. Полученные результаты приведены в Таблице 6 и 7.

Таблица 6 – Выхода и низкотемпературные свойства продуктов гидропревращения дизельной фракции на опытном катализаторе Pt/SAPO-11мм

Т, °С	Выход, %			Низкотемпературные свойства, °С	
	C ₁ -C ₅	н.к.-180 °С	>180 °С	Температура помутнения	Предельная температура фильтруемости
	-	2,3	97,7	+1,1	-5
300	0,3	2,7	97,0	-1,2	-12
320	0,4	4,4	95,2	-9,5	-24
340	0,7	6,2	93,1	-36,0	-38
350	0,9	8,1	91,0	-38,8	-42

Таблица 7 – Характеристика исходного сырья и продуктов гидропревращения дизельной фракции на опытном катализаторе Pt/SAPO-11ммм

Температура, °С	Продукты	Состав продуктов, % масс.			изо/н
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊	
Исходный	<i>n</i> -алканы	0,7	15,9	7,4	1,33
	<i>изо</i> -алканы	0,7	21,5	9,6	
	ароматические соед.	3,1	13,2	-	
	прочие углеводороды	1,0	20,5	6,4	
	Сумма	5,5	71,1	23,4	
320	<i>n</i> -алканы	1,1	13,6	4,1	2,27
	<i>изо</i> -алканы	1,1	29,0	12,5	
	ароматические соед.	2,5	6,3	-	
	прочие углеводороды	1,5	22,8	5,5	
	Сумма	6,2	71,7	22,1	
340	<i>n</i> -алканы	1,0	9,1	1,9	4,52
	<i>изо</i> -алканы	1,2	42,0	11,0	
	ароматические соед.	1,9	7,1	-	
	прочие углеводороды	1,6	16,6	6,6	
	Сумма	5,7	74,8	19,5	
350	<i>n</i> -алканы	0,9	8,8	1,2	5,45
	<i>изо</i> -алканы	1,4	44,8	13,2	
	ароматические соед.	2,5	6,6	-	
	прочие углеводороды	1,3	15,0	4,3	
	Сумма	6,1	75,2	18,7	
350 (1,0 мл/ч ⁻¹)	<i>n</i> -алканы	0,8	8,7	1,1	5,61
	<i>изо</i> -алканы	1,3	44,2	14,0	
	ароматические соед.	2,4	6,7	-	
	прочие углеводороды	1,0	15,6	4,2	
	Сумма	5,5	75,2	19,3	

Видно, что в результате превращения исходного сырья на катализаторе Pt/SAPO-11ммм с выходами более 90% образуется продукт, в котором происходит существенное уменьшение содержания *n*-алканов. Полученные результаты подтверждают тот факт, что основной реакцией превращения сырья на используемом катализаторе является изомеризация *n*-алканов с сохранением фракционного состава образующегося продукта, а не их крекинг с образованием легких углеводородов.

Видно, что при увеличении температуры процесса с 320 до 350 °С соотношение изопарафинов к *n*-парафинам увеличивается с 2,3 до 5,6. Увеличение соотношения изопарафинов к *n*-парафинам приводит к снижению температур застывания топлива до минус 50 °С. В процессе гидропревращения дизельного топлива отмечается снижение

содержания ароматических углеводородов с 16,3% масс. до 9,1 % масс., которое оказывает благоприятное влияние на экологические характеристики дизельного топлива (содержание ароматических углеводородов в топливе).

Следует отметить, что даже при 350 °С выход дизельной фракции составляет более 94% масс. При этом существенного снижения цетанового числа не происходит: во всем диапазоне исследованных температур реакции эта величина остается выше 50 пунктов.

Принципиальная технологическая схема процесса гидроизомеризации дизельного топлива представлена на Рисунке 7.

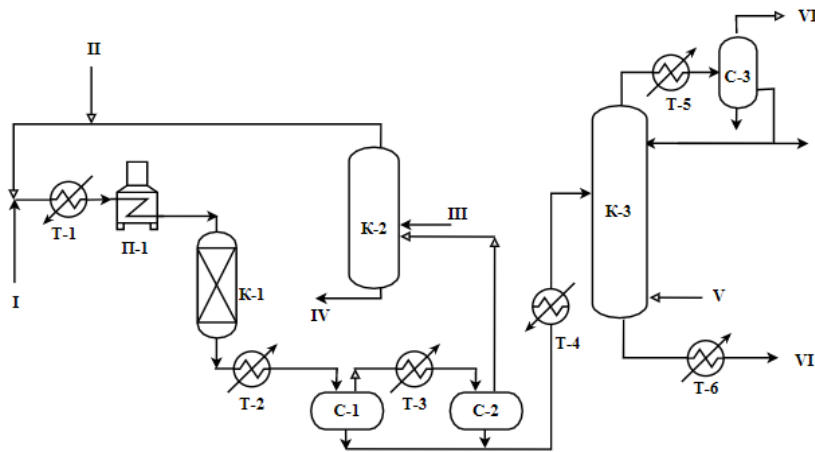


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема процесса гидроизомеризации дизельной фракции

Материальный баланс установки гидроизомеризации дизельной фракции с содержанием серы менее 50ppm представлен в Таблице 8.

Таблица 8 – Материальный баланс блока гидроизомеризации дизельного топлива

Взято, %			Получено, %		
№	Компонент	%, масс.	№	Компонент	%
1	Дизельная фракция	100,00	1	Гидроизомеризованная дизельная фракция	93,17
2	Водород	0,02	2	Бензин	5,63
			3	Газы	1,22
	Итого	100,02		Итого	100,02

*Моноэтаноламин не указан

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана перспективная каталитическая система для гидроизомеризации содержащихся в дизельном топливе н-парафинов, представляющая собой гранулированный силикоалюмофосфат SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, промотированный 0,5% масс. Pt.
2. Установлено, что разработанная каталитическая система позволяет достичь выхода дизельной фракции после гидроизомеризации около 91% масс. с предельной температурой фильтруемости порядка минус 42 °С, а также снизить содержание ароматических углеводородов в дизельной фракции с 16,3 до 9,1 % масс.
3. Разработан способ приготовления гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с удельной поверхностью $S_{БЭТ}$ – 212 м²/г, объемами микро- мезо- и макропор 0,08, 0,11 и 0,55 см³/г, соответственно. Способ основан на кристаллизации при 200 °С в течение от 12 до 14 часов в автоклавах из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием гранул, состоящих из 70% масс. порошкообразного SAPO-11 и 30% масс. временного силикоалюмофосфатного связующего, в единые сростки кристаллов молекулярного сита SAPO-11 различной дисперсности.
4. Разработан способ приготовления высокодисперсного алюмофосфатного молекулярного сита AlPO₄-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Способ основан на предварительной выдержке алюмофосфатного геля следующего состава: 1,0Al₂O₃•1,0P₂O₅•1,0 ди-н-пропиламин•50H₂O, при 90±3 °С не менее 6 часов и дальнейшей кристаллизации при 200±5 °С в интервале продолжительностей от 6 до 24 часов.
5. Разработан способ приготовления высокодисперсного силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. Способ основан на предварительной выдержке силикоалюмофосфатного геля состава 1,0Al₂O₃•1,0P₂O₅•0,3SiO₂•1,0 ди-н-пропиламин•50H₂O, при 90±3 °С не менее 6 часов и дальнейшей кристаллизации при 200±5°С в интервале продолжительностей от 6 до 24 часов.

Автор признателен к.х.н. Аглиуллину М.Р. за организацию, поддержку и участие в работе.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 25 научных трудах, в том числе:

6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них 4 статьи в журналах, включенных в базу данных Scopus, и 5 статей в журналах, включенных в базу данных Web of Science:

1. Agliullin, M.R. Selective Crystallization of Aluminophosphate Molecular Sieves with an AEL Structure / M.R. Agliullin, **Z.R. Khayrullina**, A.V. Faizullin, A. I. Petrov, A. A. Badretdinova, V. P. Talzi, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2019. – Т. 11. – №1. – С.1-6.
2. Agliullin, M.R. Key Stages in the Formation of AlPO₄-11 via the Crystallization of a Boehmite-Based Aluminophosphate Gel / M.R. Agliullin, **Z.R. Khayrullina**, A.V. Faizullin, A. I. Petrov, A. A. Badretdinova, V. P. Talzi, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2019. – Т. 11. – №2. – С.87-94.
3. Agliullin, M.R. Crystallization of AlPO₄-11 Aluminophosphate from Various Aluminum Sources / M.R. Agliullin, **Z.R. Khayrullina**, A.V. Faizullin, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry. – 2019. – Т. 59. – №3. – С.350-354.
4. Agliullin, M.R. Effect of the Aging Temperature of Gel on the Synthesis and Properties of the Silicoaluminophosphate Molecular Sieve SAPO-11 / M.R. Agliullin, **Z.R. Khayrullina**, R.Z. Kuvatova, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2020. – Т. 12. – №2. – С.89-94.
5. Agliullin, M.R. Crystallization of a Pelletized High-Crystallinity SAPO-11 Molecular Sieve with a Hierarchical Pore Structure / M.R. Agliullin, **Z.R. Khayrullina**, B.I. Kutepov // Catalysis in Industry. – 2020. – Т. 12. – №4. – С.273-279.
6. **Хайруллина, З.Р.** Гидроизомеризация нормальных парафиновых углеводородов C₁₆₊ на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах / **З.Р. Хайруллина**, М.Р. Аглиуллин, И.Е. Алехина, Б.И. Кутепов // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – №3. – С. 495-505.

1 статья, опубликованная в других научных журналах:

7. **Khayrullina, Z.** Selective crystallization of silicoalumophosphate SAPO-11 with a micromesoporous structure / **Z. Khayrullina**, K. Ahmed, S. Kambarova, M. Agliullin //

Science Journal of University of Zakho. – 2021. –Т. 9. – №2. – С. 109-111. doi: 10.25271/sjuoz.2021.9.2.827.

5 работ в материалах международных и всероссийских конференций:

8. Agliullin, M.R. Selective Crystallization of Silicoaluminophosphate SAPO-11 / M.R. Agliullin, **Z.R. Khayrullina**, A.A. Badretdinova, A.V. Faizullin, A.F. Akhmetov, B.I. Kutepov // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists « Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. – Novosibirsk: BIC, 2018. – С.132.
9. Аглиуллин, М.Р. Зависимость фазовой чистоты и степени кристалличности алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов со структурой AEL от свойств исходных гелей / М.Р. Аглиуллин, **З.Р. Хайруллина**, А.В. Файзуллин, А.И. Петров, А.А. Бадретдинова, Б.И. Кутепов // Материалы VIII Всероссийской цеолитной конференции. – Москва: Изд-во Ассоциация «Национальное цеолитное объединение», 2018. – С. 64-65.
10. **Хайруллина, З.Р.** Гидроизомеризация n-гексадекана на цеолитсодержащих катализаторах «без связующего» / **З.Р. Хайруллина**, М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов // Материалы четвертой школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». – Новосибирск: ИК СО РАН, 2020. – С. 44.
11. Аглиуллин, М.Р. Кристаллизация SAPO-11 с иерархической пористой структурой и его свойства в гидроизомеризации n-гексадекана / М.Р. Аглиуллин, **З.Р. Хайруллина**, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов // Сборник тезисов докладов VI Всероссийской научной молодёжной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». – Новосибирски: ИК СО РАН, 2020. – С.213-214.
12. Аглиуллин, М.Р. Синтез гранулированного иерархического силикоалюмофосфата SAPO-11 без связующего / М.Р. Аглиуллин, **З.Р. Хайруллина**, И.А. Кудашева, Е.С. Мещерякова, Д.В. Серебрянников, Б.И. Кутепов // Материалы IV Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021. – С. 546.