

На правах рукописи

Шаманаева Ирина Алексеевна

Закономерности приготовления силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34
как компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания
нефтяных остатков и превращения метанола в олефины

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Пархомчук Екатерина Васильевна

Официальные оппоненты: Голубева Ольга Юрьевна
доктор химических наук
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
химии силикатов им. И.В.
Гребенщикова Российской академии
наук, ведущий научный сотрудник

Травкина Ольга Сергеевна
кандидат химических наук, доцент
Институт нефтехимии и катализа –
обособленное структурное
подразделение Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского
центра Российской академии наук,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Институт химии нефти Сибирского
отделения Российской академии наук

Защита состоится "19" апреля 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>

Автореферат разослан " " 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цеолитные и цеолитоподобные материалы являются часто используемыми и незаменимыми компонентами катализаторов кислотно-катализируемых процессов. Возможность подбора наиболее подходящей топологии и состава молекулярного сита способствует развитию имеющихся технологий и катализаторов, что приводит к повышению эффективности проводимых на них каталитических процессов, а именно: увеличению выхода, селективности по требуемому продукту, а также стабильности катализатора.

Семейство микропористых алюмофосфатов и их гетероатом замещенных аналогов является одной из групп цеолитоподобных материалов, каталитические свойства которых активно изучаются во многих странах. Силикоалюмофосфаты, или SAPO – представители микропористых алюмофосфатов, которые в большей мере нашли свое применение в катализе. Среди молекулярных сит группы SAPO наибольший интерес для промышленного использования представляют силикоалюмофосфаты структурного типа AEL (Aluminophosphate ELeven) SAPO-11 и CHA (CHAbazite) SAPO-34. SAPO-11 был разработан и использовался в качестве кислотного компонента катализатора получения низкозастывающих дизельных фракций компанией Chevron. SAPO-34 проявил себя как эффективный катализатор получения низших олефинов, в частности этилена и пропилена, из метанола (процесс МТО). Технологии МТО внедрены на предприятиях UOP/Hydro, на базе Дальнянского института химической физики (КНП), Sinopet и Lurgi (в частности, процесс methanol-to-propylene).

Учитывая узкую линейку производимых цеолитов в Российской Федерации – преимущественно это структурные типы: FAU (цеолит Y), ERI (эрионит), MFI (цеолит ZSM-5), MOR (цеолит морденит) – и потребность в новых структурных типах цеолитов важных для современных химических процессов, развитие работ по исследованию свойств цеолитных катализаторов, в частности силикоалюмофосфатов, представляется особо актуальным.

Степень разработанности темы исследования

Силикоалюмофосфаты SAPO-11 и SAPO-34 являются наиболее исследованными среди семейства SAPO, однако при изучении закономерностей приготовления молекулярных сит рассматривается широкий набор параметров, влияющих на свойства получаемых материалов. В частности, в области приготовления указанных SAPO наиболее широко исследовано влияние таких параметров как тип предшественников Si, Al, P, количество и тип темплата и воды как растворителя, температура и длительность кристаллизации на фазовый состав продуктов кристаллизации; можно выделить довольно узкие диапазоны указанных параметров, в которых будет формироваться желаемая фаза. Влияние же условий приготовления на текстурные, кислотные свойства и размер кристаллов входит в область более прецизионных настроек в области синтеза молекулярных сит и требует бóльшего массива данных. Малоизученной является область влияния неводных растворителей и способов приготовления реакционной смеси. С точки зрения исследования структуры силикоалюмофосфатов остается открытым вопрос о закономерностях распределения Si по кристаллической решетке в зависимости от условий приготовления, а также термической стабильности структуры с точки зрения особенностей локального состава. Метод MAS ЯМР активно используется при изучении локального окружения атомов в структуре SAPO, но все еще является малоинформативным при анализе локального окружения Si из-за малых величин его концентрации в структуре и природного содержания магнитного изотопа ^{29}Si . В целом можно заключить, что степень разработанности темы является средней и требуются дополнительные данные для ее развития.

В связи с вышесказанным **целью** данной работы является исследование закономерностей формирования силикоалюмофосфатов SAPO-11 и SAPO-34 в зависимости от условий приготовления для применения их в качестве компонентов катализаторов для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков и превращения метанола в олефины.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучить влияние способа приготовления реакционной смеси (механическое смешение и обработка ультразвуком) и ее состава (растворитель, содержание молекулярного темплата, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) на фазовый состав, текстурные и кислотные свойства получаемых продуктов кристаллизации.

2. Исследовать влияние источников алюминия и содержания кремния, а также термической обработки на распределение кремния в структуре SAPO-11:

- синтезировать ряд образцов SAPO-11, обогащенных ^{29}Si , с использованием бемита и изопропилата алюминия и обработанных в диапазоне температур 500–900 °С. Проанализировать локальное окружение атомов Al, P, Si в структуре полученных SAPO-11 методом MAS ЯМР;

- синтезировать ряд образцов SAPO-11 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 0,05–0,3 для разработки метода определения содержания Si, замещенного по механизму SM 2, с помощью низкотемпературной адсорбции H_2 .

3. Изучить каталитические свойства полученных образцов силикоалюмофосфатов в лабораторных испытаниях:

- SAPO-11 как компонента катализатора гидрооблагораживания мазута;

- SAPO-34 как катализатора конверсии метанола в олефины.

4. Исследовать каталитическую активность SAPO-11 как компонента катализатора в пилотных испытаниях процесса гидрооблагораживания гудрона. Для масштабирования процесса приготовления катализатора разработать методику синтеза укрупненных партий (1 кг) SAPO-11 из реактивов, коммерчески доступных на территории Российской Федерации.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя синтез молекулярных сит, исследование их свойств набором физико-химических методов исследования,

изучение их каталитической активности как компонента катализатора или непосредственно катализатора: для процесса гидрооблагораживания нефтяных остатков (ГНО) – SAPO-11 в составе носителя, и превращения метанола в олефины (МТО) – катализатор SAPO-34. При решении поставленных задач использовались следующие методы исследования:

1. Определение физико-химических свойств полученных материалов: рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция азота и водорода, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД NH₃), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), спектроскопия ядерного магнитного резонанса ²⁷Al, ³¹P, ²⁹Si MAS ЯМР.

2. Исследование каталитической активности SAPO-11, как компонента катализатора ГНО, проводилось в проточном режиме на лабораторном стенде и на пилотной установке; а SAPO-34 – в процессе МТО в лабораторном проточном реакторе.

3. Свойства нефтепродуктов исследовались методами элементного анализа (CHNS), масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), вискозиметрией, а измерение плотности – с помощью плотномера. Фракционный состав продуктов определялся имитированной дистилляцией с газохроматографической детекцией. Газообразные продукты процесса МТО анализировались газовой хроматографией.

Научная новизна

1. Предложена оригинальная методика синтеза молекулярных сит структуры AEL в неводной среде с получением впервые обнаруженной «шуроповидной» формы кристаллов силикоалюмофосфатов SAPO-11 с пониженной кислотностью.

2. Впервые показано, что ультразвуковая гомогенизация реакционной смеси в ультразвуковой ванне позволяет повысить эффективность гидротермальной обработки молекулярных сит. В случае SAPO-11 –

сократить длительность гидротермальной обработки с 24 часов до 1 часа, а в случае SAPO-34 – повысить кристалличность.

3. Впервые методом MAS ЯМР изучено локальное окружение кремния в SAPO-11, полученного с использованием источника кремния, обогащенного изотопом ^{29}Si . Обогащение SAPO-11 изотопом ^{29}Si позволило впервые выявить различия в маршрутах формирования локального окружения кремния в структуре SAPO-11, полученного из различных предшественников алюминия.

4. Разработана оригинальная методика определения количества Si, внедренного в решетку алюмофосфата структуры AEL посредством механизма SM 2, на основе анализа изотерм адсорбции водорода.

5. Силикоалюмофосфат SAPO-11 впервые использован в качестве компонента одного из катализаторов для процесса гидрооблагораживания нефтяных остатков (мазут, гудрон) в лабораторном и пилотном масштабах.

Теоретическая и практическая значимость

В рамках диссертационной работы проведено исследование закономерностей приготовления SAPO-11 и SAPO-34, которые наиболее широко используются в промышленности среди силикоалюмофосфатов. Кроме того, в работе представлены результаты по масштабированию процесса приготовления SAPO-11 как первого этапа в направлении производства, а также результаты по использованию SAPO-11 в качестве компонента катализатора ГНО. Теоретическая значимость диссертационной работы представлена в установленных закономерностях приготовления указанных молекулярных сит как части научных основ их синтеза, а также в исследовании изменений локального окружения атомов кремния в структуре SAPO-11 при варьировании предшественников алюминия и температурной обработки, и в разработанном подходе к определению доли кремния, внедренного в решетку алюмофосфата структуры AEL посредством механизма SM 2, с помощью адсорбции водорода.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ приготовления реакционной смеси для получения SAPO-11 и SAPO-34 с использованием непрямой ультразвуковой обработки и его влияние на кристаллизацию, физико-химические и каталитические свойства получаемого продукта.

2. Методика синтеза SAPO-11 в среде с преобладанием этанола. Связь состава растворителя при синтезе SAPO-11 и физико-химических свойств получаемого продукта кристаллизации.

3. Зависимость локального окружения атомов кремния в структуре SAPO-11 от предшественника алюминия и температурной обработки.

4. Метод определения доли кремния, внедренного по механизму SM 2 в решетку алюмофосфата структуры AEL.

5. SAPO-11 как компонент катализатора для процесса гидрооблагораживания нефтяных остатков.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты данной диссертационной работы доложены в виде устных и стендовых докладов на 9 международных и российских научных конференциях. По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в системах научного цитирования Web of Science и/или Scopus, а также РИНЦ. Кроме того, использование SAPO-11 в составе катализатора ГНО защищено одним патентом на изобретение РФ.

Личный вклад автора

Автор участвовала в постановке задач, проведении всех лабораторных синтезов SAPO-11, разработке методики масштабирования синтеза SAPO-11, обсуждении результатов физико-химического анализа всех полученных продуктов кристаллизации и каталитических экспериментов, а также в написании научных публикаций и выступлениях на научных конференциях с результатами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 154 страницах основного текста и 7 страниц приложений, содержит 59 рисунков и 27 таблиц, список литературы состоит из 227 источников. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и 4 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** отображена актуальность темы диссертационного исследования и значимость полученных результатов, показана степень разработанности темы исследования и научная новизна работы, сформулирована цель и поставлены задачи, указаны методы исследования, использовавшиеся в работе, обозначены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и описана структура диссертации.

В **Главе 1** представлен обзор научных исследований, посвященных свойствам микропористых алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов, а также сравнение с алюмосиликатными цеолитами. Рассмотрены механизмы внедрения Si в решетку алюмофосфата и ЯМР как метод исследования локального окружения атомов в структуре AlPO-n и SAPO-n, а также особенности изменения структур SAPO-n при контакте с влагой воздуха. В обзоре представлены основные процессы, проводимые с использованием SAPO-11 и SAPO-34, а также влияние некоторых параметров кристаллизации на свойства указанных силикоалюмофосфатов.

В **Главе 2** описываются использованные при выполнении работы реактивы и методики синтеза SAPO-11 и SAPO-34, условия проведения каталитических испытаний SAPO-34 и мезо-макропористых алюмооксидных CoMoNi катализаторов, содержащих SAPO-11. Приведены физико-химические методы исследования силикоалюмофосфатов и продуктов реакций.

В **Главе 3** обсуждается влияние способа приготовления реакционной смеси и ее состава на фазовый состав, текстурные и кислотные свойства продуктов при кристаллизации SAPO-11 и SAPO-34. Определено, что

использование ультразвуковой (УЗ) обработки реакционной смеси предшественников состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,1 \text{ SiO}_2 : 1$ Дипропиламин (ДПА) : $50 \text{ H}_2\text{O}$ при получении SAPO-11 позволяет сократить время гидротермальной обработки (ГТО) при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ с 24 часов до 1 часа. В случае кристаллизации SAPO-34 на ряде образцов с варьированием исходного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2, 0,4, 0,6$ и $0,8$ показано, что УЗ обработка реакционной смеси состава $x \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 3$ Тетраэтиламмония гидроксид (ТЭАОН) : $150 \text{ H}_2\text{O}$, где $x = 0,2-0,8$, приводит к улучшенной кристалличности (с точки зрения объема микропор) образцов, в частности, при $x \geq 0,4$ в условиях ГТО: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 часов. На изображениях СЭМ образцов, полученных без УЗ обработки реакционной смеси при $x = 0,4-0,8$, наблюдаются сферические частицы предположительно аморфного SiO_2 , который не был внедрен в решетку алюмофосфата. Кристаллы, полученные без использования УЗ обработки и с ее применением с исходным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$, представлены на Рисунке 1.

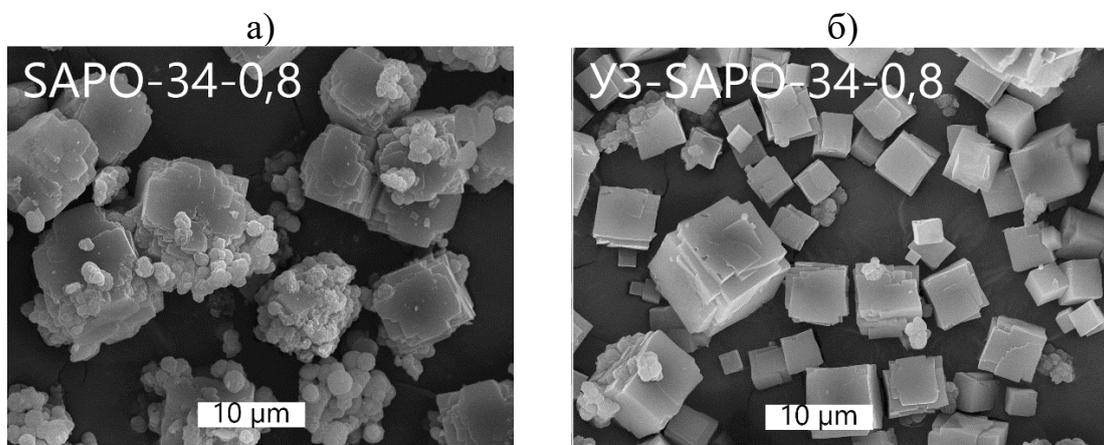


Рисунок 1 – Изображения СЭМ SAPO-34 с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8$, полученных без использования УЗ-обработки (а) и с ее использованием (б)

При изучении влияния типа реакционной среды при кристаллизации SAPO-11 на свойства продукта получен ряд образцов из реакционных смесей состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : (0,1-0,2) \text{ SiO}_2 : 0,7$ ДПА : $x \text{ H}_2\text{O} : y \text{ EtOH}$, при $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60, 7/30$ и $25/25$, а также приведено сравнение с продуктами

кристаллизации в водной среде. Показано, что сольвоотермальная обработка при 200 °С в течение 160 часов приводит к формированию непористых AlPO_4 . Использование двухстадийной сольвоотермальной обработки (ДСО) (200 °С, 5 часов и 120 °С, 24-160 часов) позволило получить SAPO-11 в среде с $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60$ спустя 96 часов протекания низкотемпературной стадии. Полученные в среде с повышенным содержанием этанола в условиях ДСО: 1) 200 °С, 5 часов, 2) 120 °С, 160 часов, – кристаллы SAPO-11 представлены сложной формы, названной «шуроповидная» (Рисунок 2).

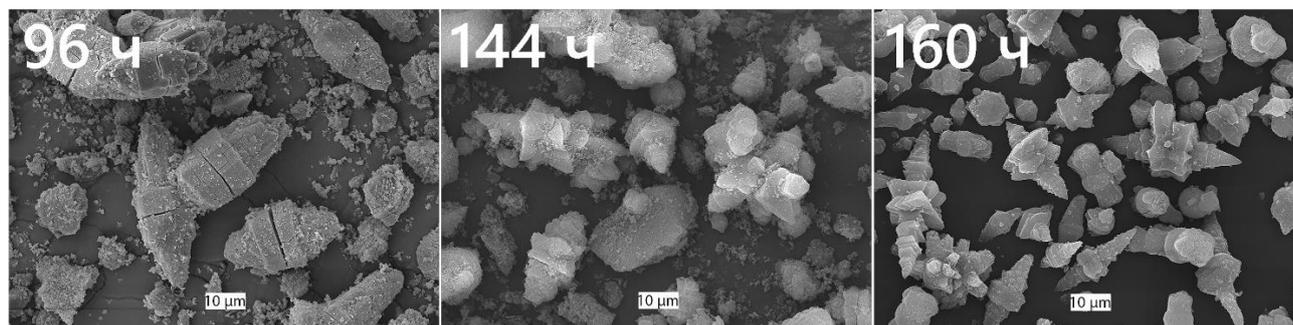


Рисунок 2 – Изображения СЭМ образцов SAPO-11, полученных в среде с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 10/60$ и ДСО при 200 °С в течение 5 ч и 120 °С в течение 96–160 ч.

При этом снижение содержания EtOH в смеси до $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 25/25$ привело к формированию смеси фаз AEL/АТО, AEL/берлинит или AEL/АТО/кристобалит, что может быть связано со свойствами растворителя данного состава. «Шуроповидные» кристаллы SAPO-11 обладают пониженной кислотностью по сравнению с кристаллами, получаемыми в водной среде с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$, что может указывать либо на плохую встраиваемость Si в решетку AlPO из-за низкой растворимости предшественника кремния, либо на образование больших силикатных «островков» в решетке SAPO-11, генерирующих небольшое количество кислотных центров Бренстеда.

При синтезе SAPO-34 изучалось влияние концентрации молекулярного темплата ТЭАОН в реакционной смеси на свойства получаемого материала. Получен ряд образцов SAPO-34–yT из реакционной смеси состава 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,6 SiO_2 : y ТЭАОН: 76 H_2O , где $y = 1-3$, при ГТО 200 °С в течение 48

часов. Определено, что при повышении концентрации ТЭАОН диапазон размеров кристаллов SAPO-34 уменьшается от 0,5–5 мкм до 0,3–1 мкм (Рисунок 3).

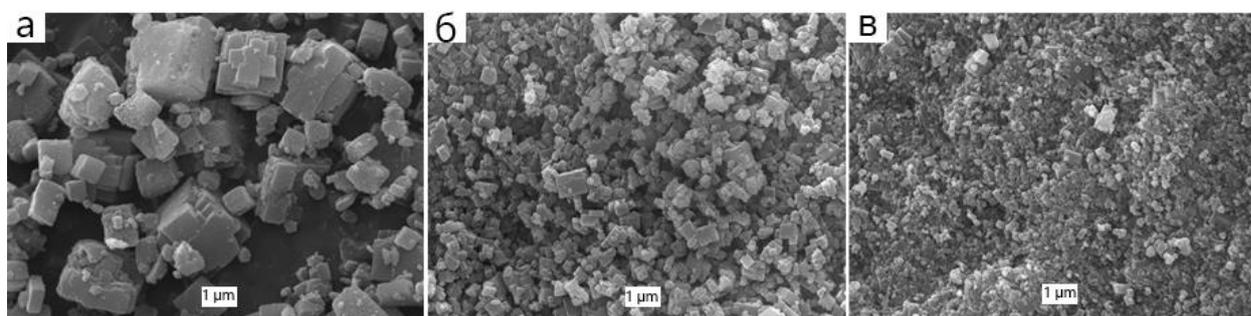


Рисунок 3 – Изображения СЭМ прокаленных образцов а) SAPO-34–1Т, б) SAPO-34–2Т, в) SAPO-34–3Т.

В Таблице 1 приведены текстурные параметры образцов SAPO-34 данной серии. Снижение объема микропор и увеличение объема мезопор образца SAPO-34–3Т по сравнению с остальными, по всей видимости, связано с дефектностью кристаллов, вызванной неравновесной быстрой кристаллизацией. Стоит отметить, что образцы содержат примерно одинаковое количество Si (5,8–6,4 вес.%). Различия в кислотных свойствах и отсутствие таковых в элементном составе образцов указывают на различный вклад механизмов встраивания Si в алюмофосфатную решетку. Так, SAPO-34–2Т имеет наибольшее число кислотных центров, а также большое значение объема мезопор.

Таблица 1 – Текстурные параметры и кислотность образцов серии SAPO-34–уТ

| Образец | $V_{\text{микро}},$ $\text{см}^3/\text{Г}$ | $V_{\text{мезо+макро}},$ $\text{см}^3/\text{Г}$ | $S_{\text{микро}},$ $\text{м}^2/\text{Г}$ | $S_{\text{ВЕТ}},$ $\text{м}^2/\text{Г}$ | Кислотность, NH_3 ммоль/Г |
|------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|
| SAPO-34–1Т | 0,24 | 0,07 | 657 | 723 | 0,85 |
| SAPO-34–2Т | 0,24 | 0,25 | 653 | 713 | 1,08 |
| SAPO-34–3Т | 0,20 | 0,24 | 562 | 591 | 0,42 |

Также проводилось масштабирование синтеза SAPO-11. SAPO-11 с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1$ получен в автоклаве объемом 10 литров (продукт под маркировкой SAPO-11-1М), а общая реакционная смесь с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ была разделена на 5 приблизительно

равных частей, каждая из которых отдельно подвергалась ГТО в автоклаве объемом 2 л (продукт под маркировками SAPO-11-5M (n), n – номер партии). Все полученные продукты содержали только фазу AEL (Рисунок 4). Размер и форма кристаллов образцов SAPO-11-1M и SAPO-11-5M отличаются: SAPO-11-1M представляет собой слабо агрегированные палочковидные кристаллы в диапазоне размеров 0,2–1,5 мкм (Рисунок 5 а). Все образцы SAPO-11-5M (n) представляют собой кристаллы, агрегированные в псевдосферические частицы размером 5–10 мкм, которые состоят из пластинчатых кристалликов менее 1 мкм. (Рисунок 5 б).

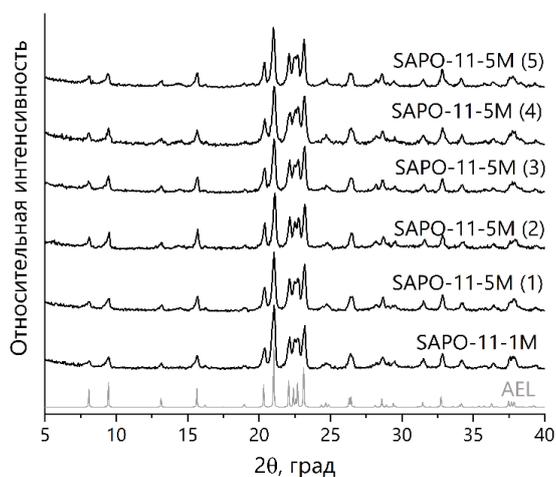
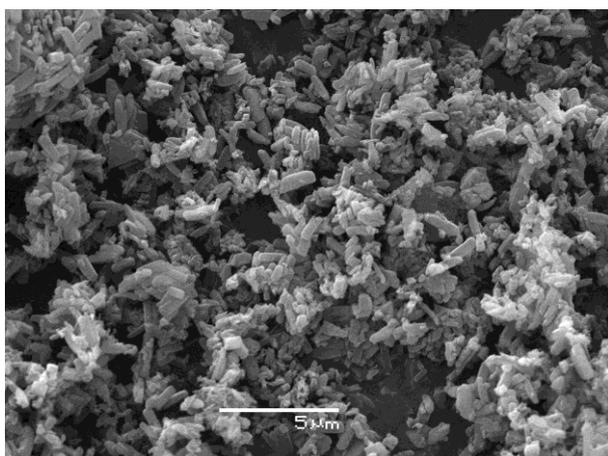


Рисунок 4 – Дифрактограммы непрокаленных образцов SAPO-11, полученных в результате масштабирования синтеза.

а)



б)

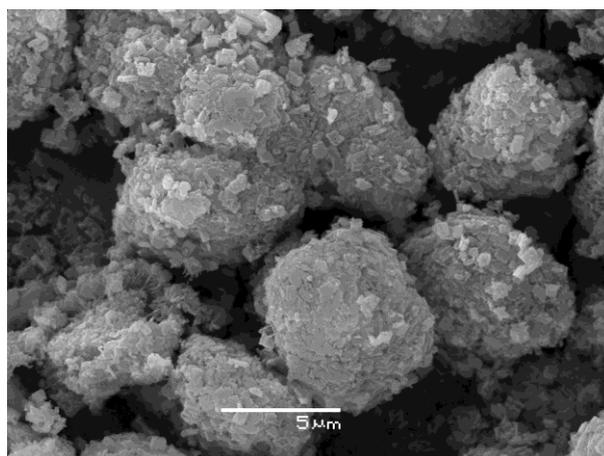


Рисунок 5 – Изображения СЭМ образцов а) SAPO-11-1M и б) SAPO-11-5M, полученных в результате масштабирования гидротермального синтеза.

SAPO-11–1M является более окристаллизованным в терминах объема микропор ($0,09 \text{ см}^3/\text{г}$), чем SAPO-11–5M ($0,04\text{--}0,06 \text{ см}^3/\text{г}$ в зависимости от партии). В то же время SAPO-11–1M является менее мезопористым образцом по сравнению с образцами SAPO-11–5M (1)-(5) ($0,08$ против $0,18\text{--}0,35 \text{ см}^3/\text{г}$). Концентрация кислотных центров SAPO-11–1M и усредненная концентрация кислотных центров всех партий SAPO-11–5M составляет $0,491$ и $0,522$ ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$, соответственно.

В **Главе 4** приводятся результаты исследования локального окружения атомов Al, Si, P в структуре SAPO-11 методом MAS ЯМР и доли Si, внедренного посредством механизма SM 2, с помощью низкотемпературной адсорбции H_2 . Получены образцы SAPO-11 с использованием обогащенного изотопом ^{29}Si ($80,17\%$) SiO_2 и при варьировании источника Al и температуры прокаливания: $^{29}\text{SAPO-A-T}$ и $^{29}\text{SAPO-B-T}$, где A-изопропилат алюминия, B-бемит, T – fresh (непрокаленный образец), и T – $500, 650, 900 \text{ }^\circ\text{C}$ – температура прокаливания. Разная температура обработки использована для установления изменений, происходящих в локальном окружении атомов решетки SAPO-11 при удалении молекулярного темплата и при увеличении температуры прокаливания; различные предшественники алюминия – для установления наличия влияния типа предшественника алюминия на локальное окружение атомов в структуре SAPO-11, в частности на распределение кремния.

По результатам РФА все образцы представляют собой фазу AEL, разрушения структуры после прокаливания при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ не отмечено. Изменения в спектрах ^{27}Al MAS ЯМР образцов $^{29}\text{SAPO-A-T}$ и $^{29}\text{SAPO-B-T}$ при прокаливании схожи, соотнесение значений химических сдвигов (ХС) с типом координации и их вклад в общий спектр представлены в Таблице 2. Спектры ^{31}P MAS ЯМР непрокаленных образцов представляют собой суперпозицию не менее пяти сигналов в диапазоне от -27 до -35 м.д., что указывает на наличие как минимум пяти неэквивалентных центров P, и может быть связано с взаимодействием тетраэдров $[\text{PO}_4]$ с молекулами дипропиламина. Спектры ^{31}P MAS ЯМР прокаленных образцов состоят из двух сигналов: малоинтенсивный

сигнал при $-(24-25)$ м.д. (координация $P(OAl)_x(H_2O)_y$ – дефекты структуры) и интенсивный сигнал при ок. -31 м.д. (координация $P(OAl)_4$).

Таблица 2 – Соотнесение экспериментальных линий и их вклада (в %) в общий спектр ^{27}Al MAS ЯМР SAPO-11 серий $^{29}SAPO-A$ и $^{29}SAPO-B$

| ХС, м.д. | Интенсивность сигналов, % | | | | | | | | Тип координации |
|-----------|---------------------------|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|--------------------|
| | $^{29}SAPO-A-$ | | | | $^{29}SAPO-B-$ | | | | |
| | fresh | 500 | 650 | 900 | fresh | 500 | 650 | 900 | |
| 41–45 | 86 | 0 | 0 | 0 | 83 | 0 | 2 | 1 | $Al(OP)_4$ |
| 38–39 | 0 | 85 | 80 | 90 | 0 | 84 | 94 | 88 | $Al(OP)_4$ |
| 32–35 | 2 | 14 | 19 | 7 | 5 | 6 | 2 | 9 | $Al(OP)_4$ |
| 15–17 | 12 | 0,5 | 0,5 | 1 | 12 | 4 | 1 | 1 | $Al(OP)_4(H_2O)$ |
| $-(7-11)$ | 0 | 0,5 | 0,5 | 2 | 0 | 6 | 1 | 1 | $Al(OP)_4(H_2O)_2$ |

На Рисунке 6 в качестве иллюстрации ^{29}Si MAS ЯМР спектра SAPO-11, полученного с использованием обогащенного изотопом ^{29}Si (80,17 %), представлены спектры SAPO-11, полученного с использованием бемита, прокаленного при разной температуре, включая непрокаленный образец.

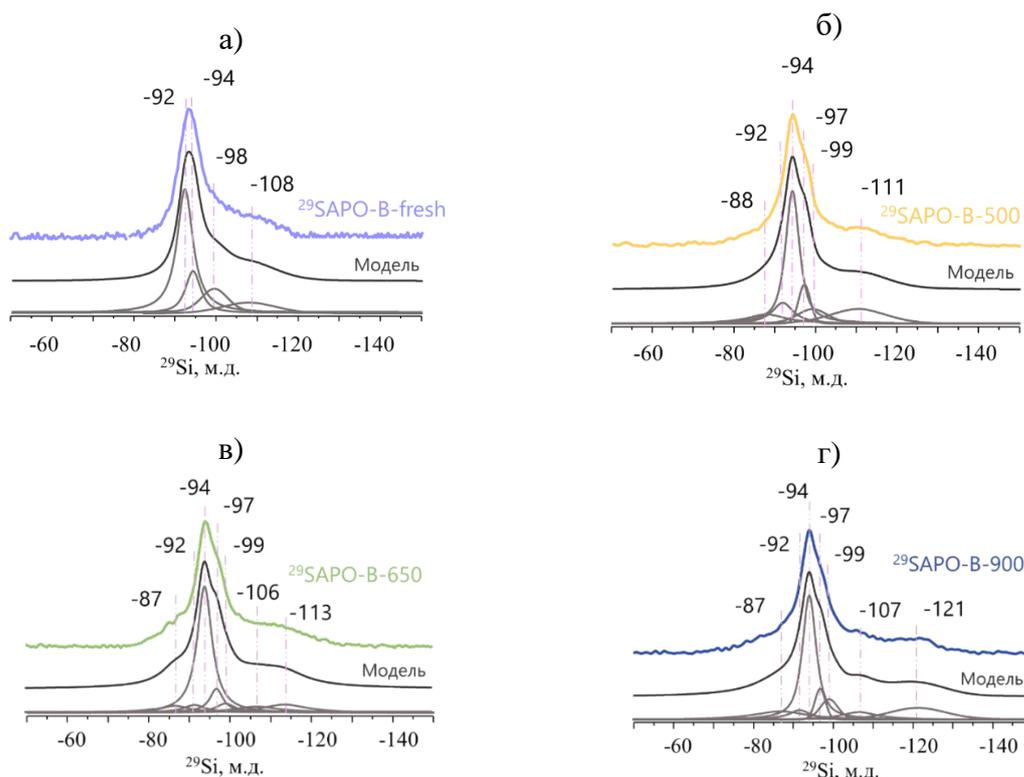


Рисунок 6 – Моделирование спектров ^{29}Si MAS ЯМР образцов а) $^{29}SAPO-B$ -fresh, б) $^{29}SAPO-B$ -500, в) $^{29}SAPO-B$ -650 и г) $^{29}SAPO-B$ -900.

В Таблице 3 и Таблице 4 представлены соотношения сигналов и соответствующих координаций для образцов серии $^{29}SAPO-A$ и $^{29}SAPO-B$.

Таблица 3 – Соотнесение экспериментальных линий и их вклада (в %) в общий спектр ^{29}Si MAS ЯМР SAPO-11 серии $^{29}\text{SAPO-A}$

| ХС, м.д. | Интенсивность сигналов, % | | | | Тип координации в SAPO | Тип координации в цеолитах |
|------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| | $^{29}\text{SAPO-A-}$ | | | | | |
| | fresh | 500 | 650 | 900 | | |
| -(85–89) | 0 | 7 | 9 | 6 | - | Si(OAl) ₃ (OH)/ Si(OSi)(OAl)(OH) ₂ |
| -(91–92) | 40 | 24 | 20 | 17 | Si(OAl) ₄ | Si(OAl) ₂ (OSi) ₂ |
| -94 | 27 | 30 | 28 | 24 | Si(OAl) ₃ (OSi) | - |
| -(96–98) | 3 | 20 | 20 | 15 | Si(OAl) ₂ (OSi) ₂ | Si(OAl)(OSi) ₃ |
| -101 | 30 | 0 | 0 | 0 | Si(OAl)(OSi) ₃ | Si(OSi) ₄ |
| -(107–109) | 0 | 19 | 20 | 20 | Si(OSi) ₄ | Si(OSi) ₄ |
| -(113–140) | 0 | 0 | 3 | 18 | Si(OSi) ₄ | Si(OSi) ₄ |

Таблица 4 – Соотнесение экспериментальных линий и их вклада (в %) в общий спектр в ^{29}Si MAS ЯМР SAPO-11 серии $^{29}\text{SAPO-B}$

| ХС, м.д. | Интенсивность сигналов, % | | | | Тип координации в SAPO | Тип координации в цеолитах |
|------------|---------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| | $^{29}\text{SAPO-B-}$ | | | | | |
| | fresh | 500 | 650 | 900 | | |
| -(87–88) | 0 | 5 | 7 | 7 | - | Si(OAl) ₃ (OH)/ Si(OSi)(OAl)(OH) ₂ |
| -92 | 47 | 11 | 2 | 8 | Si(OAl) ₄ | Si(OAl) ₂ (OSi) ₂ |
| -94 | 34 | 50 | 51 | 48 | Si(OAl) ₃ (OSi) | - |
| -(97–98) | 10 | 20 | 20 | 14 | Si(OAl) ₂ (OSi) ₂ | Si(OAl)(OSi) ₃ |
| -99 | 0 | 7 | 8 | 10 | Si(OAl)(OSi) ₃ | Si(OSi) ₄ |
| -(106–108) | 9 | 7 | 5 | 7 | Si(OSi) ₄ | Si(OSi) ₄ |
| -(111–121) | 0 | 0 | 7 | 6 | Si(OSi) ₄ | Si(OSi) ₄ |

По результатам ^{29}Si MAS ЯМР исследований ряда образцов SAPO-11 сделаны следующие выводы: в случае использования изопрропилата Al в качестве источника Al при синтезе SAPO-11 в структуре непрокаленного SAPO-11 Si находится преимущественно в виде изолированных атомов Si в координации Si(OAl)₄ и силикатных «островков» малого размера (5Si). В случае использования бемита – Si находится преимущественно в виде Si(OAl)₄ и силикатных «островков» 8Si и 5Si. В обоих случаях удаление темплата путем нагревания на воздухе при 500 °C приводит к миграции атомов Si из координации Si(OAl)₄ с образованием более крупных по размеру силикатных «островков» (8Si и более). Наряду с этим происходит образование и других

дефектов решетки – небольшого количества характерных для алюмосиликатных цеолитов силанольных групп $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OH})/\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})(\text{OH})_2/\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$. Нагрев до 650 и 900 °C приводит в основном к выходу атомов Si из силикатных «островков» решетки SAPO-11 с образованием внеклеточного SiO_2 . Кроме того, использование изопрропилата Al при синтезе привело к получению SAPO-11 с бóльшим количеством изолированных атомов $\text{Si}(\text{OAl})_4$ в прокаленных силикоалюмофосфатах, чем в соответствующих прокаленных образцах SAPO-11, полученных с использованием бемита.

В данной главе также представлены результаты исследования распределения Si в структуре SAPO-11 на основе расчетных и адсорбционных методов. Изотерма адсорбции в области малых давлений определяется межмолекулярным взаимодействием адсорбента и адсорбата. В области малых давлений адсорбата выполняется закон Генри, и константа Генри K_H зависит от структуры молекулы адсорбата и адсорбента. Для данного исследования проведен синтез ряда образцов SAPO-11 с различной концентрацией Si (исходное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0, 0,05, 0,1, 0,3$), а также проведено исследование адсорбции H_2 при 77 К на данных образцах и по экспериментальным адсорбционным данным решена обратная задача по определению концентрации Si, внедренного посредством механизма SM 2, в структуре SAPO-11. Для всех конфигураций размещения 1Si, 2Si, 3Si и 5Si (силикатный «островок») в элементарной ячейке DFT оптимизированных структур SAPO-11 были рассчитаны константы Генри (K_H) адсорбции H_2 при 77 К. В Таблице 5 представлены полученные данные для ряда исследуемых AIPO\SAPO-11.

Таблица 5 – Экспериментальные константы Генри K_H и содержание Si, внедренного по механизму SM 2, определенное с помощью разработанного метода

| Образец | K_H , моль/(кг·Па) | ИСП-АЭС | Содержание Si, вес.% | | | |
|--------------|-------------------------|---------|----------------------------|------|------------------------------|------|
| | | | Адсорбционный метод | | | |
| | | | Распределение Больцмана | | Равномерное распределение | |
| SM 2 | SM 3* | SM 2 | SM 3* | | | |
| AlPO-11 | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | 0 | - | - | - | - |
| SAPO-11-0,05 | $4,9 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | 0,57 | - | 0,42 | 0,08 |
| SAPO-11-0,1 | $5,9 \cdot 10^{-4}$ | 1,2 | 1,43 | - | 1,10 | 0,10 |
| SAPO-11-0,3 | $6,5 \cdot 10^{-4}$ | 3,2 | 2,07 | 1,13 | 1,65 | 1,55 |

*Si по SM 3 и/или SiO₂ внерешеточный

Данный метод опробован также на ряде различных образцов SAPO-11, описанных в других разделах диссертационной работы, в том числе и ²⁹SAPO-B-650, исследованном методом ЯМР. Однако сопоставление результатов рассмотренных методов является нетривиальной задачей, поскольку образец ²⁹SAPO-B-650 содержит преимущественно кремний в окружении Si(OAl)₃(OSi) и Si(OAl)₂(OSi)₂. Координация Si(OAl)₃(OSi) может принадлежать «островкам» разного размера: 5Si и больше. В «островке» 5Si 75 % от количества кремния в координации Si(OAl)₃(OSi) образуется посредством механизма SM 2. Но при рассмотрении «островков» бóльшего размера через SM 2 может формироваться и координация Si(OAl)₂(OSi)₂ (для 8Si это 50 % от атомов кремния в данной координации). Определение доли координаций кремния, образованных через SM 2, «островков» бóльшего размера усложняется. Так, для сравнения данных методов требуется провести большой объем работы по моделированию «островков» различного размера в SAPO-11, поскольку только из экспериментальных данных ЯМР получить распределение «островков» по размеру не представляется возможным.

В **Главе 5** приводятся результаты лабораторных каталитических испытаний SAPO-11 в составе мезо-макропористого CoMoNi катализатора 3-ей стадии гидропереработки мазута (ГПМ) и пилотных испытаний SAPO-11,

полученного в результате масштабирования (SAPO-11-1M), в составе аналогичного катализатора 3-ей стадии процесса гидропереработки гудрона (ГПГ), а также всех рассмотренных в работе образцов SAPO-34 как катализаторов процесса МТО.

В результате проведения 3-ей стадии ГПМ при 390 °С, давлении водорода 120 атм, ОСПС 0,25 ч⁻¹, получен нефтепродукт, содержащий более 55 масс.% бензиновой и дизельной фракции при исходном содержании таковых 6,5 масс.%. Плотность продукта 3 снизилась на 35,3 кг/м³ по сравнению с изменением плотности, произошедшим на 2-й стадии (5,8 кг/м³) ГПМ (катализатор 2-й и 3-ей стадии отличались только наличием SAPO-11 в последнем). Содержание S снизилось на 91 %, что является максимальным значением конверсии по S среди всех стадий процесса. На Рисунке 7 представлены свойства всех нефтепродуктов и исходного сырья. Можно сделать вывод, что кислотная функция композитного носителя достаточна высока для проведения крекинга и, одновременно с этим, умеренная для предотвращения быстрого зауглероживания катализатора. Последнее было определено по данным низкотемпературной адсорбции азота (объем пор катализатора после процесса уменьшился с 0,19 до 0,12 см³/г). Кроме того, рентгенофазовый анализ показал, что SAPO-11 в составе катализатора сохраняет структуру после проведения процесса ГПМ в течение 56 часов.

Полученные результаты позволили перейти на гидропереработку более тяжелого нефтяного сырья – гудрона. Условия проведения процесса 3-й стадии ГПГ на пилотной установке (объем реактора – 1,5 л): температура процесса 390 °С, давление водорода 140 атм, ОСПС 0,25 ч⁻¹, разбавление SiC:катализатор = 3:1, общая длительность работы катализатора – до прекращения экспериментов в соответствии с планом работ – 1040 часов. Полученные результаты ГПГ подтверждают результаты, полученные в ГПМ на лабораторном уровне, даже с учетом более вязкого нефтяного сырья и технологических свойств пилотной установки (реактора пилотной установки соединены последовательно и H₂S, выделявшийся в результате

гидрообессеривания, переносился из каждого предыдущего реактора в следующий).

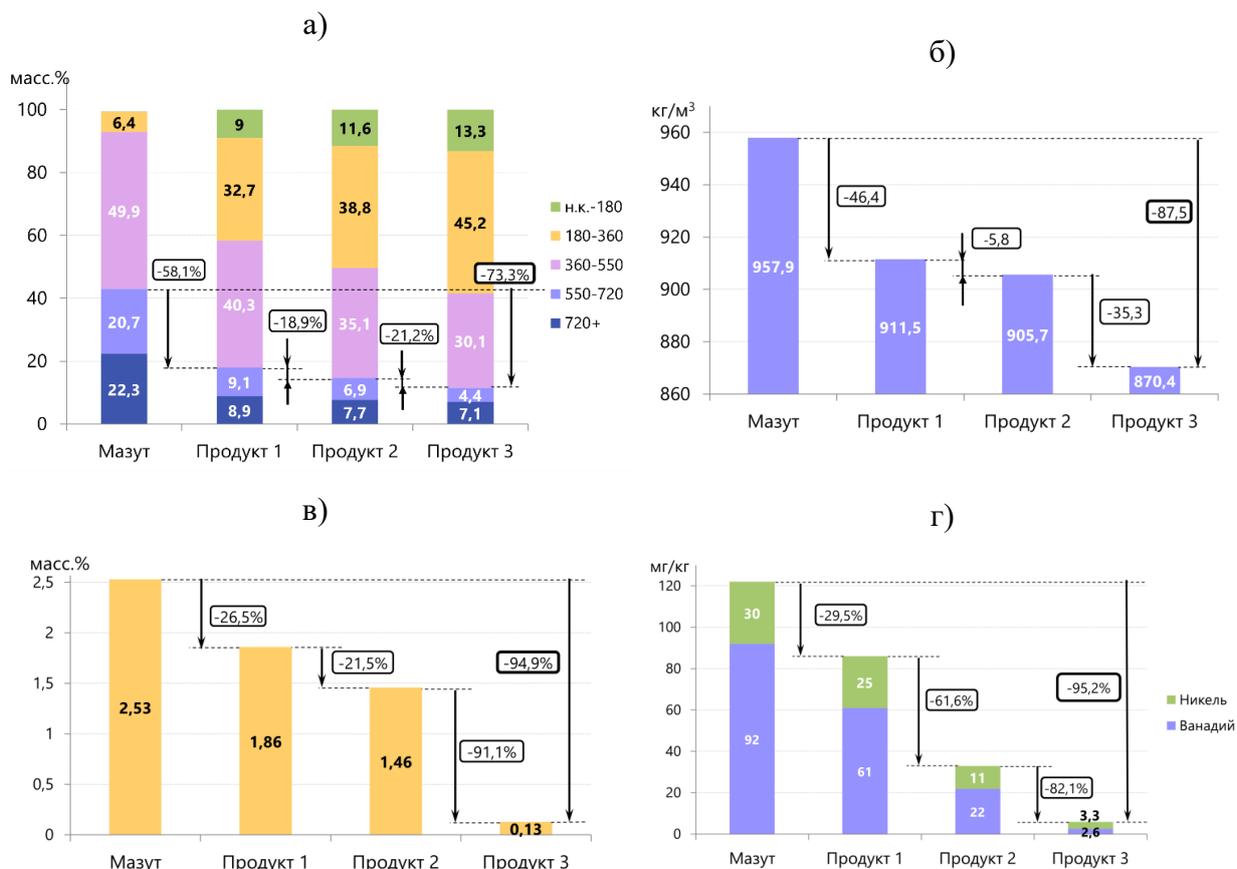


Рисунок 7 – (а) Фракционный состав, (б) плотность при 20 °С, в) содержание серы и (г) металлов (никель, ванадий) мазута и нефтепродуктов ГПМ.

Глубина удаления S оказалась достаточной для получения нефтепродукта, представляющего собой основу судового топлива, соответствующего требованиям MARPOL (общее удаление S на катализаторе CoMoNi/(Al₂O₃+SAPO-11) за весь гидропроцесс переработки гудрона составило более 91 %). Содержание фракций с температурой кипения 550 °С + уменьшилось с 77 до 30,9 масс.%, снижение вязкости произошло с 1946 до 9,3 сСт (100 °С), плотности – с 1030 до 931 кг/м³.

SAPO-34, описанные в Главе 3, использовались в качестве катализатора процесса МТО при 400 °С и 1 атм. Проведено сравнение каталитической активности 8 образцов SAPO-34-х и УЗ-SAPO-34-х, где х SiO₂/Al₂O₃= 0,2, 0,4, 0,6, 0,8. Выход олефинов C₂-C₃ намного выше на катализаторе УЗ-SAPO-34–0,2 (6,7 Г_{олефинов}/Г_{кат}) вследствие самой высокой селективности по олефинам

(95,1 %) и самой низкой скорости дезактивации. Катализатор SAPO-34-0,2 также показал лучшие характеристики среди образцов, не обработанных УЗ (выход олефинов $C_2-C_3 - 4,4 \Gamma_{\text{олефинов}}/\Gamma_{\text{кат}}$). Общий выход олефинов снижается в следующем ряду образцов: $УЗ-0,2 > 0,2 > УЗ-0,4 > 0,4 > УЗ-0,6 > УЗ-0,8 > 0,6 > 0,8$. Образцы, полученные при обработке реакционной смеси УЗ, демонстрируют лучшую стабильность и селективность по олефинам. Причиной этому может быть высокая кристалличность силикоалюмофосфатов (объем микропор больше в серии УЗ-SAPO-34-х).

Отдельно проведены каталитические испытания 3 образцов SAPO-34 серии SAPO-34-уТ, $у = 1, 2, 3$ в процессе МТО. Интегральный выход C_2-C_3 олефинов составил $4,1 \Gamma_{\text{олефинов}}/\Gamma_{\text{кат}}$, а для SAPO-34-1Т и SAPO-34-3Т – $1,8-1,9 \Gamma_{\text{олефинов}}/\Gamma_{\text{кат}}$. Показано, что среди полученных катализаторов образец, полученный с соотношением $у = \Gamma_{\text{ТЭАОН}}/\Gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$, обладает высокой каталитической активностью и стабильностью. Несмотря на значительные отличия в текстурных и кислотных свойствах, катализаторы, полученные с $\Gamma_{\text{ТЭАОН}}/\Gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ и $\Gamma_{\text{ТЭАОН}}/\Gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3$ имеют схожие значения селективности по олефинам и интегральному выходу олефинов C_2-C_3 , что может быть объяснено уравниванием низкой кислотности катализатора с $\Gamma_{\text{ТЭАОН}}/\Gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3$ его развитой пористой структурой.

ВЫВОДЫ

1. Определено, что гомогенизация реакционной смеси предшественников SAPO-11 состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1 \text{ ДПА} : 0,1 \text{ SiO}_2 : 50 \text{ H}_2\text{O}$ с помощью ультразвука (УЗ) позволяет сократить время гидротермальной обработки (ГТО) при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ с 24 часов до 1 часа для получения фазово чистого материала. Показано, что гомогенизация смеси предшественников SAPO-34 с исходным содержанием $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2-0,8$ УЗ обработкой позволяет получать высококристаллические образцы; в отсутствие УЗ обработки в тех же условиях образцы содержат примесь аморфного SiO_2 .

2. Показано, что в смеси с высоким содержанием этанола состава $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,7 \text{ ДПА} : 0,1 \text{ SiO}_2 : 10 \text{ H}_2\text{O} : 60 \text{ EtOH}$ фаза AEL формируется только при двухстадийном сольвотермальном синтезе: 1) 200°C в течение 5 ч, 2) 120°C в течение 96-160 ч. Полученный продукт обладает пониженной кислотностью по сравнению с продуктом кристаллизации аналогичного состава, полученным в водной среде. Указанный способ синтеза при 1) 200°C в течение 5 ч, 2) 120°C в течение 160 часов приводит к получению кристаллов SAPO-11 новой «шуроповидной» формы.

3. Выявлено, что в ряду образцов SAPO-34, синтезированных при $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,6 \text{ SiO}_2 : y \text{ ТЭАОН} : 76 \text{ H}_2\text{O}$, где $y = 1, 2, 3$, наибольшей каталитической активностью и стабильностью в процессе превращения метанола в олефины обладает образец, полученный при $y = 2$, вследствие наибольшей кислотности и объема мезопор.

4. Методом ^{29}Si MAS ЯМР выявлены различия в маршрутах формирования локального окружения Si в структуре SAPO-11, полученного из различных предшественников Al в процессе термической обработки: в структуре свежеприготовленного SAPO-11 с использованием $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ Si находится в виде $\text{Si}(\text{OAl})_4$ и силикатных «островков», состоящих из 5 атомов Si, а при использовании бемита – в виде $\text{Si}(\text{OAl})_4$ и силикатных «островков», состоящих из 5 и 8 атомов Si. Удаление темплата нагреванием на воздухе при 500°C приводит к миграции атомов Si из координации $\text{Si}(\text{OAl})_4$ с образованием дополнительных силикатных «островков», при этом миграция протекает интенсивнее в образцах SAPO-11, полученных из бемита. Термическая обработка при 900°C приводит к образованию вне решеточного SiO_2 в обоих случаях.

5. Разработан метод определения кремния, встроенного в структуру SAPO-11 посредством механизма SM 2. Теоретически и экспериментально показано, что в ряду образцов SAPO-11 с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0, 0,05, 0,1, 0,3$ значения констант Генри адсорбции H_2 увеличиваются при повышении

количества Si, внедренного по механизму SM 2, и не зависят от количества Si, внедренного по механизму SM 3.

6. Разработана воспроизводимая методика синтеза укрупненных партий (более 1 кг) SAPO-11 с содержанием Si ~1 вес.% и ~5 вес.%, позволяющая получать фазово-чистый SAPO-11. Мезо-макропористый алюмооксидный CoMoNi катализатор, содержащий SAPO-11, сохранял высокую активность в течение 1040 часов при 420 °С и давлении H₂ 120 атм в процессе гидрооблагораживания гудрона.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Tiuliukova I. A.** Screw-like morphology of silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) crystallized in ethanol medium / **Tiuliukova I. A.**, Rudina N. A., Lysikov A. I., Cherepanova S. V., Parkhomchuk E. V. // *Materials Letters* – 2018. – Т. 228 – С.61–64.

2. **Shamanaeva I. A.** Influence of the Precursor Preparation Procedure on the Physicochemical Properties of Silicoaluminophosphate SAPO-11 / **Shamanaeva I. A.**, Parkhomchuk E. V // *Petroleum Chemistry* – 2019. – Т. 59 – № 8 – С.854–859.

3. **Shamanaeva I. A.** Role of Texture and Acidity of SAPO-34 in Methanol to Olefins Conversion / **Shamanaeva I. A.**, Yu Z., Utemov A. V., Wu W., Sladkovskiy D. A., Parkhomchuk E. V. // *Petroleum Chemistry* – 2020. – Т. 60 – № 4 – С.471–478.

4. Grenev I. V. A novel adsorption-based method for revealing the Si distribution in SAPO molecular sieves: The case of SAPO-11 / Grenev I. V., Klimkin N. D., **Shamanaeva I. A.**, Shubin A. A., Chetyrin I. A., Gavrilov V. Y. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2021. – Т. 328 – С.111503.

5. **Shamanaeva I. A.** Variability of molecular sieve SAPO-11 crystals: acidity, texture, and morphology / **Shamanaeva I. A.**, Parkhomchuk E. V. // *Journal of Porous Materials* – 2022. – Т. 29 – № 2 – С.481–492.

6. Пархомчук Е. В. Технология многофункциональной гидропереработки нефтяных остатков (мазута и гудрона) на катализаторах с иерархической структурой пор / Пархомчук Е. В., Федотов К. В., Лысиков А. И., Полухин А. В.,

Воробьева Е. Е., **Шаманаева И. А.**, Санькова Н. Н., Шестакова Д. О., Чикунова Ю. О., Кузнецов С. Е., Клейменов А. В., Пармон В. Н. // Катализ в промышленности – 2021. – Т. 21 – № 5 – С.331–360.

(Parkhomchuk E. V. Technology for the Multifunctional Hydrothermal Treatment of Oil Residues (Mazut and Tar) on Catalysts with a Hierarchical Structure of Pores / Parkhomchuk E. V., Fedotov K. V., Lysikov A. I., Polukhin A. V., Vorob'eva E. E., **Shamanaeva I. A.**, San'kova N. N., Shestakova D. O., Chikunova Y. O., Kuznetsov S. E., Kleimenov A. V., Parmon V. N. // Catalysis in Industry – 2022. – Т. 14 – № 1 – С.86–114.)

7. **Shamanaeva I. A.** The Way to Enhance Sapo-34 Activity and Stability in Methanol-to-Olefin Conversion / **Shamanaeva I. A.**, Yu Z., Golodnova D. A., Sladkovskiy D. A., Babina K. A., Parkhomchuk E. V. // Journal of Porous Materials – 2022.

8. Патент РФ № 2733973. Несульфидированный катализатор, способ его приготовления и способ переработки тяжелого углеводородного сырья / Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Полухин А. В., **Шаманаева И. А.**, Санькова Н. Н., Воробьева Е. Е., Федотов К. В., Клейменов А. В.; АО «Газпромнефть – МНПЗ». – № RU2733973; заявл. 05.03.2020; опубл. 08.10.2020, Бюл. № 28, 2020109701. – 19 с.

ШАМАНАЕВА Ирина Алексеевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТОВ SAPO-11 И SAPO-34 КАК
КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И
ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ОЛЕФИНЫ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 16.02.2023. Заказ № . Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5