

Важнейшие результаты лаборатории АиК

Приоритетное направление научных исследований: Энергоэффективность и энергосбережение

Приоритеты и перспективы НТР Российской Федерации согласно Стратегии НТР РФ: переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, переход к новым материалам

1. Новый способ синтеза цеолитных катализаторов на основе парофазной кристаллизации

Разработан новый способ получения цеолитов методом парофазной кристаллизации. Предложенный метод обладает целым рядом существенных преимуществ по сравнению с классическими способами: позволяет снизить расход дорогостоящих структурообразующих агентов в 3-4 раза, повысить производительность автоклавов в 3-4 раза, требует меньшего времени кристаллизации, что позволяет сократить энергозатраты и увеличивает скорость производства цеолитов. Кроме того, данный способ получения цеолитов исключает образования отходов в виде жидких продуктов кристаллизации, что делает их производство более экологичным по сравнению с классическим гидротермальным методом кристаллизации. В зависимости от условий проведения синтеза метод позволяет получать высококристаллические фазово-чистые цеолиты с размером кристаллов от 100-200 нм до 1 мкм с различным структурным типом в широком интервале составов.

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики цеолитов со структурой MFI, полученных методом парофазной кристаллизации, с разным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и разным размером кристаллов, на рисунке 1 – дифрактограммы и снимки СЭМ для данных образцов.

Таблица 1 – Характеристики цеолитов со структурой MFI, полученных методом парофазной кристаллизации

Образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Фазовый состав	Размер кристаллов, нм	Характеристики пористой структуры			Кислотные свойства $a_0(\text{NH}_3)$, мкмоль/г
				$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	S , $\text{м}^2/\text{г}$	
MFI-50	46	MFI	400-1000	0,12	0,19	350	840
MFI-250	252	MFI	200-300	0,10	0,21	320	160

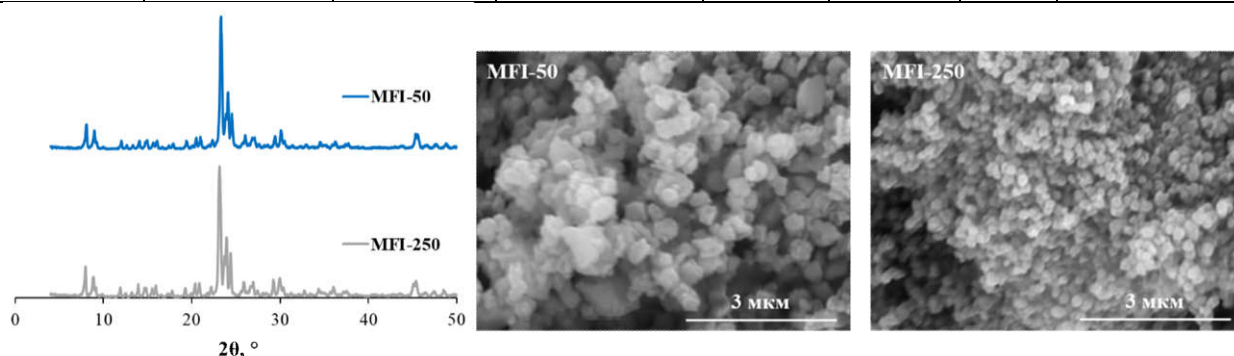


Рисунок 1 – Дифрактограммы и снимки СЭМ цеолитов со структурой MFI

Обычно цеолиты получают в виде порошков, которые гранулируют со связующим для промышленного использования в качестве катализаторов. Разработанный метод синтеза позволяет получать цеолиты как в виде порошка, так и в виде гранул без связующего. На рисунке 2 представлены снимки СЭМ поперечного раскола гранулы, полученной методом парофазной кристаллизации. Полученные гранулы содержат 80-95 % цеолита структурного типа MFI.

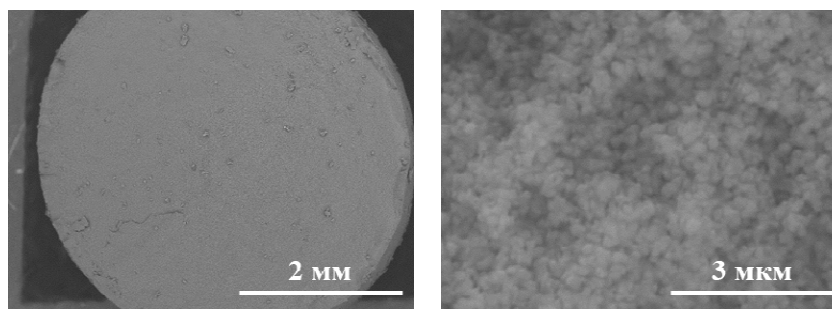
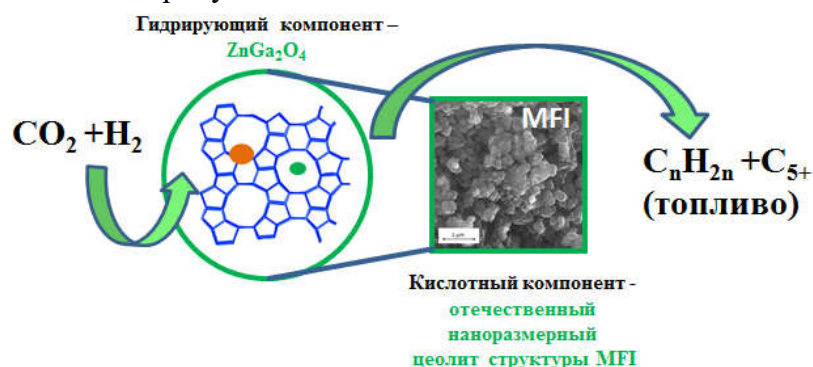


Рисунок 2 – Снимки СЭМ цеолитной гранулы без связующего

2. Катализатор гидрирования CO_2 в олефины и ароматические углеводороды

Получение олефинов и ароматических соединений путем каталитического гидрирования CO_2 является многообещающим способом использования возобновляемых углеродных ресурсов, который позволяет получить ценные продукты нефтехимии. Низшие олефины (этилен, пропилен, бутилен и 1,3-бутадиен) являются важными химическими соединениями, используемыми в качестве исходных веществ для многих нефтехимических продуктов (каучуков, синтетического текстиля, пластмасс, кумола, стирола, бутадиенового каучука и т.д.). В настоящее время крекинг углеводородов является основным источником промышленных поставок низших олефинов. Ароматические соединения, особенно БТК (смесь бензола, толуола и ксилолов), широко используются в качестве сырья для синтеза смолы, резины и волокна. Традиционные способы переработки нефти для синтеза ароматических соединений в основном основаны на риформинге нефти и крекинге нефти, что зависит от предложения и цен на рынке нефти. Напротив, превращение CO_2 в ароматические соединения является перспективным не нефтяным способом получения вышеуказанных высокоценных ароматических соединений. Последующее проведение процессов алкилирования, изомеризации или диспропорционирования позволяет получить из углекислого газа все ценные базовые продукты нефтехимии.

В нашей работе был разработан катализатор превращения углекислого газа в олефины и ароматические соединения на основе ZnGa_2O_4 и отечественного наноразмерного цеолита структуры MFI, обеспечивающий конверсию CO_2 16% и селективность по целевым продуктам 38%.



Для этого было изучено влияние состава катализаторов на общую конверсию CO_2 , селективность по углеводородам и селективность по побочному продукту CO . Показано, что встраивание атомов цинка и галлия в структуру шпинели позволяет улучшить каталитическую активность смешанного оксида и увеличить селективность по олефинам в 2 раза по сравнению с механической смесью ZnO и Ga_2O_3 .

При сравнении отечественного цеолита с отношением $\text{Si}/\text{Al}=125$ с коммерческим цеолитом производства «Zeolyst» с близким отношением $\text{Si}/\text{Al}=116$ замечено, что отечественный цеолит работает лучше: конверсия CO_2 увеличивается более чем в 1,5 раза, селективность по побочному продукту CO снижается на 10%, выход по углеводородам повышается в 3 раза. Этот факт можно объяснить разницей в кристалличности и размерах

кристаллов. Отечественный цеолит имеет наноразмерные кристаллы около 300 нм, в то время как импортный – около 2 мкм. Мелкие кристаллы цеолита обеспечивают лучшую диффузию реагентов и доступность кислотных центров.

Таким образом, разработанный катализатор гидрирования углекислого газа на основе $ZnGa_2O_4$ и наноразмерного отечественного цеолита перспективен в процессе превращения углекислого газа в углеводороды.

3. Промотированные Мо-оксидные системы в метатезисе низших олефинов

На основе фундаментальных исследований взаимосвязи структуры и свойств промотированных Мо-оксидных катализаторов были разработаны каталитические системы нового поколения, значительно превышающие по активности традиционные MoO_3/Al_2O_3 в метатезисе низших олефинов (Рис. 1). Разработанные каталитические системы могут быть внедрены в промышленность. В частности, в качестве катализаторов метатезиса на установке ПАО "Нижнекамскнефтехим".

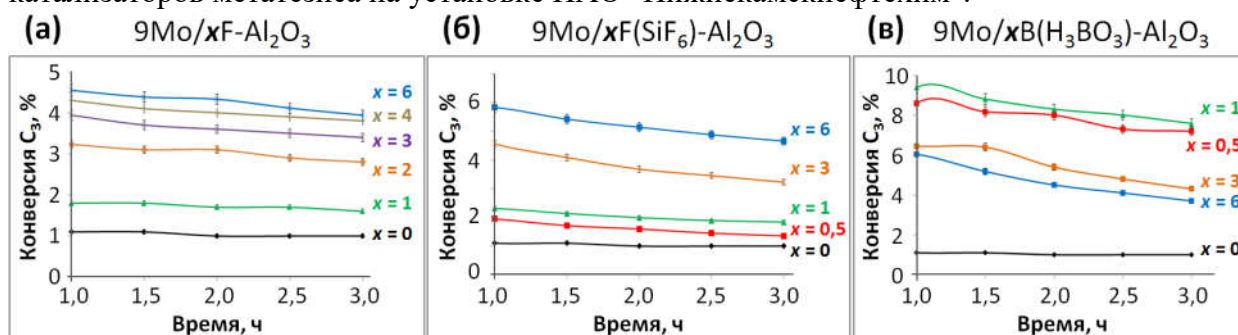


Рисунок 1. Результаты каталитических экспериментов для серии образцов:

а) $9Mo/xF-Al_2O_3$; б) $9Mo/xF(SiF_6)-Al_2O_3$; в) $9Mo/xB(H_3BO_3)-Al_2O_3$.

В рамках исследования было впервые установлено, что увеличение конверсии в реакции метатезиса пропилена коррелирует с ростом концентрации сильных кислотных центров Брэнстеда на поверхности катализаторов (Рис. 2).

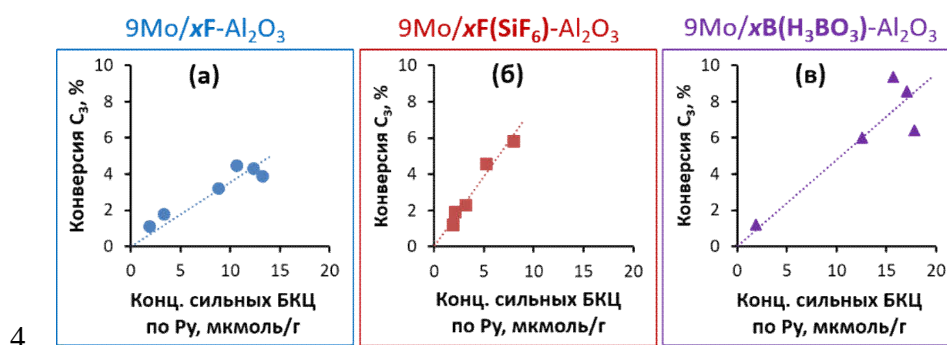


Рисунок 2. Взаимосвязь между конверсией пропилена для серий катализаторов

$9Mo/xF-Al_2O_3$, $9Mo/xF(SiF_6)-Al_2O_3$, $9Mo/xB(H_3BO_3)-Al_2O_3$ и концентрацией сильных БКЦ (а, б, в), определённых по ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Кроме того, был разработан подход для селективного отравления кислотных центров Брэнстеда. С помощью данной методики впервые доказано, что формирование активных центров на поверхности катализатора происходит при взаимодействии пропилена с брэнстедовскими, но не льюисовскими кислотными центрами (Рис. 3).

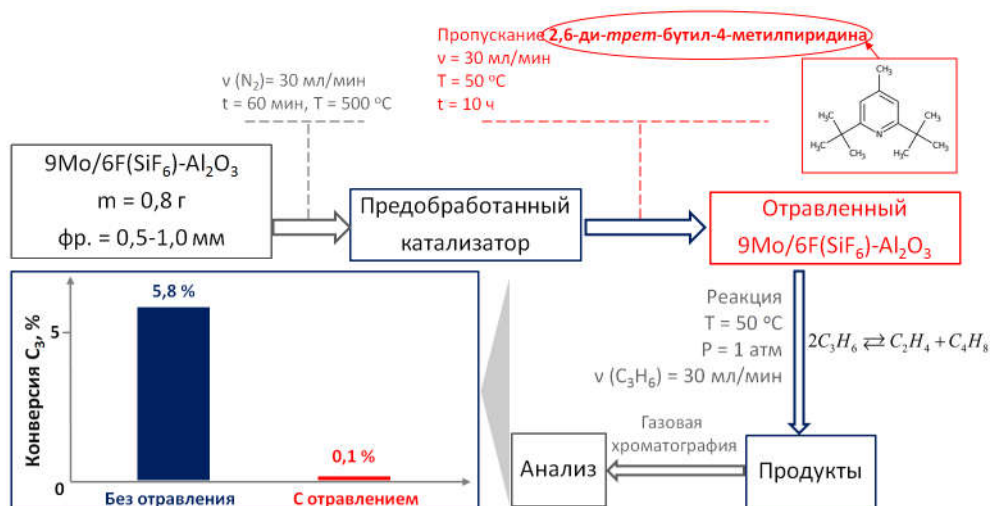


Рисунок 3. Методология проведения экспериментов по избирательному блокированию кислотных центров Брэнстеда на поверхности катализаторов.