

**Грант РФФИ № 23-73-00005 «Новые подходы к изучению дезактивации
молекулярно-ситовых катализаторов процессов нефтегазохимии»,
2023-2026 гг**

АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2023 г.

Проект направлен на разработку методов детального анализа продуктов уплотнения, образующихся на молекулярно-ситовых катализаторах и установление факторов, ответственных за дезактивацию катализаторов в ряде нефтехимических процессов. По результатам проекта вырабатываются пути повышения стабильности работы молекулярно-ситовых катализаторов, что должно способствовать их более активному внедрению в нефтехимическую промышленность.

В рамках первого года выполнения проекта разработаны методы синтеза и получены высокоэффективные катализаторы, различающиеся между собой такими физико-химическими характеристиками, как размер кристаллов, концентрация и тип кислотных центров, а также локализация атомов кремния и алюминия, которые используются в важнейших процессах нефтехимического синтеза, и для которых образование продуктов уплотнения является основной причиной дезактивации катализаторов:

- ✓ цеолиты MFI и силикоалюмофосфаты SAPO-34 (для конверсии метанола в углеводороды);
- ✓ цеолиты MFI и MEL (для олигомеризации олефинов);
- ✓ цеолиты MFI, BEA и Cs-FAU (для алкилирования ароматических соединений).

Варьирование свойств было достигнуто применением широкого набора синтетических методик, ранее разработанных научным коллективом, а именно: использование разных типов темплатов, синтез из концентрированных систем, варьирование типа зародышей или рентгеноаморфных затравок, применение межцеолитных превращений и т.д.

Физико-химические свойства свежих катализаторов были изучены методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии молекул-зондов, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака, сканирующей электронной микроскопии, а также рентгенофлюоресцентного анализа.

Для каждого молекулярно-ситового катализатора выделены ключевые свойства, варьируемые в ходе исследований и отобраны серии образцов для каталитических испытаний.

Также в рамках работы с партнером проекта (объектом инфраструктуры ЦКП ИФХЭ РАН) на начальном этапе разработан универсальный метод анализа продуктов уплотнения, подходящий к различным типам исследуемых процессов и предоставляющий в полном виде информацию о количестве и природе продуктов уплотнения. Основой этого метода были масс-спектрометрические исследования, которые позволяют в явном виде выяснить состав продуктов уплотнения и их природу. В рамках разработки метода был проварьирован способ переноса продуктов уплотнения из цеолита в пробу для анализа методом ГХ-МС, а также подобран оптимальный растворитель для продуктов уплотнения. Разработанный метод анализа на основе ГХ-МС будет дополнен другими методами анализа для получения всесторонней информации о количестве, составе и локализации продуктов уплотнения на основе спектральных (ИК, КР, УФ и ЯМР ВМУ спектроскопия), рентгеновских и масс-спектрометрических (ГХ-МС, МС, МАЛДИ) методов анализа. Этот универсальный комплекс методов позволит определять количество, состав, локализацию и динамику накопления продуктов уплотнения.

Публикации по проекту в 2023 г.

1. Artamonova V.A., Popov A.G., Ivanova, I.I. Physicochemical Properties and Catalytic Performance of MEL Zeolites Synthesized by Steam-Assisted Conversion. *Pet. Chem.* 63, 699–707 (2023). <https://doi.org/10.1134/s0965544123050067>
2. Д.В. Брутер, В.С. Павлов Синтетические и постсинтетические методы регулирования доли парных центров в цеолите MFI. Материалы X Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, Russia, 29-31 мая 2023, тезисы, с 117 (2023 г.)

АННОТАЦИЯ

выполнения проекта за 2024 г.

В рамках второго года выполнения проекта разработаны оптимальные условия дезактивации образцов для реакций алкилирования толуола метанолом на цеолите MFI, реакции алкилирования бензола пропиленом на цеолите BEA, реакции N-алкилирования анилина метанолом на цеолите Cs-FAU и реакции конверсии метанола в углеводороды на силикоалюмофосфате SAPO-34, цеолитах BEA и MFI. Для реакции конверсии метанола в углеводороды также исследованы оптимальные условия дезактивации в зависимости от типа реактора, в том числе реактор с неподвижным слоем катализатора, реактор с псевдоожиженным слоем катализатора и сларри реактор. Получены серии образцов катализаторов, частично дезактивированных в конверсии метанола в углеводороды, в процессе алкилирования бензола пропиленом, а также в реакциях алкилирования бензола пропиленом и алкилирования анилина метанолом.

Также в рамках работы с партнером проекта (объектом инфраструктуры ЦКП ИФХЭ РАН) был разработана методика анализа продуктов уплотнения с применением термогравиметрии, спектроскопических и масс-спектрометрических методов исследования и устранены основные противоречия в результатах, получаемых разными методами анализа. Разработанный метод анализа на основе ГХ-МС дополнен другими методами анализа для получения всесторонней информации о количестве, составе и локализации продуктов уплотнения на основе спектральных, рентгеновских и масс-спектрометрических методов анализа, которые позволяют определять количество, состав, локализацию и динамику накопления продуктов уплотнения. Данная методика в дальнейшем будет применена для анализа продуктов уплотнения на полученных образцах частично дезактивированных молекулярно-ситовых катализаторов переработки углеводородов.

Публикации по проекту в 2024 г.

1. A. Contini, M. Jendrlin, A. Al-Ani, V. Zholobenko, Structural and Acidic Properties of Ion-Exchanged Mazzite // *Petroleum Chemistry*. 2024. V. 64. P. 235-244 doi.org/10.1134/S0965544123110099
2. V.S. Pavlov, D.V. Bruter, V.L. Zholobenko, I.I. Ivanova. Effects of the Physicochemical Properties of Zeolite Catalysts on Their Deactivation in Methanol-to-Hydrocarbons Conversion (A Review) // *Petroleum Chemistry*. 2024. V. .64. P. 210-234 doi.org/10.1134/S0965544123110087
3. A. Contini, M. Jendrlin, V. Zholobenko, A new type of acidic OH-groups in the LTL zeolite // *Crystals*. 2024. V.14. № 8. .P. 745 doi.org/10.3390/cryst14080745