

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)  
Химический факультет  
Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП  
канд. хим. наук, доцент  
 В. В. Шелковников  
« 13 » 06 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zn-  
СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА**

по основной образовательной программе подготовки специалистов

04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Смолякова Ольга Сергеевна

Зав. каф. ВМС и НХ

д. х. н., профессор


 А. В. Восмери́ков

« \_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Руководитель

канд. хим. наук,

ст. науч. сотр. ИХН СО РАН

 Л. Н. Восмери́кова  
Консультант

канд. хим. наук, ст. преп.

 А. С. Аки́мов

Автор работы

Студент группы №08415

 О. С. Смоля́кова

Томск–2019

## Реферат

Целью настоящей работы являлось исследование влияния структурообразующей добавки на физико-химические и каталитические свойства Zn-содержащего цеолита в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции.

Объектом исследования являлся синтезированный высококремнеземный цеолит семейства пентасил с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равным 40, модифицированный цинком.

Исследования свойств катализатора проводили с помощью современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, программированной термодесорбции, газовой хроматографии, дифференциально-термического анализа, электронной микроскопии.

Изучено влияние природы структурообразующей добавки, а также ее отсутствие на физико-химические свойства синтезированных цеолитов и активность Zn-содержащих катализаторов, приготовленных на их основе, в процессе превращения пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды. Проведено определение стабильности каталитического действия полученных цеолитов, установлена природа и определено количество продуктов уплотнения, образующихся на поверхности катализатора в процессе ароматизации пропан-бутановой фракции.

Полученные данные представляют интерес для специалистов в области синтеза высококремнеземных цеолитов и катализа на цеолитных катализаторах.

Ключевые слова: пропан-бутановая фракция, цинкалюмосиликат, темплат, конверсия, ароматические углеводороды, продукты уплотнения.

Работа изложена на 67 страницах, содержит 14 рисунков, 6 таблиц, 59 источников литературы.

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава I. Обзор литературы по теме исследований	9
1.1 Общие сведения о цеолитах	9
1.2 Синтез высококремнеземных цеолитов	13
1.3 Кислотные свойства высококремнеземного цеолита и катализаторов на его основе	14
1.4 Механизм превращения низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах	18
1.5 Современные технологии получения химических продуктов из низкомолекулярных парафинов	23
1.5.1 Цеоформинг	23
1.5.2 Циклар	26
1.5.3 Альфа-процесс	26
1.5.4 M2-форминг	27
Глава II Экспериментальная часть	29
2.1 Характеристика объекта исследования	29
2.2 Синтез высококремнеземного цеолита типа пентасила	29
2.3 Физико-химические методы исследования свойств высококремнеземных цеолитов	31
2.4 Исследование кислотных свойств ВКЦ методом термопрограммированной десорбции аммиака	32
2.5 Исследование каталитических свойств синтезированных цеолитов	34
Техника безопасности	41
Глава III. Обсуждение результатов	44
ВЫВОДЫ	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	61

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



В.В. Шелковников

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимова А. С. Изучение кислотных и каталитических свойств цеолитов типа ZSM-5 в процессе конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в низшие алкены : дис. ... хим. наук / А. С. Трофимова. – Томск, 2005. – 177 с.
2. Проблема попутного газа [Электронный ресурс] // Зеленая экономика. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2018. – URL: <https://wwf.ru/what-we-do/green-economy/the-problem-of-associated-gas/> (дата обращения 24.11.2018).
3. Бушуев. Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев. – Иваново : Изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та, 2011. – 104 с.
4. Light alkane aromatization over modified Zn-ZSM-5 catalysts: characterization of the catalysts by hydrogen/deuterium isotope exchange / K. Frey [etc.] // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2011. – V. 104. – P. 303-309.
5. Zaikovskii V.I. Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type / V.I. Zaikovskii, L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2018. – V. 92 (4). – P. 689-695.
6. Propane Aromatization on Zn-Modified Zeolite BEA Studied by Solid-State NMR in Situ / A.A. Gabrienko [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 2010. – V. 114. – P. 12681-12688.
7. Gianetto G. Transformation of LPG into aromatic hydrocarbons and hydrogen over zeolite catalysts. / G. Gianetto, R. Mongue, R. Galiasso // Catalysis Review – Science & Engineering. – 1994. – V. 36(2). – P. 274-304.
8. Нефедов Б.К. Производство высококремнеземных цеолитов и катализаторов на их основе / Б.К. Нефедов. – Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 3. – С. 2-7.

9. Нефедов Б.К. Способы получения высококремнеземных цеолитов / Б. К. Нефедов, Т. В. Алексеева, Л. Д. Коновальчиков // ХТТМ. – 1983. – № 7. – С. 42-45.
10. Лимова Т.В. Закономерности и особенности синтеза молекулярных сит пентасиловой структуры / Т. В. Лимова. – Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 2. – С. 10-13.
11. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов: Пер. С англ. – М. : Мир, 1985. – 420 с.
12. Пат. 3,702,886 США, МКИ C10G 11/00. Кристаллический цеолит ZSM-5 и способ его приготовления / Р.Д. Аргауэр, Г.Р. Ландольт. – № 630,993 ; заяв. 04.14.1967 ; опубл. 11.14.1972.
13. Hay D. G. Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR [Text] : научное издание / D. G. Hay, H. Jaeger, G. W. West // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89, N 7. – P. 1070-1072.
14. Grau-Crespo R. A free energy minimisation study of the monoclinic–orthorhombic transition in MFI zeolite / R. Grau-Crespo, E. Acuaay, A. R. Ruiz-Salvador // Chemical Communications. – 2002. – № 21. – P. 2544-2545.
15. ZSM-5 [Электронный ресурс] // Википедия : свободная энцикл. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2018. – URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/ZSM-5> (дата обращения 08.11.2018).
16. Kokotailo G. T. Meier W. M. Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11 / G. T. Kokotailo, P. Chu, S. L. Lawton, W. M. Meier // Nature. – 1978. – V. 275. – P. 119-120.
17. Cejka J. Studies in Surface Science and Catalysis / J. Cejka, H. van Bekkum (Eds.) // Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects. – 2005. – V. 157. – 380 p.
18. Кадик А. А. Вода в магматических расплавах / А. А. Кадик, Е. Б. Лебедев, Н. И. Хитаров. – М. : Наука, 1971. – 265 с.

19. Catalytic activity and selectivity in the conversion of methanol to light olefin / I. Balkrishnan [etc.] // *J. Mol. Catal.* – 1982. – V. 17. – № 2-3. – P. 261-270.
20. Mumpton F. A. *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use* / F. A. Mumpton, W. C. Ormsby // Pergamon Press, – 1978. – 113 p.
21. Левченко Д. А. Кислотные свойства цеолитных катализаторов типа MFI в ароматизации легких алканов / Д. А. Левченко, А. С. Локтев, А. Г. Дедов // Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – Секция 4. – М., 8-10 февраля 2016. – 48 с.
22. Angell C. L. *Molecular Sieves II* / C. L. Angell, W. H. Flank // *American Chemical Society Symposium.* – 1977. – № 40. – 194 p.
23. Влияние природы структурообразующего компонента на свойства цеолитов ZSM-5 / С. А. Скорникова [и др.] // *Вестник ИрГТУ.* – 2011. – № 6. – С. 107-112.
24. *Molecular Sieves* / A. Culfaz [etc.] // *American Chemical Society Advances in Chemistry Series.* – 1973. – № 121. – 140 p.
25. Barrer R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves* / R. M. Barrer // Academic Press. – 1978. – Ch. 2. – P. 78, 82.
26. Ющенко В. В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным программированной термодесорбции / В. В. Ющенко. – *Кинетика и катализ.* – 1982. – Т.23. – №3. – С. 677-680.
27. Чаданай Н. М. Исследование кислотных свойств цеолитов методом программированной термодесорбции / Н. М. Чаданай, Б. В. Романовский // *Кинетика и катализ.* – 1982. – Т. 23. – №3. – С. 677-680.
28. Влияние термообработки на кислотность и каталитические свойства пентасилсодержащих катализаторов / Н. Н. Григорьева [и др.] // *Журнал прикладной химии.* – 2002. – Т. 75. – Вып. 11. – С. 1847-1850.
29. Получение и свойства альтернативных топлив – экологически чистых продуктов переработки углеводородного сырья : [учеб.-метод. пособие

- для вузов по специальностям «Нефтехимия» и «Охрана окружающей среды»] / Л. П. Госсен [и др.] . – Томск : Изд-во Том. ун-та, 2004. – 54 с.
30. Rollemann L. D. Inorganic Compounds with Unusual Properties / L. D. Rollemann // American Chemical Society Advances in Chemistry Series. – 1979. – № 173. – 387 p.
  31. Изменение кислотности декатионированных и Zn-содержащих пентасилов в условиях высокотемпературных обработок / Х. М. Миначев [и др.] // Докл. Ан. СССР. – 1991. – Т.317. – № 2. – С. 378-381.
  32. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М. : Мир, 1976. – 768 с.
  33. Серых А. И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов : дис. ... хим. наук / А. И. Серых. – М., 2014. – 347 с.
  34. Формирование активных центров ароматизации низкомолекулярных парафинов в Zn-пентасилах, полученных по реакции в твердой фазе / Х. М. Миначев [и др.] // Докл. РАН. – 1993. – Т. 333. – №1. – С. 45-47.
  35. Дергачев А. А. Превращения низкомолекулярных углеводородов и алкилбензолов состава C<sub>8</sub> на высококремнеземных цеолитах различной структуры : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. А. Дергачев. – М., 1995. – 59 с.
  36. Природа активных центров Zn-содержащих цеолитных катализаторов ароматизации низкомолекулярных алканов / Х. М. Миначев [и др.] // Докл. Ан. СССР. –1988. – Т. 300. – № 1. – С. 155–158.
  37. Пуцма М. П. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / М. П. Пуцма, под ред. Дж. Рабо. – М. : Мир, 1981. – 296 с.
  38. Jacobs P. W. M. Chemistry of the Solid State / P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins // Butterworth, London. – 1955. – Ch. 7. – 184 p.
  39. Ароматизация пропана и пропилена на кристаллических галлосиликатах. Связь между каталитической активностью и



- кислотностью / А. А. Дергачев [и др.] // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, № 6. – С. 774-781.
40. Тимощенко Л. В. Органическая химия : [учебное пособие] : в 2 ч. / Л. В. Тимощенко, Т. А. Сарычева. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – Ч. 1. – 168 с.
41. Материалы VI нефтехимического симпозиума социалистических стран / Х. М. Миначев [и др.]. – Козубник, 1988. – Т.1. – 88 с.
42. Терней А. Современная органическая химия : в 2 т. : перевод с англ. / Е. И. Карпеской, Л. М. Орловой ; под ред. Н. Н. Суворова. – М. : Мир, 1981. – Т. 1. – 678 с.
43. Степанов В. Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтелированных автомобильных бензинов / В. Г. Степанов, К. Г. Ионе // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 1. – С. 8-12.
44. Nagamori Y. Converting light hydrocarbons containing olefins to aromatics (Alfa Process) / Y. Nagamori, M. Kawase // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 21. – P. 439-445.
45. Chen N. Y. M2 Forming – A Process for Aromatization of Light Hydrocarbons / N. Y. Chen, T. Y. Yan // American Chemical Society / – 1986. – № 25. –P. 151-155.
46. Юдина Л. Использовать возможности цеоформинга : [Электронный ресурс] // Наука в Сибири. 2002. № 4-5. Электрон. версия печат. публ. URL: <http://www.nsc.ru/HBC/hbc.phtml?10+200+1> (дата обращения: 19.03.2019).
47. Оловенников П. Технология «Цеоформинг». Предложения по высокоэффективному производству сортных моторных топлив из прямогонных фракций нефти и газового конденсата / П. Оловенников. М. – 2015. – 17 с.
48. Малотоннажные блочные каталитические установки (МБКУ) производства высокооктановых бензинов процессом «Цеоформинг» [Электронный ресурс] // НИЦ «Цеосит». – Электрон. дан. –

- Новосибирск, 2019. – URL: <http://www.berezkagas.com/press-center/library/industry-publications/Ceiforming.ppt> (дата обращения 19.03.2019).
49. БИМТ – одностадийная технология производства моторных топлив и сжиженного газа [Электронный ресурс] // Институт катализа им. Г. К. Борескова : Федеральный Исследовательский центр. – Электрон. дан. – Новосибирск, 2019. – URL: [http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION\\_ID=1469](http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1469) (дата обращения 19.03.2019).
50. Пат 2144056 Российская Федерация, МПК C10G 59/00. Способ получения компонентов моторных топлив (биформинг-1) / А. С. Белый, В. К. Дуплякин, С. П. Кильдяшев, Д. И. Кирьянов, В. А. Лихолобов, М. Д. Смоликов; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. – заявлено 01.06.1999 ; опубл. 10.01.2000. – 12 с.
51. Опыт института проблем переработки углеводов СО РАН в совершенствовании и создании процессов нефтепереработки и нефтехимии / В. А. Лихоболов [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 2. – С. 9-13.
52. Белый А. С. Развитие российской нефтепереработки и нефтехимии [Электронный ресурс] / А. С. Белый, В. Ю. Трегубенко // Сервис РРТ онлайн : сайт для показа и хранения презентаций. – Электрон. дан. – Омск, 2017. – URL: <https://ppt-online.org/242485> (дата обращения 23.01.2019).
53. Пармон В. Н. Перспективы использования новых химических технологий и катализаторов в России [Электронный ресурс] / В. Н. Пармон, В. И. Симагина, Л. П. Милова // Журн. Инновации. – 2003. – № 4. – Электрон. версия печат. Публ. – URL: <http://innov.etu.ru/innov/archive.nsf/779e63082286adbbc325672f003bdcf2/194c4f1bee744f7643256d7a00382c26?OpenDocument> (дата обращения 12.02.2019).

54. Дорогочинский А. З. Ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах / А. З. Дорогочинский, А. Л. Проскурин // ЦНИИТЭ Нефтехим. – 1989. – № 4. – С. 10–12.
55. Петров А. А. Органическая химия : [учебник для вузов] / А. А. Петров ; под ред. М. Д. Стадничука. – 10-е изд., перераб. и доп. СПб. : «Иван Федоров», 2002. – 624 с.
56. Инструкция по охране труда при работе в химической лаборатории ИОТ-003-10 [Электронный ресурс] // Библиотека специализированной литературы. – Электрон. дан. – [Б. м.], 2019. – URL: <http://www.spec-kniga.ru/ohrana-truda/instrukcija-po-ohrane-truda-pri-rabote-v-himicheskoi-laboratorii.html> (дата обращения 21.04.2019).
57. Усачев В. В. Переработка газа и газового конденсата в химическую продукцию / В. В. Усачев, А. М. Цыбулевский, В. И. Мурин // – М., 1992. – 56 с.
58. Миначев Х. М. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах / Х. М. Миначев, В. В. Харламов. – М. : Наука, 1990. – 149 с.
59. Бремер Г. Введение в гетерогенный катализ / Г. Бремер, К.-П. Вендландт. – М. : Наука. – 1981. – 90 с.

### Выберите коллекции

- Все
- Рефераты
- Авторефераты
- Иностраные конференции
- PubMed
- Википедия
- Российские конференции
- Иностраные журналы
- PubMed
- Российские журналы
- Энциклопедии
- Англоязычная википедия

Анализировать

[Проверить по расширенному списку коллекций системы Рунтекст](#)

Обработан файл:  
Диплом. Смолякова О.С...doc.

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - **96.84%**

Процент условно корректных заимствований - **0.0%**

Процент некорректных заимствований - **3.16%**

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 35 с.

