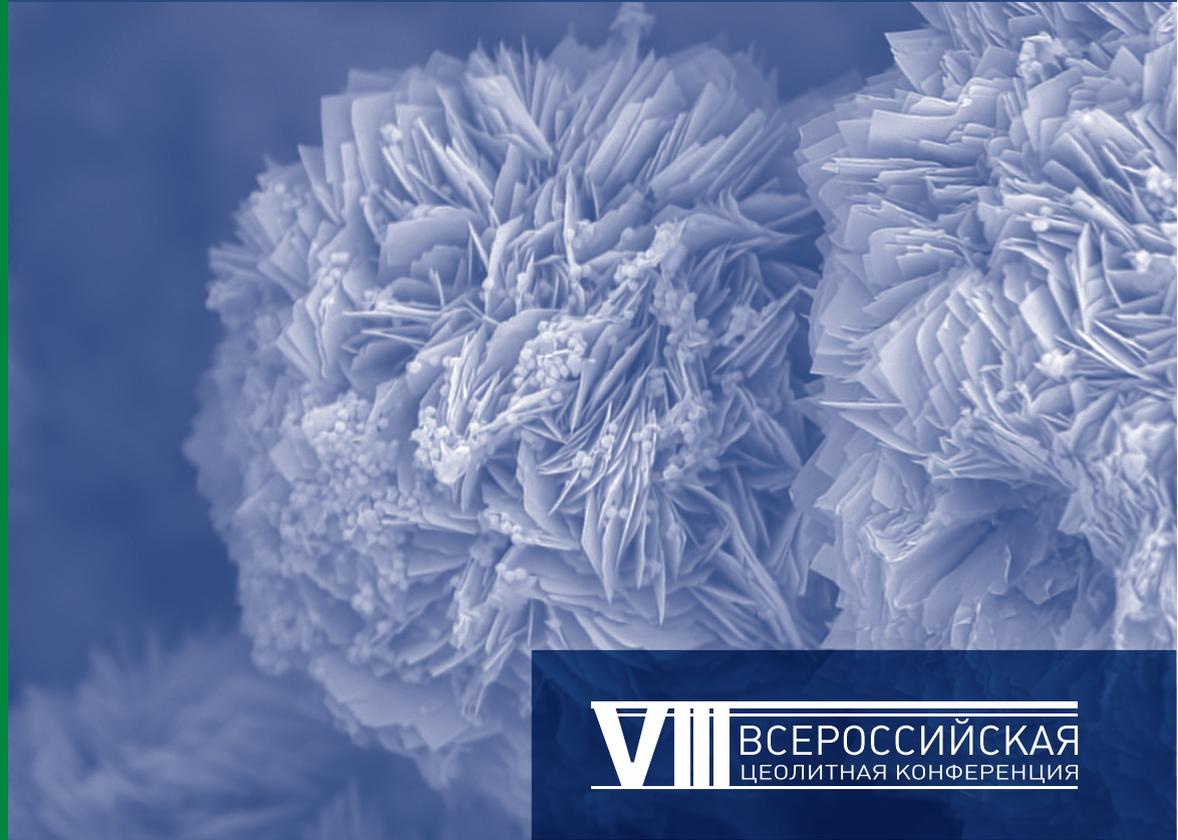




# 8-ая ВСЕРОССИЙСКАЯ ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ЦЕОЛИТЫ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

8-ая ВСЕРОССИЙСКАЯ ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ



**VIII** ВСЕРОССИЙСКАЯ  
ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Уфа, 18-20 июня 2018 г.

## Памяти профессора Сергея Петровича Жданова



**20.05.1939 – 26.06.1996**

Сергей Петрович Жданов (1912–2004) - доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, крупный ученый-химик, основными направлениями деятельности которого являлись исследования в области химии стекла и цеолитов. Автор более 200 научных публикаций и 9-ти изобретений, лауреат премии им. И.В. Гребенщикова 1994 года, награжден орденом «Знак Почета».

## Организаторы конференции



Отделение химии и наук о материалах  
Российской академии наук



Институт нефтехимии и катализа – обособленное  
структурное подразделение УФИЦ РАН



Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова



Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В. Топчиева РАН



Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН



Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН



Некоммерческое партнерство «Национальное цеолитное  
объединение»

## Партнер конференции



ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ  
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ПРОГРАММ  
Группа РОСНАНО

## Спонсоры конференции

**Золотой  
спонсор**



**Серебряный  
спонсор**



Салаватский  
Катализаторный  
Завод



**Бронзовый  
спонсор**



## **Организационный комитет**

### **Сопредседатели:**

**Бухтияров В.И.**, акад. РАН, ИК СО РАН  
**Джемилев У.М.**, член-корр. РАН,  
ИНК УФИЦ РАН  
**Лунин В.В.** акад. РАН, МГУ

**Колесниченко Н.В.**, к.х.н., ИНХС РАН  
**Павлов М.Л.**, д.х.н., ОАО  
«Салаватнефтеоргсинтез»  
**Родионова Л.И.**, к.х.н., МГУ  
**Смирнов А.В.**, к.х.н., МГУ  
**Степанов А.Г.**, д.х.н., ИК СО РАН  
**Травкина О.С.**, к.х.н., ИНК УФИЦ РАН  
**Турова О.В.**, к.х.н., ИОХ РАН  
**Яшник С.А.**, к.х.н., ИК СО РАН

## **Программный комитет**

### **Сопредседатели:**

**Егоров М.П.**, акад. РАН, ИОХ РАН  
**Пармон В.Н.**, акад. РАН, ИК СО РАН  
**Хаджиев С.Н.**, акад. РАН, ИНХС РАН

**Ечевский Г.В.**, д.х.н., ИК СО РАН  
**Герзелиев И.М.**, к.х.н., ИНХС РАН  
**Князева Е.Е.**, к.х.н., МГУ  
**Коннов С.В.**, к.х.н., ИНХС РАН  
**Кустов Л.М.**, д.х.н., проф., ИОХ РАН  
**Кутепов Б.И.**, д.х.н., проф., ИНК  
УФИЦ РАН  
**Пархомчук Е.В.**, к.х.н., ИК СО РАН  
**Пономарева О.А.**, к.х.н., МГУ  
**Романовский Б.В.**, д.х.н., проф., МГУ  
**Харитонов А.С.**, д.х.н., ИК СО РАН

## **Креативный комитет**

### **Сопредседатели:**

**Григорьева Н.Г.**, д.х.н., ИНК УФИЦ РАН  
**Иванова И.И.**, д.х.н., МГУ  
**Стахеев А.Ю.**, д.х.н., ИОХ РАН

**Бодрый А.Б.**, Директор ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»  
**Дудкин В.В.**, Коммерческий директор ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»  
**Калюжный С.В.**, д.х.н., Директор департамента научно-технической экспертизы ГК «РОСНАНОТЕХ»  
**Капустин В.М.**, д.х.н., проф., Ген. директор ОАО «ВНИПИ-нефть»  
**Караванов А.Н.**, Нач. Отдела производства катализаторов, ПАО "НК "Роснефть"  
**Клейменов А.В.**, д.т.н. Начальник управления управления научно-технического развития дирекции нефтепереработки ПАО «Газпром нефть»  
**Медведев Д.А.**, Ген. директор ООО «Салаватский катализаторный завод»  
**Резниченко И.Д.**, к.т.н., руководитель направления Департамента Развития нефтепереработки и нефтехимии Дирекции нефтепереработки ПАО «Газпром нефть»  
**Филимонов С.В.**, Ген. Директор ЗАО "Нижегородские сорбенты"

# ПРОГРАММА

17 июня		18 июня
	8.00 - 9.00	Завтрак
	9.00 - 9.20	<b>Открытие конференции</b>
	9.20 - 10.10	<b>ПЛ-1 Голубева О.Ю.</b>
	10.10 - 10.40	<b>КЛ-1 J.Kaerger</b>
	10.40 - 11.00	Перерыв
	11.00 - 11.30	<b>КЛ-2</b> Степанов А.Г.
	11.00 - 11.30	<b>КЛ-3</b> Коц П.А.
	11.30 - 11.50	<b>Секция Ф</b> УД Ф01-Ф05
	11.50 - 12.10	
	12.10 - 12.30	
	12.30 - 12.50	
	12.50 - 13.10	
	13.10 - 14.30	Обеденный перерыв
	14.30 - 15.20	<b>ПЛ-2 Максимов А.Л.</b>
	15.20 - 15.40	<b>Секция Хаджиев</b> УД К01, К02, М06, М07
	15.40 - 16.00	
	16.00 - 16.20	
	16.20 - 16.40	
	16.20 - 16.40	<b>Секция К</b> УД К03-К06
	16.40 - 17.00	Перерыв
<b>Заезд</b> <b>Регистрация</b> <b>Фуршет</b>	17.00 - 17.30	Короткие устные сообщения
	17.30 - 19.30	Стендовые доклады
Ужин	19.30 - 20.30	Ужин
	20.30-22.30	Вечер памяти академика С.Н. Хаджиева

- ПЛ** – пленарные лекции
- КЛ** – ключевые лекции
- УД** – устные доклады
- КУД** – короткие устные доклады
- ПС** – промышленная секция
- КС** – круглый стол
- СД** – стендовые доклады

# КОНФЕРЕНЦИИ

	19 июня			20 июня	
8.00 - 9.00	Завтрак		8.00 - 9.00	Завтрак	
9.00 - 9.50	ПЛ-3 Нестеренко Н.С.		9.00 - 9.50	ПЛ-4 Исаева В.И.	
9.50 - 10.20	КЛ-4 М. Dusselier	КЛ-5 Ечевский Г.В.	9.50 - 10.40	ПЛ-5 Пирютко Л.В.	
10.20 - 10.40	Перерыв				
10.40 - 11.10	КЛ-6 Григорьева Н.Г.	КЛ-7 Капустин В.М.	10.40 - 11.10	Перерыв	
11.10 - 11.30	Секция М УД М08-М11	Секция К УД К07-К10	11.00 - 11.30	КЛ-8 Рыбаков А.А.	КЛ-9 Колягин Ю.Г.
11.30 - 11.50			Секция К	Секция М	
11.50 - 12.10			УД К10-К012	УД М12-М13	
12.10 - 12.30					
12.30 - 13.30	Открытое заседание НЦО		12.10 - 13.10	Заккрытие конференции	
13.30 - 14.30	Обеденный перерыв		13.10 - 14.30	Обеденный перерыв	
14.30 - 15.30	Секция "Опыт промышленной эксплуатации цеолитных катализаторов"		14.30 - 15.30	Отъезд	
15.30 - 17.30	Круглый стол "Почему мы покупаем импортные цеолиты?"				
17.30 - 17.50	Перерыв				
19.30 - 20.30	Ужин				
20.00 - 23.00	Банкет				

**Секция К** – Каталитические процессы на основе цеолитов и мезопористых материалов.

**Секция Ф** – Физико-химические методы исследования, характеристика, исследование механизма, теория и моделирование.

**Секция М** – Новые цеолитные и мезопористые материалы. Синтез, модифицирование.

**Секция А** – Адсорбция, диффузия, ионный обмен, концентрирование, разделение.

# Оглавление

<b><u>Пленарные доклады</u></b>		<b>стр</b>
<b>ПЛ-01</b>	<b>Голубева О.Ю.</b> О научном наследии С.П. Жданова	<b>18</b>
<b>ПЛ-02</b>	<b>Максимов А.Л.</b> Цеолитсодержащие дисперсные и наноразмерные каталитические системы для превращения углеродсодержащего сырья	<b>20</b>
<b>ПЛ-03</b>	<b>Нестеренко Н.С.</b> Промышленное применение цеолитов: успехи и перспективы	<b>22</b>
<b>ПЛ-04</b>	<b>Исаева В.И.</b> Синтез и применение гибридных материалов на основе металл-органических каркасов (MOF)	<b>24</b>
<b>ПЛ-05</b>	<b>Пирютко Л.В.</b> Одномерные цеолиты: свойства и перспективные катализаторы на их основе	<b>26</b>
 <b><u>Ключевые доклады</u></b>		<b>стр</b>
<b>КЛ-01</b>	<b>Jörg Kärger</b> Diffusion in zeolites: paradigm shift by Zhdanov zeolites	<b>30</b>
<b>КЛ-02</b>	<b>Степанов А.Г.,</b> Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Токтарев А.В. Активация метана на цинк-модифицированных цеолитах. Влияние молекулярного кислорода и состояния цинка	<b>32</b>
<b>КЛ-03</b>	<b>Коц П.А.,</b> Иванова И.И. Механизмы формирования и каталитического действия льюисовских кислотных центров металлзамещенных цеолитов	<b>34</b>
<b>КЛ-04</b>	<b>M. Dusselier</b> Small-pore aluminosilicate zeolites: synthesis, al-distribution and catalysis	<b>36</b>
<b>КЛ-05</b>	<b>Ечевский Г.В.,</b> Вэйсинь Ци, Чуньмей Ду, Токтарев А.В., Коденев Е.Г. Точки бифуркации в технологиях получения низкозастывающих дизельных топлив и базовых масел	<b>38</b>

<b>КЛ-06</b>	<b>Григорьева Н.Г.,</b> Гатаулин А.Р., Бикбаева В.Р., Костылева С.А., Филиппова Н.А., Просочкина Т.Р., Кутепов Б.И. Новые возможности цеолитов и мезопористых материалов в синтезе N-гетероциклических соединений	<b>40</b>
<b>КЛ-07</b>	<b>Капустин В.М.,</b> Чернышева Е.А. Цеолиты в катализаторах и процессах гидрокрекинга	<b>41</b>
<b>КЛ-08</b>	<b>Рыбаков А.А.,</b> Брюханов И.А., Ларин А.В., Трубников Д.Н., Жидомиров Г.М. Теоретическое моделирование схемы Саегузы синтеза диметилкарбоната на биядерных кластерах меди в цеолитах CuNaX	<b>43</b>
<b>КЛ-09</b>	<b>Колягин Ю.Г.,</b> Иванова И.И. Спектроскопия ЯМР in situ в исследовании гидротермального синтеза цеолитов	<b>45</b>
<b><u>Устные доклады</u></b>		<b>стр</b>
<b>Секция Ф: Физико-химические методы исследования, характеристика, исследование механизма, теория и моделирование.</b>		
<b>УД-Ф01</b>	<b>Данилова И.Г.,</b> Дик П.П., Казаков М.О., Габриенко А.А., Паукштис Е.А., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Климов О.В., Носков А.С. Влияние кислотности H-REY на гидрокрекинг вакуумного газойля на многослойных пакетах NiMo катализаторов	<b>48</b>
<b>УД-Ф02</b>	<b>Прокофьев В.Ю.,</b> Гордина Н.Е. Использование изоконверсионных методов анализа неизотермической кинетики твердофазных реакций в процессе синтеза цеолитов	<b>50</b>
<b>УД-Ф03</b>	<b>Габриенко А.А.,</b> Арзуманов С.С., Данилова И.Г., Степанов А.Г. Метод ЯМР и ИК спектроскопии для определения абсолютных концентраций бренstedовских кислотных центров цеолитов	<b>52</b>
<b>УД-Ф04</b>	<b>Колоколов Д.И.,</b> Художитков А.Э., Степанов А.Г. Структурная подвижность в пористых металл-органических каркасах как ключевой фактор определяющий эффективность разделения углеводородов	<b>54</b>

<b>УД-Ф05</b>	<b>Артюшевский Н.А.,</b> Коложвари Б.А., Дрожжин В.Р., Федосов Д.А. Электрохимическая активация металлических носителей для синтеза цеолитных покрытий	<b>56</b>
<b>Секция М: Новые цеолитные и мезопористые материалы. Синтез, модифицирование.</b>		
<b>УД-М01</b>	<b>Сашкина К.А.,</b> Аюпов А.Б., Лысиков А.И., Рудина Н.А., Пархомчук Е.В. Цеолиты: пути управления текстурой	<b>58</b>
<b>УД-М02</b>	<b>Кутихина Е.А.,</b> Черных Я.Ю., Верещагина Т.А. Гидротермальный синтез анальцима и композита ZrO <sub>2</sub> -анальцим на основе ценосфер летучих зол	<b>60</b>
<b>УД-М03</b>	<b>Лебедева О.Е.,</b> Рыльцова И.Г. Слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита, содержащие катионы металлов переменной валентности	<b>62</b>
<b>УД-М04</b>	<b>Аглиуллин М.Р.,</b> Хайруллина З.Р., Файзуллин А.В., Петров А.И., Бадретдинова А.А., Кутепов Б.И. Зависимость фазовой чистоты и степени кристалличности алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов со структурой AEL от свойств исходных гелей	<b>64</b>
<b>УД-М05</b>	<b>Чуньмей Ду, Токтарев А.В.,</b> Аксёнов Д.Г., Коденев Е.Г., Ечевский Г.В. Исследование процесса кристаллизации силикоалюмофосфатов SAPO-11 и продуктов его синтеза	<b>66</b>
<b>УД-М06</b>	<b>Герзелиев И.М., Остроумова В.А.,</b> Басханова М.Н. Интенсификация ионного обмена цеолита типа FAU при синтезе активного и селективного катализатора алкилирования изобутана бутиленами	<b>68</b>
<b>УД-М07</b>	<b>Бок Т.О.,</b> Андриако Е.П., Колягин Ю.Г., Князева Е.Е., Иванова И.И. Влияние механизма синтеза на свойства цеолита Бета	<b>70</b>
<b>УД-М08</b>	<b>Травкина О.С.,</b> Куватова Р.З., Докшин И.Ю., Кутепов Б.И. Гранулированные мордениты высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Синтез и свойства	<b>72</b>

<b>УД-М09</b>	<b>Тюлюкова И.А.</b> , Рудина Н.А., Пархомчук Е.В. Получение кристаллов цеолитоподобного материала SAPO-11 с новой морфологией и текстурой	<b>74</b>
<b>УД-М10</b>	Бокарев Д.А., <b>Мытарева А.И.</b> , Баева Г.Н., Стахеев А.Ю., Веннестрём П.Н.Р, Янссенс Т.В.У. Новый безотходный метод синтеза высокоактивных Cu цеолитов	<b>76</b>
<b>УД-М11</b>	Доронин В.П., Сорокина Т.П., <b>Потапенко О.В.</b> , Гуляева Т.И., Талзи В.П., Дроздов В.А. Формирование свойств ультрастабильного цеолита типа Y при обработке лимонной и винной кислотами	<b>78</b>
<b>УД-М12</b>	Воробкало В.А., Попов А.Г., <b>Князева Е.Е.</b> , Иванова И.И. Направленное регулирование физико-химических и каталитических свойств цеолита MEL в ходе двухстадийного синтеза	<b>80</b>
<b>УД-М13</b>	<b>Павлова И.Н.</b> , Гариева Г.Ф, Кутепов Б.И. Влияние природы обменного катиона на адсорбцию молекул H <sub>2</sub> O, n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> и CO <sub>2</sub> цеолитом LSX	<b>82</b>
<b>Секция К: Каталитические процессы на основе цеолитов и мезопористых материалов.</b>		
<b>УД-К01</b>	<b>Коннов С.В.</b> , Павлов В.С., Коц П.А., Иванова И.И. Особенности механизма дезактивации SAPO-34 в процессе превращения метанола в низшие олефины в сларри реакторе	<b>84</b>
<b>УД-К02</b>	<b>Матиева З.М.</b> , Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Особенности модифицирования цинком цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в углеводороды	<b>86</b>
<b>УД-К03</b>	Локтев А.С., <b>Караваяев А.А.</b> , Дедов А.Г. Микро-мезопористый композит ZnCrMFI/MCM-41 - новый катализатор получения п-ксилола конверсией изобутанола	<b>88</b>
<b>УД-К04</b>	<b>Потапенко О.В.</b> , Худяков М.С., Плехова К.С., Алтынкович Е.О., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Моно- и полицеолитные катализаторы крекинга углеводородов бензиновой фракции	<b>90</b>

<b>УД-К05</b>	<b>Восмерикова Л.Н.,</b> Барбашин Я.Е., Восмериков А.А. Исследование влияния способа и условий предварительной обработки галлоалюмосиликата на его физико-химические и каталитические свойства в превращении пропана	<b>92</b>
<b>УД-К06</b>	<b>Яшник С.А.,</b> Исмагилов З.Р. Особенности каталитического действия Cu-ZSM-5 в СКВ NO-NH <sub>3</sub>	<b>94</b>
<b>УД-К07</b>	<b>Бубеннов С.В.,</b> Серебренников Д.В., Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Мезопористые алюмосиликаты - высокоэффективные катализаторы олигомеризации непредельных соединений	<b>96</b>
<b>УД-К08</b>	<b>Дик П.П.,</b> Голубев И.С., Казаков М.О., Данилова И.Г., Надеина К.А., Перейма В.Ю., Будуква С.В., Климов О.В., Просвирин И.П., Бок Т.О., Добрякова И.В., Князева Е.Е., Иванова И.И., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на катализаторах NiMo/Цеолит-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : влияние кислотных свойств цеолитов	<b>98</b>
<b>УД-К09</b>	<b>Липин П.В.,</b> Потапенко О.В. Гуляева Т.И., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Влияние модифицирования цеолитов типа у и ZSM-5 фосфором для повышения выхода олефинов C <sub>3</sub> и C <sub>4</sub> при крекинге сырья нефтяного и растительного происхождения	<b>100</b>
<b>УД-К10</b>	<b>Ефимов А.В.,</b> Попов А.Г., Иванова И.И. Олигомеризация лёгких алкенов на гибридных катализаторах, содержащих цеолит структуры MFI и силикалит-1	<b>102</b>
<b>УД-К11</b>	<b>Бобкова Т.В.,</b> Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. Превращение n-ундекана и кумола в присутствии гетероциклических соединений азота и серы на катализаторах крекинга с различным содержанием редкоземельных элементов	<b>104</b>
<b>УД-К12</b>	<b>Никифоров А.И.,</b> Тябликов И.А., Попов А.Г., Иванова И.И. Исследование влияния текстурных характеристик мезопористого силиката SBA-15 как носителя на каталитическую активность MoS <sub>2</sub> в процессе гидрообессеривания тиофена	<b>106</b>

<b><u>Короткие устные доклады</u></b>		<b>стр</b>
<b>КУД-01</b>	<b>Яковенко Р.Е.,</b> Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б. Использование цеолитов в синтезе низкозастывающего дизельного топлива из СО И Н <sub>2</sub>	<b>110</b>
<b>КУД-02</b>	<b>Яшина О.В.,</b> Ежова Н.Н., Сташенко А.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Формирование наноразмерных частиц катализаторов на основе цеолитов типа MFI методом ультразвуковой обработки в дисперсных средах	<b>112</b>
<b>КУД-03</b>	<b>Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю.,</b> Константинова Е.М., Войнова В.В., Борисова Т.Н. Влияние ультразвуковой обработки на синтез гранулированных без связующих низкомодульных цеолитов	<b>114</b>
<b>КУД-04</b>	<b>Милютин В.В.,</b> Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Селективные неорганические сорбенты для извлечения радионуклидов цезия и стронция из водных растворов	<b>116</b>
<b>КУД-05</b>	<b>Гатаулин А.Р.,</b> Костылева С.А., Хазипова А.Н., Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б. И. Синтез 2-этил-3-метил-хинолина на кристаллических и аморфных алюмосиликатах	<b>117</b>
<b><u>Промышленная секция</u></b>		<b>стр</b>
<b>ПС-1</b>	<b>Лутченко А.С.,</b> Потапенко О.В., Доронин В.П., Гурьевских С.Ю. Современная пилотная установка по испытанию микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга	<b>120</b>
<b>ПС-2</b>	<b>Усманов И.Ф.,</b> Бодрый А.Б., <b>Гариева Г.Ф.</b> Разработки ишимбайского специализированного химического завода катализаторов в области производства добавок к катализаторам каталитического крекинга	<b>122</b>
<b>ПС-3</b>	<b>Попов А.Г., Федосов Д.А.,</b> Ефимов А.В., Князева Е.Е., Иванова И.И., Кузнецов С.Е., Клейменов А.В., Мирошкина В.Д. Разработка катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции	<b>124</b>
<b>ПС-4</b>	<b>Зотов Р.А.</b> Организация производства микросферических катализаторов крекинга ООО «СкатЗ»	<b>126</b>

<b><u>Стендовые доклады</u></b>	<b>стр</b>
<b>Секция А: Адсорбция, диффузия, ионный обмен, концентрирование, разделение.</b>	
<b>СД-А01</b> Федосов Д.А., Атякшева Л.Ф. <b>Добрякова И.В.</b> , Иванова М.В., Иванова И.И. Адсорбция галактоцереброзида на силикалите-1	<b>130</b>
<b>СД-А02</b> Атякшева Л.Ф., Тарасевич Б.Н., <b>Федосов Д.А.</b> , Иванова И.И. Адсорбция белков на силикалите-1	<b>132</b>
<b>СД-А03</b> <b>Карасева М.Д.</b> , Тишин А.А., Гуркин В.Н., Курчатов И.М., Лагунцов Н.И. Гибридная система осушки компримированных газов	<b>134</b>
<b>СД-А04</b> <b>Карасева М.Д.</b> , Тишин А.А., Гуркин В.Н., Курчатов И.М., Лагунцов Н.И. Гибридный мембранно-адсорбционный генератор кислорода	<b>136</b>
<b>СД-А05</b> Иванова Е.Н., <b>Алехина М.Б.</b> , Дудолодов А.О., Губайдуллина Г.Ф. Высококремнистые цеолиты типов Y и ZSM-5, модифицированные наночастицами переходных металлов, для разделения газовой смеси аргон-кислород	<b>138</b>
<b>Секция К: Каталитические процессы на основе цеолитов и мезопористых материалов.</b>	
<b>СД-К01</b> <b>Каримова А.Р.</b> , Хамзин Ю.А., Гаеtkулова Г.К., Денисенко К.В., Салимова М.Р. Регенерация гетерогенных катализаторов в сверхкритических условиях	<b>140</b>
<b>СД-К02</b> Каримова А.Р., <b>Мурзабекова А.</b> , Шерстобитова А.К., Тарасенко И.М. Получение изо-алканов синтезом Фишера – Тропша на модифицированных пиллар-глинах	<b>141</b>
<b>СД-К03</b> <b>Хамзин Ю.А.</b> , Гаеtkулова Г.К., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р. Цеолитсодержащие катализаторы в процессе алкилирование изобутана бутиленами	<b>143</b>
<b>СД-К04</b> <b>Восмериков А.В.</b> , Величкина Л.М., Барбашин Я.Е. Совместная переработка пропан-бутановой фракции и гептана на модифицированных цеолитах	<b>145</b>

<b>СД-К05</b>	Степанов А.А., Коробицына Л.Л., <b>Восмериков А.В.</b> Влияние рения на активность и стабильность Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана	<b>147</b>
<b>СД-К06</b>	<b>Костылева С.А.</b> , Гатаулин А.Р., Хазипова А.Н., Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Синтез N-[(1E)-(4-бромфенил)метилен]анилина на кристаллических и аморфных алюмосиликатах	<b>149</b>
<b>СД-К07</b>	<b>Бикбаева В.Р.</b> , Хасанова А.Н., Костылева С.А., Григорьева Н. Г., Просочкина Т.Р., Кутепов Б. И. Синтез 2-алкил(арил)-1n-бензимидазолов в присутствии цеолитных катализаторов	<b>150</b>
<b>СД-К08</b>	Чистов Д.Л., <b>Пономарева О.А.</b> , Коц П.А., Иванова И.И. Синтез изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах	<b>151</b>
<b>СД-К09</b>	<b>Павлов М.Л.</b> , Эрштейн А.С., Шавалеев Д.А., Басимова Р.А. Разработка катализатора и процесса жидкофазного алкилирования бензола этан-этиленовой фракцией пиролиза углеводородов	<b>153</b>
<b>СД-К10</b>	<b>Хасанова А.Н.</b> , Бикбаева В.Р., Костылева С.А., Григорьева Н.Г., Просочкина Т.Р., Кутепов Б.И. Цеолитные катализаторы в синтезе 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1n-1,5-бензодиазепина	<b>155</b>
<b>СД-К11</b>	<b>Серебренников Д.В.</b> , Бубеннов С.В., Хазипова А.Н., Бадикова А.Д., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Олигомеризация амиленов на цеолитных катализаторах различного структурного типа	<b>157</b>
<b>СД-К12</b>	<b>Лазарева С.В.</b> , Пирютко Л.В., Чернявский В.С., Харитонов А.С. Влияние топологии и химического состава цеолитов МТТ и MFI на каталитические свойства в реакции изомеризации окиси этилена в ацетальдегид	<b>159</b>
<b>СД-К13</b>	Таран О.П., <b>Яшник С.А.</b> , Болтенков В.В., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Cu-ZSM-5 катализаторы селективного окисления метана	<b>161</b>
<b>СД-К14</b>	<b>Жмылев В.П.</b> , Остроумова В.А., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н. О стабильности цеолитных катализаторов алкилирования и трансалкилирования бензола	<b>163</b>

<b>СД-К15</b>	<b>Дмитриев К.И.</b> , Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Добавки на основе гидротальцитов к цеолитсодержащему катализатору крекинга для снижения CO и NO <sub>x</sub> в газах регенерации	<b>165</b>
<b>СД-К16</b>	Пономарев А.Б., <b>Смирнов А.В.</b> , Шостаковский М.В. Дегидрирование пропана на Pt-содержащих цеолитных катализаторах, модифицированных Cu И Zn	<b>167</b>
<b>СД-К17</b>	<b>Джалилова С.Н.</b> Превращение пропан-бутановой фракции в жидкие углеводороды на цеолитных катализаторах модифицированных оксидом цинка	<b>169</b>
<b>СД-К18</b>	<b>Павлов В.С.</b> , Коннов С.В, Иванова И.И. Гидрокрекинг n-гексадекана в сларри реакторе на модифицированных платиной цеолитах типа FAU	<b>171</b>
<b>СД-К19</b>	<b>Иванушкин Г. Г.</b> , Смирнов А. В., Пономарев А.Б., Иванова И.И. Модифицирование кислотных свойств подложки катализаторов дегидрирования пропана Pt-Sn/Beta	<b>173</b>
<b>СД-К20</b>	<b>Туркин А.А.</b> , Смирнов А.В., Попов А.Г., Иванова И.И. Низкотемпературная конверсия метана в метанол на системе медь-морденит	<b>175</b>
<b>СД-К21</b>	Пономарева О.А., <b>Шапошник П.А.</b> , Касьянов И.А., Добрякова И.В., Коннов С.В., Иванова И.И. Получение и каталитические свойства CsNaFAU(Y) с высоким содержанием цезия	<b>177</b>
<b>СД-К22</b>	<b>Корнаухова Н.А.</b> , Закарина Н.А., Жумадуллаев Д.А. Влияние способов введения титана на изомеризующую активность Ni- катализаторов на основе таганского монтмориллонита	<b>179</b>
<b>СД-К23</b>	Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., <b>Маякова Ю.Ю.</b> Реакции адамантил- и диамантилбромидов с диметилкарбонатом в присутствии цеолитных катализаторов	<b>181</b>
<b>СД-К24</b>	<b>Кирсанов В.Ю.</b> , Яныбин В.М., Рахимова Е.Б., Ибрагимов А.Г. Синтез бис-адамантилзамещенных полиазаполициклов с участием цеолита HY-BC в качестве катализатора	<b>183</b>

<b>СД-К25</b>	Муниров Т.А., <b>Амангельдиев Д. М.</b> , Мунирова А.А. Исследование влияния предварительной подачи ВСГ на состав продуктов, полученных при проведении ароматизации сырья риформинга на цеолитном катализаторе	<b>185</b>
<b>СД-К26</b>	Дементьев К.И., Бабкин Ю.А., <b>Паланкоев Т.А.</b> , Хаджиев С.Н. Особенности коксообразования при деполимеризации полистирола в углеводородной среде на различных цеолитных катализаторах	<b>187</b>
<b>СД-К27</b>	<b>Байбуртли А.В.</b> , Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез простых эфиров норборнена и сложных эфиров масляной кислоты в присутствии цеолитных катализаторов	<b>189</b>
<b>СД-К28</b>	Локтев А.С., <b>Мухин И.Е.</b> , Караваев А.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана на основе цеолитов MFI	<b>191</b>
<b>СД-К29</b>	<b>Афокин М.И.</b> , Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А. Цеолиты ZSM-5 в прямом синтезе диметилового эфира	<b>192</b>
<b>СД-К30</b>	<b>Кипнис М.А.</b> , Белостоцкий И.А., Волнина Э. А., Маршев И.И. Определение оптимальных условий предварительной обработки цеолитных катализаторов синтеза олефинов	<b>193</b>
<b>СД-К31</b>	<b>Обухова Т.К.</b> , Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Бондаренко Г.Н. Влияние ультразвуковой обработки магний-содержащего цеолитного катализатора на его кислотные и каталитические свойства	<b>195</b>
<b>СД-К32</b>	Никольшин П.А., Красильникова Л.А., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., <b>Битиев Г.В.</b> , Ишутенко Д.И. Гидроизомеризация продуктов деоксигенации непищевых растительных масел на цеолитсодержащих катализаторах	<b>197</b>
<b>Секция М: Новые цеолитные и мезопористые материалы. Синтез, модифицирование.</b>		
<b>СД-М01</b>	Сушкевич В.Л., <b>Коц П.А.</b> , Якимов А.В., Колягин Ю.Г., Иванова И.И. Природа, сила и концентрация кислотных центров брэнстеда в оловосодержащих цеолитах BEA	<b>199</b>
<b>СД-М02</b>	<b>Шкуропатов А.В.</b> , Князева Е.Е., Добрякова И.В., Колягин Ю.Г., Пономарева О.А., Иванова И.И. Влияние условий получения на свойства	<b>201</b>

рекристаллизованного цеолита MWW

**СД-М03** **Виноградов Н.А.**, Касьянов И.А., Иванова И.И., Кукин В.Н., Волков Р.Л., Боргардт Н.И. **203**  
Механизм формирования внутрикристаллической системы мезопор в ходе рекристаллизации

**СД-М04** Аглиуллин М.Р., **Хайруллина З.Р.**, Файзуллин А.В., Петров А.И., Бадретдинова А.А. **205**  
Влияние природы источника алюминия на кинетику кристаллизации алюмофосфата  $AlPO_4-11$

**СД-М05** **Никифоров А.И.**, Тябликов И.А., Иванова И.И., Князева Е.Е., Пономарёва О.А. **207**  
Влияние параметров синтеза морденита на его структуру и свойства

**Секция Ф: Физико-химические методы исследования, характеристика, исследование механизма, теория и моделирование.**

**СД-Ф01** Брюханов И.А., **Рыбаков А.А.**, Ларин А.В., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П. **209**  
Влияние гидратации на упругие свойства алюмосиликатных форм цеолитов

**СД-Ф02** **Засухин Д.С.**, Якимов А.В., Колягин Ю.Г., Иванова И.И. **211**  
Влияние затравки на кристаллизацию цеолита со структурным типом FAU(Y) по данным спектроскопии ЯМР твёрдого тела

**СД-Ф03** Дабижа О.Н., **Патеюк Т.П.** **213**  
Исследование разупорядочения структуры механокомпозигов «ионная соль-клиноптилолит»

# Пленарные доклады

## О НАУЧНОМ НАСЛЕДИИ С.П. ЖДАНОВА

Голубева О.Ю.

*ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.*

*Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

E-mail: olga\_isc@mail.ru

Фундаментальные исследования заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Сергея Петровича Жданова (1912-2004 гг.) в области физической химии цеолитов, без которых сегодня нельзя уже представить нефтепереработку, катализ, процессы адсорбции, и развитые им научно-практические подходы по созданию силикатных пористых стекол с регулируемыми параметрами структуры признаны во всем мире.

Жизнь С.П. Жданова и его путь в науке можно условно разделить на два этапа. Первый – с 1946 по 1951 гг, это работа в Государственном оптическом институте в лаборатории под руководством академика И.В. Гребенщикова и проведение исследований структуры пористых стекол сорбционными методами. Полученные С.П. Ждановым в тот период результаты имели огромное значение не только для понимания свойств и строения пористых стекол, но и позволили решить целый ряд задач в области сорбции, а также расширить представления о структуре стекла. Полученные С.П. Ждановым результаты исследования пористых стекол легли в основу его кандидатской и докторской диссертаций.

После защиты докторской диссертации (1960 г.) С.П. Жданов работал в Институте химии силикатов РАН и сосредоточился на исследовании цеолитов. Поскольку эти работы представляли огромное практическое значение, под руководством С.П. Жданова была организована специальная группа синтеза и исследования цеолитов (молекулярных сит), которая в 1962 г. была преобразована в лабораторию силикатных сорбентов. В результате, за период с 1962 по 2004 г. С.П. Ждановым с сотрудниками был получен огромный массив новых данных по синтезу и кристаллизации цеолитов, заложивший основу всех последующих работ по направленному синтезу цеолитов заданных структур.

С.П. Жданов предложил новый метод представления результатов кристаллизации цеолитов в четырехкомпонентной системе.

В 1965 г. С.П. Ждановым были опубликованы результаты исследования условий образования коллоидно-химической структуры щелочных силикаалюмогелей, используемых для синтеза цеолитов. Было показано, что природа продуктов кристаллизации может изменяться в результате изменений состава интермицеллярной жидкости без изменения скелета силикаалюмогеля. Эта работа заложила основу для формулировки основных положений теории механизма кристаллизации цеолитов.

На 2-й Международной цеолитной конференции в 1971 г. С.П. Жданов представил метод определения линейной скорости роста кристаллов цеолитов. Эта работа имела

## ПЛ-1

решающее значение для дальнейшего направления кристаллизации цеолитов. Несколько лет спустя, в 1978 г. С.П. Ждановым было представлено первое количественное описание экспериментальной сигмоидальной кривой кристаллизации. С.П. Жданов первым предложил гипотезу ускорения кристаллизации и уменьшения размеров кристаллов цеолитов в ходе протекания процессов старения реакционных гелей, в результате нуклеации и увеличения числа центров кристаллизации во время старения.

С.П. Жданов внес значительный вклад не только в развитие представлений о кристаллизации цеолитов, но и в различные другие области неорганической и физической химии. К числу значительных можно отнести его работы, посвященные применению дальней ИК-спектроскопии к изучению структуры цеолитов, заложившие основу интенсивным исследованиям в этой области. Значительное внимание в работах С.П. Жданова было уделено также вопросам структурно-химического модифицирования цеолитов, в частности их деалюминирования различными методами, что имело большое значение для разработки новых катализаторов. Синтез крупнопористых цеолитов, осуществленный в его лаборатории, заложил основы исследований мобильности “гостевых молекул” в матрицах цеолитов, а также изучения процессов селективной адсорбции.

К сожалению, ответ на главный вопрос, на который пытался ответить С.П. Жданов, - как осуществить направленный синтез цеолитов заданных структур, пока так и остался нерешенным. На данный момент ученым известно более миллиона гипотетических энергетически устойчивых цеолитных структур. Тем не менее, большинство из этих структур в реальности не существуют — из всего многообразия цеолитов в природе встречается всего 40 минералов, а еще около двухсот было синтезировано в лаборатории. В настоящее время к решению этой проблемы активно подключаются специалисты в области компьютерного моделирования и анализа. Однако, решить эту проблему все-таки предстоит химикам-экспериментаторам, опираясь на фундамент, заложенный работами С.П. Жданова.

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ДИСПЕРСНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: max@ips.ac.ru

Традиционные цеолитсодержащие катализаторы в промышленности используются в подавляющем большинстве случаев в проточных реакторах со стационарным слоем, что во многих случаях ведет к возникновению существенных ограничений для массо- и теплообмена, быстрому блокированию пор микропористого носителя, и, как следствие, снижению эффективности катализатора. Развитие работ в области синтеза микро-мезопористых материалов и наноразмерных цеолитов частично позволят лишь частично решить указанные проблемы. Альтернативой традиционным могут быть процессы, предполагающие использование катализатора, диспергированного в реакционной среде, как газообразной (процессы в кипящем слое, такие как каталитический крекинг, получение олефинов из метанола, олигомеризация олефинов в бензин и др.), так и жидкой (процессы с катализатором, диспергированным в жидких средах). Если использование цеолитсодержащих катализаторов в реакторах с кипящим слоем уже хорошо отработанные процессы, то использование второго типа систем нашло практическое применение пока только в тонком органическом синтезе и при переработке тяжелых остатков, ведутся исследования по процессу Фишера-Тропша, гидрокрекингу и др. [1-3]. Катализатор в этом случае выступает в качестве дисперсной фазы, а реагенты – в виде дисперсной среды. Причем размер частиц катализатора может варьироваться от нескольких десятков микрон (как в случае FCC) до нескольких нанометров (как в случае процессов Фишера-Тропша и гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков) с образованием устойчивых ультрамикрорегетерогенных коллоидных систем. Применение последних не только позволяет существенно снизить отрицательное влияние диффузионных ограничений и облегчает теплоперенос в систем, но и синтезировать каталитически активные системы *in situ* в дисперсной среде.

В докладе будут рассмотрены примеры использования в качестве компонентов катализаторов цеолитов и мезопористых материалов, диспергированных в реакционной среде для нескольких процессов:

## ПЛ-2

-крекинга, гидриродеароматизации и гидрокрекинга газойлевых фракций нефти. В этом случае цеолитсодержащий компоненты модифицируются *in situ* сульфидами металлов пятой группы;

- превращения газ в жидкость, в том числе в условиях процесса Фишераа—Тропша;

- превращение метанола на диспергированных в реакционной среде цеолитах типа SAPO;

- конверсия диметилового эфира в олефины и углеводы, катализируема системами на основе цеолита типа MFI.

### Список литературы.

1. С.Н.Хаджиев. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы. Наногетерогенный катализ, 2016, т. 1, No. 1, с. 3–18.

2. A. L Maximov., I. A.Sizova, S. N. Khadzhiev Catalysis in a dispersion medium for the hydrogenation of aromatics and hydrodearomatization in oil refining. Pure and Applied Chemistry. 2017, vol. 89, N. 8. pp. 1145–1155

3. С.Н.Хаджиев, Н.Н.Ежова, О.В.Яшина. Катализ в дисперсной фазе: сларри технологии в синтезе диметилового эфира. Наногетерогенный катализ, 2017, т. 2, No. 1, с. 3–22.

**ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ:  
УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Нестеренко Н.С.

*Total Research and Technology Feluy, Бельгия*

E-mail: nikolai.nesterenko@total.com

Исследования в области гетерогенного катализа и накопление опыта в разработке новых материалов на основе молекулярных сит являются приоритетными направлениями для компании Тоталь, поскольку около 90% всех процессов переработки и практически 100% основных нефтехимических процессов происходят с участием катализаторов, по крайней мере, на одной из стадий.

Еще недавно трудно было предположить, что инновационные решения в разведке сланцевого газа приведут к огромному росту инвестиций в производство мономеров на основе природного газа и будут в течение нескольких десятилетий серьезно влиять на развитие энергетической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.<sup>1</sup> Достаточно длительный переходный период на альтернативные источники энергии ставит новые задачи, для решения которых инновации в области катализа остаются одними из самых эффективных решений.

В 60 и 70-е годы двадцатого века цеолиты были очень привлекательны для исследователей, и целый ряд прорывных промышленных решений на их основе был осуществлен именно в этот период. Большинство крупных нефтяных и химических компаний инвестировали в фундаментальные исследования, новые научные и технические открытия появлялись ежемесячно.

Падение цен на нефть в 80-е, зрелость нефтепереработки и распространение технологии пиролиза с водяным паром для производства мономеров значительно понизили привлекательность новых разработок в конце 80-х и 90-е годы ввиду снижения экономической целесообразности. Произошел сдвиг интересов от исследований в области цеолитов к мезопористым материалам, гибридным структурам и металлоорганическим каркасным структурам (MOF). Переквалификация научных центров и банкротство компаний привели к периоду застоя в этой области.

Следующие десятилетия открыли новую эру в науке и практическом использовании цеолитных материалов, что позволило говорить о целом ряде новых возможностей и направлений. Ряд исторических и политических событий способствовал развитию этой тенденции. Следует отметить также изменения в менталитете академических и промышленных кругов: в этот период возросла доля патентных заявок от университетов.

### ПЛ-3

Компании, в свою очередь, стали интересоваться публикациями в научных журналах. Однако, анализ научных публикаций показывает, что интерес журналов с высоким индексом цитируемости к исследованиям, связанным с цеолитными материалами, продолжал снижаться.

Цеолиты по-прежнему остаются "рабочей лошадкой" в традиционных областях нефтепереработки, нефтехимии, очистки, а также катализаторов дожигания. Однако, новые разработки в этих областях остаются все еще прерогативой ограниченного числа исследователей из-за «высокого технологического барьера».

Современные аналитические подходы с недостижимым ранее разрешением и более высокой чувствительностью, наряду с ускоренными методами тестирования катализаторов, позволили достичь значительного прогресса в построении новых моделей и объяснении наблюдаемых явлений. Упрощенный доступ к вычислительным мощностям открывает новые возможности для корреляционного анализа и прогнозирования результатов каталитических процессов на основании структурных исследований.

Новые типы пористых материалов на основе молекулярных сит, развитие и многообразие методов их синтеза, а также интенсификация процессов с применением этих катализаторов, открывает новые перспективы для разработки технологий.

В настоящее время число публикаций в патентной и открытой литературе, посвященных использованию цеолитов для синтеза продуктов тонкой химической промышленности, стремительно растет. В качестве сырья для их получения используются самые разнообразные субстраты, часто имеющие биологическое происхождение.

Нельзя не отметить рост применения молекулярных сит в новых областях, таких как медицина, накопление энергии, производство сенсоров, композиционных материалов, удобрений, пищевых добавок, имплантов и лекарств.

Все чаще мы видим возникновение и решение инновационных задач, связанных с применением молекулярных сит, которые начинают завоевывать новые рынки. Для повышения эффективности и ускорения процесса разработок необходимо объединение исследовательских усилий промышленности и академической науки и повышение привлекательности цеолитных материалов для высокорейтинговых журналов.

Список литературы.

1. S. Zinger, Putting Together the Global Petrochemical Puzzle. WOOD Mackenzie, AFPM, 2016 IPC, 21 March 2016, Dallas, Texas, USA

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ (MOF)

Исаева<sup>1,2</sup> В.И.

<sup>1</sup>*Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва*

E-mail: sharf@ioc.ac.ru

В последние два десятилетия значительное внимание исследователей привлекает новый класс кристаллических пористых материалов - металл-органические каркасы (MOF, metal-organic frameworks). MOF представляют собой пористые координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими молекулами (мостиковыми лигандами или линкерами) в трехмерный каркас. С учетом основных характеристик, металл-органические каркасы определяют как кристаллические пористые вещества, в структуре которых присутствуют сильные взаимодействия металл-лиганд [1].

Металл-органические каркасы характеризуются физическими и химическими свойствами, позволяющим MOF успешно конкурировать с неорганическими пористыми носителями (цеолитами и мезопористыми силикатами) при создании на их основе функциональных материалов, прежде всего, адсорбентов и компонентов гетерогенных каталитических систем [2]. К преимуществам MOF относятся четко определенная структура и высокая степень кристалличности, высокая пористость и удельная поверхность (300-9000 м<sup>2</sup>/г (БЭТ)), однородное распределение пор по размерам, низкая кристаллическая плотность, а также возможность варьирования топологии и химического состава каркаса. важной характеристикой MOF являются возможность тонкой регулировки («тюнинга») структуры каркаса, функциональности (поверхности) пор путем рационального подбора неорганических и органических строительных блоков и способа, которым они связаны в соответствии с их конкретным применением. Эта возможность рационального дизайна обеспечивают преимущества металл-органических каркасов по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированными углями и цеолитами. В некоторых случаях, блочная или модульная основа структуры делает возможным применение MOF в тех областях, в которых невозможно использование цеолитов [3].

Благодаря перечисленным выше свойствам, металл-органические каркасы привлекают внимание исследователей, как перспективные материалы, которые могут найти применение для адсорбции/хранения и разделения газов, в катализе, биомедицине, а также для создания сенсорных устройств.

#### ПЛ-4

Следующим этапом развития исследований, связанных с металл-органическими каркасами, представляет создание на их основе функциональных гибридных материалов нового поколения - гетерогенных катализаторов и адсорбентов, мембран с нанесенным селективным слоем и MMM-мембран со смешанной матрицей (MMM, mixed matrix membranes). Высокая пористость и наличие высокоупорядоченной системы пор создают условия для инкапсулирования функциональных «гостевых» молекул и частиц во внутрикристаллическое пространство MOF. Гибридная природа MOF определяет создание мембран с нанесенным нанопористым слоем на поверхности подложек различной природы, а также использования нанокристаллитов MOF для создания мембран со смешанной матрицей (MMM). Примером использования MOF в качестве платформы для приготовления функциональных материалов является также приготовление композитов с иерархической структурой пор на основе MOF и углеродных и неорганических матриц.

В представляемом сообщении будут рассмотрены указанные выше типы функциональных гибридных наноматериалов на основе MOF и примеры их применения, включая результаты исследований, проводимых в ИОХ РАН.

#### Список литературы.

1. J. L. C. Rowsell, O. M Yaghi, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, 73, 3-14.
2. M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, Atomistic theoretical models for nanoporous hybrid materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, 129, 304–318.
3. A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5262–5284.

## ОДНОМЕРНЫЕ ЦЕОЛИТЫ: СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Пирютко Л.В.

*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: pirutko@catalysis.ru

Среди более 230 известных топологий синтезированных цеолитных структур и их натуральных аналогов одномерные цеолиты составляют группу материалов, обладающих ярко выраженной конфигурационной селективностью в реакциях скелетной изомеризации углеводородов. На 2017 год подтверждено 64 цеолитные структуры, имеющие одномерную систему каналов. Но особенно большой научный и технологический интерес вызывают среднепористые цеолиты следующих структур: MTT (ZSM-23 и его аналоги), TON (ZSM-22), MRE (ZSM-48), EUO (EU-1), а также кремнийалюмофосфаты AEL (SAPO-11) и AFO (SAPO-41). Бифункциональные катализаторы на основе этих цеолитов (например, Pt/H-ZSM-23) проявляют высокую селективность в превращении n-алканов в 2-метил-разветвленный изомер. Одномерные цеолиты эффективно ведут также и другие важные реакции: изомеризации ксилолов, алкилирования толуола метанолом и этиленом, селективного диспропорционирования толуола в п-ксилол, скелетной изомеризации n-бутенов, конверсии метанола в этилен, селективного крекинга n-бутена с получением этилена и пропилена.

Синтез одномерных структур, в основном, подчиняется закономерностям, установленным для других цеолитов; а в качестве структуры направляющих агентов (темплатов) используются азотсодержащие органические соединения: малые нейтральные амины, диамины, некоторые циклические амины, четвертичные аммониевые основания, алкилдиаммониевые и алкилтриаммониевые соли, а также соединения имидазолиевого ряда. Интересно, что среди указанного широкого круга соединений не встречается массивных и объемных молекул, а алкилдиаммониевые соединения имеют цепочечное и обязательно неразветвленное строение C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>.

Об уникальной конфигурационной селективности одномерных цеолитов можно судить по характерному для них высокому значению индекса проницаемости (Constraint Index, CI). Например, для разных модификаций ZSM-23 он варьируется от 10 до 23.

В ходе создания катализаторов на основе одномерных цеолитов особенно остро, по сравнению с многомерными системами, стоят проблемы, связанные с диффузией молекул в одномерных каналах. Это требует 1) создания иерархической пористости в цеолитном кристалле и 2) разработки метода синтеза цеолита, обладающего оптимальными морфологическими характеристиками. Специфика формирования кристалла цеолита в

## ПЛ-5

одномерных структурах приводит к получению частиц с высоким аспектным отношением ( $L/D$ ), до 10 и выше. В докладе будут рассмотрены традиционные и некоторые новые подходы к синтезу одномерных цеолитов на примере цеолита структуры ZSM-23. Также в докладе будет уделено внимание взаимному влиянию структурных, текстурных и кислотных характеристик одномерных цеолитов, определяющих их каталитические свойства в различных реакциях.

В последние годы сильно возросла исследовательская активность по получению и использованию в катализаторах цеолитов ZSM-23 и ZSM-22. Такое внимание обусловлено тем, что они оказались наиболее эффективными (среди других одномерных среднепористых цеолитов) ключевыми компонентами катализаторов для процесса гидроизодепарафинизации дизельного топлива (ДТ), позволяющего значительно улучшать низкотемпературные характеристики ДТ. В России проблема производства зимних видов топлив стоит особенно остро. Тем не менее, существующие процессы гидроизодепарафинизации ДТ основаны на использовании импортных катализаторов. При этом, если ранее в качестве кислотной составляющей выступали различные кремнийалюмофосфаты, например катализатор Chevron Pt/SAPO, то в катализаторах более поздних поколений применяются цеолиты структуры MTT (ZSM-23 или его мелкокристаллическая модификация SSZ-32). ZSM-23 является основой платину содержащих (около 0.3 масс. %) бифункциональных катализаторов для процесса ISODEWAXING (фирма Chevron).

За рубежом цеолиты относятся к важным высокотехнологичным компонентам катализаторов для нефтяной и нефтехимической отрасли. Объем рынка синтетических цеолитов исчисляется несколькими млрд. долларов с темпом роста около 4 % в год. Не исключение и материалы со структурами MTT и TON, которые представляют значительный промышленный интерес. Разработка отечественной экологически безопасной технологии производства цеолитов ZSM-23 и ZSM-22 и впоследствии создание на их основе эффективных катализаторов переработки углеводородного сырья - одна из приоритетных комплексных задач для исследователей в области цеолитной химии и технологии.



# Ключевые доклады

**DIFFUSION IN ZEOLITES: PARADIGM SHIFT BY ZHDANOV ZEOLITES**

Jörg Kärger

*Leipzig University, Germany*

E-mail: kaerger@physik.uni-leipzig.de

Diffusion is an omnipresent phenomenon in nature and the performance-controlling step in many technologies, including the application of nanoporous materials for matter upgrading. Measuring the rate of molecular uptake was, over many years, the main route of diffusion measurement in porous media. This “macroscopic” procedure, however, can be corrupted by surface barriers on the individual crystallites. Direct diffusion measurement became only possible with the advent of the pulsed field gradient (PFG) technique of NMR, and it were zeolites out of Sergey Petrovich Zhdanov’s famous laboratories [1–3] which paved the way towards a novel understanding of mass transfer in zeolites. Their use showed that first PFG NMR measurements [4] did only yield “effective” diffusivities and that genuine intracrystalline diffusivities could only be determined with Zhdanov’s “giant” crystals [5,6], opening the door to a new field of research. The novel insight covered the whole spectrum of mass transfer phenomena with relevance for both fundamental research and technological application.

For the very first time, molecular diffusivities in zeolites were observed to significantly depend on the concentration, both increasing [7] and decreasing [8–10] with increasing loading. Molecular dynamics simulations [11–13] could now be referred to a reliable data basis, while the results of previous (macroscopic) measurements were found to deviate (often by orders of magnitude!) from the correct intracrystalline diffusivities [14]. The breakthrough in measurement was accompanied by various enhancements in technology, including the use of  $^{13}\text{C}$  and  $^{129}\text{Xe}$  (besides  $^1\text{H}$ ), which enabled diffusion studies with carbon mon- and dioxide and xenon in zeolites FAU, LTA and MFI [15], and sensitivity enhancement by which zeolite crystallites of smaller sizes, as relevant for industrial application, could be investigated [16]. Such investigations included the performance of LTA-type zeolites for n-/iso-paraffin separation where the inhibition of surface permeation, i.e. the formation of a “surface barrier”, rather than any variation in the intracrystalline diffusivity, could be identified as the origin of process deterioration [7].

Totally new types of insight were, finally, obtained by the combination of PFG NMR and high-resolution NMR for monitoring the conversion and the evolution of the diffusivities of the reactant and product molecules during catalytic reactions [17]. Measurements of this type, with the potentials of NMR [18] replaced by those of IR spectroscopy, were quite recently shown to open up a novel path to the “one-shot” determination of the effectiveness factor of a catalytic reaction [19].

## KJ-1

It was a great honor, pleasure and fortune for me that, in a special volume of “Microporous and Mesoporous Materials” in 2002 dedicated to his 90th birthday, I have had the chance to thank Sergey Petrovich for his benevolence in the core journal of the world-wide zeolite community [2] still during his lifetime (in an editorial jointly authored with Henri Kessler). My deep grief of having lost a brilliant scientist and a dear, fatherly friend was shared by Avelino Corma, Francois Fajula and David Olson in our memorial in 2006, where we had to bid farewell to him, jointly with Denise Barthomeuf and George T. Kokotailo [3]. I am very happy and deeply obliged to the organizers for having given to me the opportunity to express my sincerest gratitude and deep reference for Professor Zhdanov on this 8th Russian Zeolite Conference dedicated to his memory.

### References

1. S.P. Zhdanov, S.S. Khvostchov, and N.N. Feoktistova, *Synthetic Zeolites*, Gordon and Breach, New York, 1990.
2. J. Kärger, and H. Kessler, In honour of Sergey Petrovich Zhdanov, *Micropor. Mesopor. Mater.* 55 (2002) v–vii.
3. A. Corma, F. Fajula, J. Kärger, and D. Olson, A memorial, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 1–4.
4. C. Parravano, J. Baldeschwieler, and M. Boudart, *Science* 155 (1967) 1535–1536
5. J. Kärger, *Z. phys. Chem.*, Leipzig 248 (1971) 27–41.
6. J. Kärger, H. Pfeifer, S.P. Zhdanov, and W. Schirmer, *Zh. Fiz. Chim. (USSR)* 46 (1972) 2102–2106.
7. J. Kärger, H. Pfeifer, M. Rauscher, M. Bülow, N.N. Samulevich, and S.P. Zhdanov, *Z. phys. Chem.*, Leipzig 262 (1981) 567–576.
8. J. Kärger, S.P. Zhdanov, and A. Walter, *Z. phys. Chem.*, Leipzig 256 (1975) 319–329.
9. A. Germanus, J. Kärger, H. Pfeifer, N.N. Samulevich, and S.P. Zhdanov, *Zeolites* 5 (1985) 91–95.
10. J. Caro, M. Bülow, W. Schirmer, J. Kärger, W. Heink, H. Pfeifer, and S.P. Zhdanov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 81 (1985) 2541–2550.
11. R.L. June, A.T. Bell, and D.N. Theodorou, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8232–8240.
12. S. Fritzsche, R. Haberlandt, J. Kärger, H. Pfeifer, and K. Heinzinger, *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 283–287.
13. R.Q. Snurr, and J. Kärger, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6469–6473.
14. J. Kärger, and J. Caro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 73 (1977) 1363–1376.
15. J. Kärger, H. Pfeifer, F. Stallmach, N.N. Feoktistova, and S.P. Zhdanov, *Zeolites* 13 (1993) 50–55.
16. C. Förste, W. Heink, J. Kärger, H. Pfeifer, N.N. Feoktistova, and S.P. Zhdanov, *Zeolites* 9 (1989) 299–302.
17. U. Hong, J. Kärger, B. Hunger, N.N. Feoktistova, and S.P. Zhdanov, *J. Catal.* 137 (1992) 243–251.
18. A. Lauerer, R. Kurzhals, H. Toufar, D. Freude, and J. Kärger, *J. Magn. Reson.* 289 (2018) 1–11.
19. T. Titze, C. Chmelik, J. Kullmann, L. Prager, E. Miersemann, R. Gläser, D. Enke, J. Weitkamp, and J. Kärger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 5060–5064.

## АКТИВАЦИЯ МЕТАНА НА ЦИНК-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА И СОСТОЯНИЯ ЦИНКА

Степанов А.Г., Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Токтарев А.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: stepanov@catalysis.ru

Огромные запасы метана на нашей планете, как наиболее инертного углеводорода, привлекают внимание исследователей с точки зрения получения из него более полезных химических продуктов для использования в промышленности и быту. Получение полезных продуктов из метана в промышленности осуществляют через энергоемкую стадию получения синтез-газа с последующим превращением его в метанол или смесь углеводородов по реакции Фишера–Тропша. Весьма привлекательным может быть менее энергоемкое неокислительное превращение метана. Метан можно непосредственно превратить в смесь ароматических углеводородов на Mo/HZSM-5 с выходом бензола 11% при 700 °С [1]. О возможности неокислительного прямого превращения метана в более тяжелые углеводороды или окислительного, исключительно в оксигенаты, на Zn-содержащих цеолитах еще не сообщалось. Однако о вовлечении метана в реакцию совместной ароматизации с более тяжелыми углеводородами (например, пропаном или бутаном) на Ga или Zn-содержащих цеолитах, со степенью вовлечения метана в реакцию 15-40% сообщалось неоднократно [2, 3].

В связи с этим представляет интерес и является актуальным вопрос о механизме активации метана на Zn-содержащих цеолитах и вовлечении его в реакцию ароматизации пропана на этих катализаторах [4]. Zn-содержащие цеолиты типа ZSM-5 или BEA являются эффективными катализаторами ароматизации C<sub>2+</sub> парафинов. Вовлечение метана в эту реакцию может представлять собой один из путей рационального использования метана для получения полезных углеводородов, включая компоненты моторного топлива.

В докладе будет обсуждаться активация метана брэнстедовскими кислотными центрами (БКЦ), катионами Zn<sup>2+</sup> и частицами оксида цинка ZnO, а также синергизм действия БКЦ и частиц цинка в активации С-Н связей метана [5-7]. Обнаружен эффект присутствия следовых количеств молекулярного кислорода в метане на внедрение метана в продукты ароматизации пропана на Zn-содержащих цеолитах [8].

Для установления возможности влияния цинка, введенного в цеолит, на активацию С-Н связей метана брэнстедовскими кислотными центрами (БКЦ) на Zn-содержащих цеолитах (ZSM-5 и BEA), анализировалась скорость водородного H/D обмена между БКЦ цеолита и метаном методом <sup>1</sup>H ЯМР ВМУ in situ [5]. Обнаружено, что скорость H/D обмена

## КЛ-2

увеличивается на 3 порядка при ведении цинка в цеолит, а энергия активации обмена значительно снижается, что указывает на синергизм БКЦ и частиц цинка в активации С-Н связей метана, и также на изменение механизма водородного H/D обмена по сравнению с чисто кислотной формой цеолита.

Для выяснения, какие частицы цинка, катионы или металлоксидные частицы, вовлечены в активацию метана были синтезированы образцы цеолитов ВЕА, содержащие исключительно только катионы  $Zn^{2+}$  (образец  $Zn^{2+}/H-VEA$ ) или кластеры  $(ZnO)_n$  ( $n=2-5$ ) (образец  $ZnO/H-VEA$ ) [7]. Установлено, что цинк в обоих образцах обеспечивает синергизм частиц цинка и БКЦ в активации С-Н связей метана, что проявляется в значительном ускорении реакции водородного обмена. Однако только катионы  $Zn^{2+}$  обеспечивают диссоциативную адсорбцию метана с образованием поверхностных цинк-метильных ( $Zn-CH_3$ ) частиц, которые могут окисляться молекулярным кислородом с образованием метокси-частиц ( $Zn-O-CH_3$ ). Метокси- частицы обеспечивают внедрения метана в продукты ароматизации пропана на Zn-модифицированных цеолитах посредством реакции алкилирования этими метокси-частицами ароматических молекул, образующихся в реакции [4]. Таким образом, внедрение метана в продукты ароматизации может происходить только в случае присутствия в системе молекулярного кислорода.

В заключительной части доклада обсуждается потенциальная возможность использования Zn-модифицированных цеолитов в качестве катализаторов парциального окисления метана в метанол, получения ацетальдегида, уксусной кислоты, а также получения компонентов моторного топлива непосредственно из метана через стадию превращения метана в метанол [8]. Обсуждаются также возникающие при этом сложности в организации каталитического цикла, проблемы десорбции образовавшихся продуктов и организации осуществления реакции в проточном реакторе.

### Список литературы.

1. Y.A. Lu, Z.S. Xu, Z.J. Tian, T. Zhang, and L.W. Lin, *Catal. Lett.* 62 (1999) 215-220.
2. V.R. Choudhary, A.K. Kinage, and T.V. Choudhary, *Science* 275 (1997) 1286–1288.
3. O.A. Anunziata, G.V.G. Mercado, and L.B. Pierella, *Catal. Lett.* 87 (2003) 167–171.
4. M.V. Luzgin, V.A. Rogov, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, A.G. Stepanov, and V.N. Parmon, *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008) 4559–4562.
5. A.G. Stepanov, S.S. Arzumanov, A.A. Gabrienko, A.V. Toktarev, V.N. Parmon, and D. Freude, *J. Catal.* 253 (2008) 11–21.
6. S.S. Arzumanov, A.A. Gabrienko, D. Freude, and A.G. Stepanov, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6381–6388.
7. A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, I.G. Danilova, I.P. Prosvirin, V.V. Kriventsov, V.I. Zaikovskii, D. Freude, and A.G. Stepanov, *ACS Catal.* 7 (2017) 1818-1830.
8. A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, M.V. Luzgin, A.G. Stepanov, and V.N. Parmon, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 24910–24918.

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЛЬЮИСОВСКИХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Коц П.А., Иванова И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

E-mail: pavelkots@gmail.com

Цеолиты, содержащие гетероатомы в тетраэдрических позициях каркаса, являются перспективными катализаторами широкого круга процессов нефтехимии и органического синтеза, а также процессов, связанных с переработкой биомассы. Уникальные каталитические свойства этих материалов обусловлены внедрением изолированных атомов металлов (Zr, Sn, Ti, Nb и др.) в структуру цеолита. Образованные таким образом активные центры обладают выраженными льюисовскими кислотными свойствами. Дальнейшее усовершенствование этих катализаторов и расширение областей их применения требует детального исследования механизма их синтеза, который происходит в гидротермальных условиях. Несмотря на то, что синтез традиционных алюминийсодержащих цеолитов изучен достаточно подробно, сведения о путях изоморфного замещения на другие гетероатомы являются отрывочными и не систематизированными.

Целью настоящего исследования являлось детальное изучение механизма синтеза металлзамещенных цеолитов ВЕА, на примере получения цеолита Zr-ВЕА, а также поиск путей оптимизации гидротермального синтеза с целью получения наиболее активных катализаторов. Цирконийсодержащий цеолит ВЕА является перспективным катализатором целого ряда процессов, включающих синтез простых эфиров из спиртов, реакции Дильса-Альдера, Канницаро, Байера-Виллигера, Меервейна-Пандорфа-Верлея и ряда других. Атом циркония в тетраэдрическом окружении представляет собой сильную кислоту Льюиса, а гидрофобная система пор цеолита позволяет этим центрам проявлять высокую активность в условиях жидкофазных процессов с участием воды.

Синтез Zr-ВЕА проводили путем гидротермальной кристаллизации геля состава  $1\text{SiO}_2$ :  $0.54\text{TEAON}$ :  $0.54\text{HF}$ :  $x\text{ZrO}_2$ :  $(y\text{H}_2\text{O})$ , где ТЕАОН соответствует гидроксиду тетраэтиламмония, при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  с добавлением и без добавления затравки. Для исследования механизма время синтеза варьировали от 6 часов до 20 суток. Промежуточные и конечные продукты анализировали комплексом физико-химических методов, включающих РФА, химический анализ, термогравиметрию, ЯМР и ИК-спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию поглощения, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота.

### КЛ-3

Детальный анализ продуктов синтеза и состояния циркония в них, позволил установить, что механизм синтеза Zr-BEA включает две стадии: 1) образование чистокремнистой формы цеолита BEA (Si-BEA), 2) изоморфное замещение атомов Si на Zr в структурных позициях. Установлено, что ключевыми факторами, определяющими степень изоморфного замещения, являются: наличие кристаллической затравки, соотношение Si/Zr в исходном геле, порядок смешения прекурсоров циркония и кремния, время старения геля.

На основании предложенного механизма, проведено усовершенствование метода синтеза. Показано, что добавление затравки приводит к более интенсивному формированию фазы Si-Beta, что, в свою очередь, существенно ускоряет и стадию изоморфного замещения. Изменение порядка смешения реагентов на стадии смешения соли циркония и источника кремния, позволяет добиться более высокодисперсного состояния циркония на промежуточных стадиях синтеза, что приводит к росту скорости его встраивания в структуру.

Разработанная методика позволяет увеличить количество Zr-центров в 3-4 раза при уменьшении времени синтеза с 15 до 2 дней. Применение усовершенствованной методики приводит к ускоренной кристаллизации не только материалов с низким, но и с высоким содержанием циркония (Si/Zr 200 и 100, соответственно).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-23-00094). П.А. Коц выражает благодарность стипендиальной программе компании Haldor Topsøe A/S.*

#### Список литературы.

1. Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, J.A. Labinger, M.E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 8954-8957.

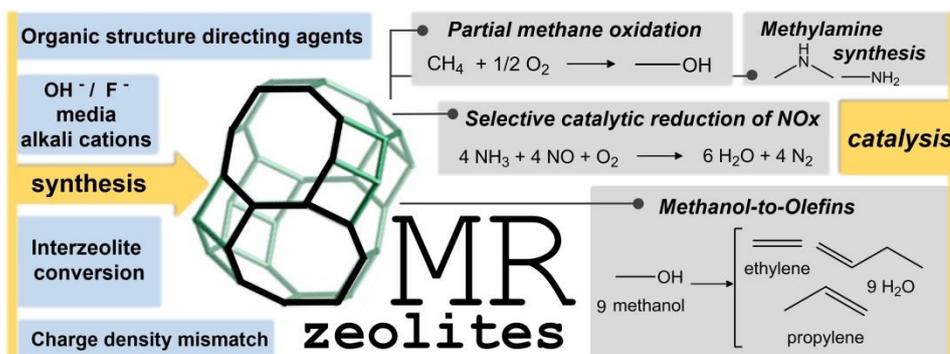
## SMALL-PORE ALUMINOSILICATE ZEOLITES: SYNTHESIS, AL-DISTRIBUTION AND CATALYSIS

M. Dusselier

Center for Surface Chemistry and Catalysis, KU Leuven, Belgium

E-mail: michiel.dusselier@kuleuven.be

In the last decade, small-pore zeolites have received increasing attention, at times, even more than large- and medium-pore molecular sieves that have historically dominated the literature. This is primarily due to the commercialization of two major catalytic processes - NO<sub>x</sub> exhaust removal (deNO<sub>x</sub>) and methanol conversion to light olefins (MTO) - that take advantage of the properties of these materials with small 8MR apertures (< 0.41 nm). These 8MR pores are often a window to larger intracrystalline cavities and provide small-molecules access while restricting the entrance and departure of larger molecules. On top of the sieving effect, the shape and the size of the cage is critical to the overall catalyst performance. However, some of the most interesting cages have sometimes not been tested in catalytic reactions, because they



cannot be synthesized in the right Si/Al range (often too low). Next to Al-content, controlling the Al-distribution of small-pore zeolites is another relevant issue, and few synthetic options are thus far available. Although the field of 8MR zeolite chemistry has expanded in many directions, the progress in synthesis is framework-specific, leaving insights and generalizations difficult to realize.

In this talk, an overview of all small-pore zeolites (44 in total) will be presented, while pointing out general strategies and insights from their synthesis.[1] As an example, the synthesis of AEI (SSZ-39) will be discussed in detail, as this zeolite (with an interesting cage), is on the rise as a catalyst for MTO. The synthesis of AEI is remarkably sensitive to cis-trans-isomerism of the organic structure directing agents.[2] The synthesis of GME – with a large pore intersected with two small-pore channels, will be briefly touched as well.[3] The MTO performance of SSZ-39 will then be discussed, with a focus on Al-content.[4] As a final part of the talk, the methane to methanol reaction will be dealt with, as this is an important catalytic challenge in need of efforts on multiple fronts: synthesis of zeolite hosts, identification of active sites and reaction engineering. The focus will be put on controlling the Al-distribution of small-pore zeolites through synthesis (*e.g.*, CHA or

## KJI-4

SSZ-13), to optimally control the siting and activity of the cation. Doing so, an unexpected synthesis-structure-activity relation was unraveled [5].

### References.

1. Dusselier, M. et al., Review on small-pore zeolites, under peer-review.
2. Dusselier, M. et al. *Chem. Mater.* 2015, 27, 2695-2702.
3. Dusselier, M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 13475-13478
4. Dusselier, M. et al. *ACS Catal.* 2015, 5, 6078-6085
5. Devos, Dusselier et al. in preparation.

## ТОЧКИ БИФУРКАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И БАЗОВЫХ МАСЕЛ

Ечевский<sup>2</sup> Г.В., Вэйсинь<sup>1</sup> Ци, Чуньмей<sup>1</sup> Ду, Токтарев<sup>2</sup> А.В., Коденев<sup>2</sup> Е.Г.

<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: egv@catalysis.ru

Одними из основных характеристик дизельных топлив (ДТ) и базовых масел (БМ) являются их температурные и вязкостные свойства, которые напрямую зависят от структурно-группового состава указанных нефтепродуктов. Неотъемлемой частью производства низкозастывающих ДТ и БМ является их депарафинизация.

Точка бифуркации — смена установившегося режима работы системы. Это критическое состояние, при котором система переходит на более высокий уровень упорядоченности. Химическая реакция часто представляет собой нелинейный процесс, имеющий сложное пространственно-временное поведение и описываемый нелинейными дифференциальными уравнениями с бифуркационными параметрами. Такими параметрами могут быть температура, давление, соотношение реагентов, количество и сила активных центров в катализаторах, соотношение активных центров различной природы и т.п.

В начале развития технологий получения низкозастывающих ДТ и БМ появились процессы, основанные на селективной адсорбции углеводородов нормального строения, такие как «Парекс». Это и явилось первой точкой бифуркации. С усовершенствованием техники и технологий указанные процессы стали недостаточно эффективными.

Следующими точками бифуркации стали гидрогенизационные процессы, позволяющие увеличить выход и улучшить качество низкозастывающих ДТ и БМ, среди которых особое место занимает гидроизодепарафинизация (MIDW, ISODEWAXING, HYDRODEWAXING). Одними из первых катализаторов были системы на основе цеолитов, содержащие платину. Позднее более высокую селективность проявили платиносодержащие системы на основе силикоалюмофосфатов типа SAPO, что можно считать очередной точкой бифуркации.

Следующей точкой бифуркации в технологиях получения низкозастывающих ДТ и БМ можно считать работы, проводимые в ИК СО РАН. В процессе гидроизодепарафинизации н-декана исследованы Pd/катализаторы (Pd – 0,5 % мас.) на основе силикоалюмофосфатов SAPO-31, SAPO-11, SAPO-34, а также цеолитов ZSM-12, ZSM-23, ZSM-5.

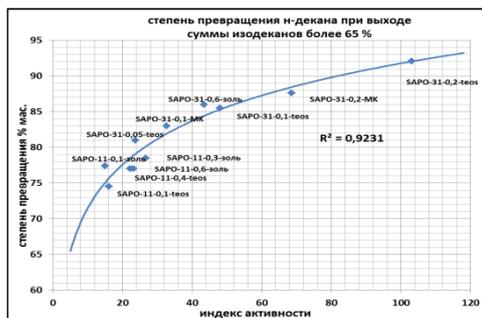
SAPO-31 и SAPO-11 синтезированы с использованием силиказоля (золь), метакаолина (МК) и тетраэтоксисилана (teos) для создания различной мезопористости. Использование различных источников кремния приводит к вариации физико-химических свойств и объема

## КЛ-5

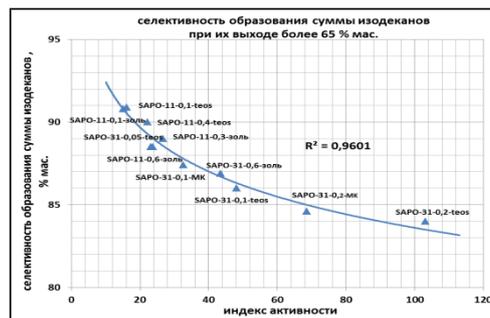
мезопор. Диаметр мезопор остается постоянным - около 40 А. Влияние природы кремниевого источника объяснено различной степенью деполимеризации источника при одинаковом химическом составе. Нами введен индекс активности - количество БКЦ на внешней поверхности монокристаллов AEL и ATO, независимо от их силы:

$$\text{Индекс активности} = S_{\text{вн}}/S_{\text{общ}} * C_{\text{сильных БКЦ}}$$

Для катализаторов Pd/SAPO-11 и Pd/SAPO-31 степень превращения (фиг. 1) и селективность по изо-С<sub>10</sub> (фиг. 2) при максимальном выходе изомеров определяется только индексом активности.

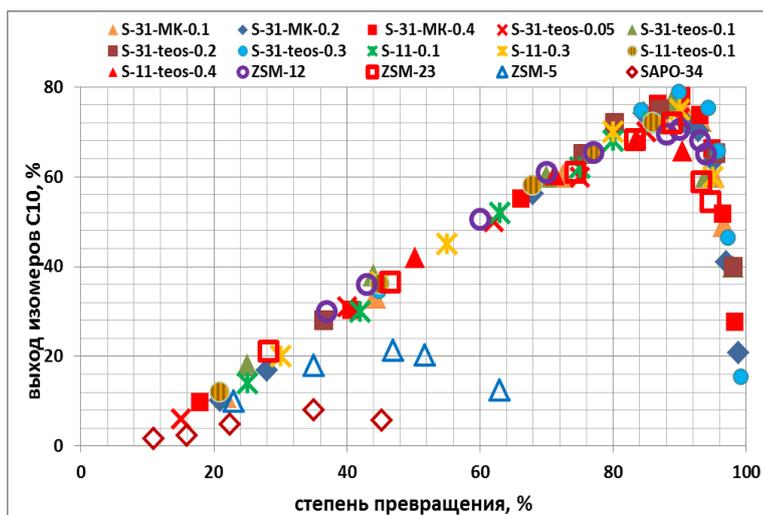


Фиг. 1. Зависимость степени превращения н-декана от индекса активности SAPO.



Фиг. 2. Зависимость селективности образования изодеканов от индекса активности SAPO.

Максимальный выход изомеров достигается при одинаковой степени превращения 86–93% на любых катализаторах на основе среднепористых цеолитов или силикоалюмофосфатов с одномерной структурой каналов, независимо от силы и количества БКЦ, природы источника кремния и степени деполимеризации последнего (фиг. 3). Максимальные каталитические характеристики достигаются лишь изменением условий проведения процесса гидроизомеризации (температура и/или скорость подачи).



Фиг. 3. Зависимость выхода изо-С<sub>10</sub> от степени превращения н-декана для всех синтезированных катализаторов при различных температурах и скоростях подачи.

Селективность катализатора незначительно зависит от количества кислотных центров на внешней поверхности кристаллов кислотного компонента.

Исключение составляют катализаторы на основе цеолитов с трехмерной структурой каналов (например, ZSM-5) или кристаллических силикоалюмофосфатов бипористой структуры с узкими входными окнами (например, SAPO-34). На таких структурах не удается достичь выхода изомеров выше 20 %.

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЦЕОЛИТОВ И МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИНТЕЗЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Григорьева<sup>1,2</sup> Н.Г., Гатаулин<sup>1</sup> А.Р., Бикбаева<sup>2</sup> В.Р., Костылева<sup>1</sup> С.А., Филиппова<sup>1</sup> Н.А.,  
Просочкина<sup>2</sup> Т.Р., Кутепов<sup>1,2</sup> Б.И.

<sup>1</sup> *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа*

<sup>2</sup> *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

E-mail: ngg-ink@mail.ru

N-гетероциклические соединения - это основа многих природных и синтетических биологически активных соединений. Они широко применяются при синтезе лекарственных препаратов и разнообразных химикатов - гербицидов, мономеров, ингибиторов коррозии, ускорителей вулканизации каучука, красителей.

Синтез базовых N-гетероциклов – пиридинов, хинолинов, гидрохинолинов, бензимидазолов и др. – осуществляют взаимодействием карбонильных соединений с аминами в присутствии кислот и оснований, что приводит к многостадийности, образованию смол, стоков, коррозии оборудования и низким выходам продуктов.

В связи с этим, целью нашей работы были поиск и разработка экологически безопасных гетерогенно-каталитических способов синтеза N-гетероциклических соединений различной структуры.

Изучены каталитические свойства кристаллических (микро- и микро-мезопористые цеолиты) и аморфных мезопористых алюмосиликатов в реакциях циклоконденсации спиртов, альдегидов, кетонов с аминами/аммиаком.

Установлено, что в ряду микропористых цеолитных катализаторов наиболее эффективным для синтеза пиридинов реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком является цеолит H-Beta. Микро-мезопористые цеолиты обеспечивают селективное получение 3-метилпиридина реакцией  $C_2H_5OH$  с  $CH_2O$  и  $NH_3$ ; 2-этил-3,5-лутидина реакцией пропаналя с  $NH_3$ ; 2,4,6-триметилпиридина реакцией ацетона с  $NH_3$ . Высокая кислотность микро-мезопористых цеолитов в сочетании с иерархической структурой позволяют получать на них с высокими выходами диалкилхинолины, алкилдигидрохинолины, алкилбензимидазолы, бензодиазепины в реакциях ароматических аминов с карбонильными соединениями. Мезопористые алюмосиликаты проявили себя высокоселективными катализаторами синтеза диалкилпиридинов взаимодействием n-спиртов с формальдегидом и аммиаком.

**ЦЕОЛИТЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ И ПРОЦЕССАХ ГИДРОКРЕКИНГА**

Капустин В.М., Чернышева Е.А.

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

E-mail: vmkapustin@mail.ru

В настоящее время трудно представить себе нефтеперерабатывающий завод без установок гидрокрекинга, которые в основном рассчитаны на переработку дистиллятного сырья (тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли крекинга и коксования, деасфальтизаты. На некоторых НПЗ появились процессы гидрокрекинга вакуумного остатка. Гидрокрекинг - процесс, обладающий высокой селективностью и гибкостью: небольшие изменения условий и параметров существенно влияют на качество и количество продуктов, причем можно получать максимальные выходы бензина, реактивного и дизельного топлива в зависимости от свойств катализатора. Гидрокрекинг – единственный вторичный процесс нефтепереработки, позволяющий расширить ресурсы реактивного топлива. В России работают несколько установок глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля - в Нижнекамске, Перми, Киришах, Волгограде, Хабаровске, а также несколько установок мягкого гидрокрекинга.

Химические реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга, во многом идентичны реакциям каталитического крекинга. Однако присутствие водорода тормозит все реакции, протекающие через промежуточное образование олефинов. Процесс гидрокрекинга углеводородов представляет собой совокупность ряда параллельных и последовательно протекающих реакций: расщепления высокомолекулярных углеводородов, гидрирования продуктов расщепления, гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов, что говорит о необходимости использования катализаторов, обладающих гидрирующей и кислотной функцией. Преобладание той или иной функции или использование на разных ступенях катализаторов с усиленными гидрирующими или крекирующими свойствами, позволяет получать различные продукты. Существует более 200 видов катализаторов для данного процесса, и такой большой ассортимент объясняется разнообразием его назначения. Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, как правило, состоят из следующих основных компонентов: Кислотного компонента: аморфного (оксидно-сульфидного или металлосиликатного – алюмосиликаты, оксид алюминия) или кристаллического алюмосиликата (цеолитсодержащего), обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функции катализатора; металла или сочетания металлов в восстановленной, оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляющую функции – Ni(Co) и

## КЛ-7

Mo(W); связующего, обеспечивающего механическую прочность и оказывающего влияние на формирование пористой структуры катализатора.

Использование цеолитов при приготовлении катализаторов для производства среднестиллятных продуктов требует очень тщательного подхода к определению кислотности разрабатываемого катализатора для предотвращения резкого закоксовывания катализатора и образования большого количества газообразных веществ, поэтому зачастую катализаторы гидрокрекинга содержат в качестве кислотного компонента и аморфный алюмосиликат (ААС) и цеолит.

В данный момент активно разрабатываются высококремнеземные цеолиты (ВКЦ), для которых мольные отношения оксида кремния к оксиду алюминия колеблются в пределах от 10 до 1000 и более. Малое содержание алюминия и высокое содержание кремния, что делает данный цеолит гидрофобным и высоко термически стабильным. Разработаны катализаторы на основе кристаллического цеолита, имеющего макропористую структуру, где макропоры структуры окружены или покрыты кристаллами цеолита. Высокую активность в реакциях гидрокрекинга показали цеолитные катализаторы Pd/Y-ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/ P-ASA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предложены катализаторы, содержащие два вида цеолита: Y-цеолит и β-цеолит в соотношении от 4 до 6. Важной характеристикой цеолитов, является характеристика пор, которая в свою очередь определяется топологией каркаса, от чего зависит способность определенных молекул, проникать внутрь цеолитного катализатора. Современные разработчики катализаторов размер пор регулируют в основном за счет модификации цеолитов гидротермальными, химическими и комбинированными методами. Установлено, что модифицирование пористой структуры цеолитсодержащего катализатора увеличивает дисперсность никеля до 22-70 А, против 60-210 А, что приводит к существенному снижению отложений кокса и увеличивает активность катализатора при гидрокрекинге вакуумного газойля.

В настоящее время основным направлением в разработке и использовании цеолитов в процессах гидрокрекинга является создание цеолитсодержащих материалов, максимально адаптированных к конкретным задачам процесса с учетом качества сырья и требованиям к продукции.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СХЕМЫ САЕГУЗЫ СИНТЕЗА  
ДИМЕТИЛКАРБОНАТА НА БИЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРАХ МЕДИ  
В ЦЕОЛИТАХ CuNaX**

Рыбаков<sup>1</sup> А.А., Брюханов<sup>2</sup> И.А., Ларин<sup>1</sup> А.В., Трубников<sup>1</sup> Д.Н., Жидомиров<sup>1,3</sup> Г.М.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва,

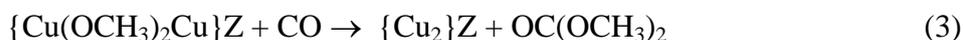
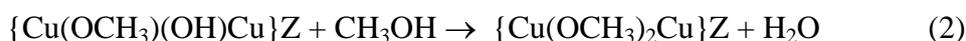
<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

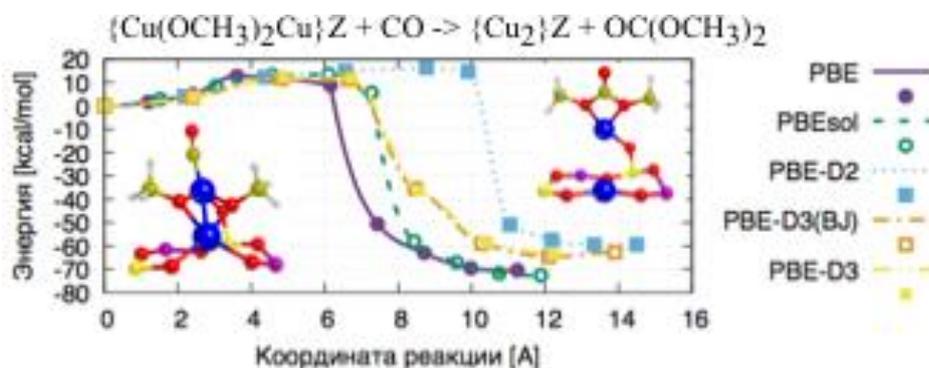
E-mail: rybakovy@gmail.com

Каталитический процесс окислительного карбонилирования метанола на медных формах цеолитов представляет собой экологически чистую альтернативу традиционным методам получения диметилкарбоната с использованием фосгена. При этом точный механизм реакции неизвестен, в литературе рассматривается несколько возможных механизмов [1–3].

Модель реакции CO с кластерами Cu(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu ((3), представлена на рисунке), образующими в результате последовательных реакций биядерного оксокластера меди с молекулами метанола (1)-(2), была предложена по экспериментальным данным реакции с участием CuCl в жидкой фазе [6], но до сих пор не проверялась теоретически.



Для моделирования реакций (1)-(3) использовался метод siNEB [7,8] на уровне теории функционала плотности (DFT) с периодическими граничными условиями (ПГУ) на цеолите CuNaX на уровне PBE [9] и PBEsol [10] с различными методами учета ван дер Ваальсового взаимодействия.



В работе было проведено моделирование всех этапов окислительного карбонилирования (1)-(3), оно подтвердило, что лимитирующей является реакция (3) добавления CO, а рассчитанная энергия активации была близка к экспериментальной [2]. Мы полагаем, что данная схема может корректно описывать окислительное карбонилирование при достаточно большой концентрации меди, когда могут формироваться кластеры из меди и кислорода [11].

#### Список литературы.

1. King S.T. Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu–Y Zeolite // *J. Catal.* 1996. Vol. 161, № 2. P. 530–538.
2. Zheng X., Bell A.T. A Theoretical Investigation of Dimethyl Carbonate Synthesis on Cu–Y Zeolite // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 13. P. 5043–5047.
3. Rybakov A.A. et al. Theoretical aspects of methanol carbonylation on copper-containing zeolites // *Pet. Chem.* 2016. Vol. 56, № 3. P. 259–266.
4. Saegusa T. et al. Carbonate formation by the reaction of cupric methoxide and carbon monoxide // *Tetrahedron Lett.* 1968. Vol. 9, № 7. P. 831–833.
5. Shen Y. et al. Reaction mechanism of dimethyl carbonate synthesis on Cu/ $\beta$  zeolites: DFT and AIM investigations // *RSC Adv.* 2012. Vol. 2, № 18. P. 7109.
6. Saegusa T., Tsuda T., Isayama K. Reaction of cupric alkoxide and carbon monoxide // *J. Org. Chem.* 1970. Vol. 35, № 9. P. 2976–2978.
7. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113, № 22. P. 9901–9904.
8. Sheppard D., Terrell R., Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths. // *J. Chem. Phys.* AIP, 2008. Vol. 128, № 13. P. 134106.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1996. Vol. 77, № 18. P. 3865–3868.
10. Perdew J.P. et al. Generalized gradient approximation for solids and their surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, № 23. P. 136406.
11. Rybakov A.A. et al. Theoretical Analysis of Oxidative Carbonylation of Methanol: Saegusa's Scheme of Dimethylcarbonate Synthesis over Binuclear Cationic Oxo-Clusters in CuNaX Zeolite // *J. Phys. Chem. C.* 2018. P. acs.jpcc.7b10341.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР IN SITU В ИССЛЕДОВАНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ

Колягин<sup>1,2</sup> Ю.Г., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup>ИНХС РАН, Москва

E-mail: iivanova@phys.chem.msu.ru

Гидротермальный синтез является основным методом получения цеолитов и цеолитоподобных материалов. Фундаментальная информация о химических процессах, протекающих в его ходе, является ключевой как для усовершенствования имеющихся синтетических методик, так и для направленной разработки новых. Традиционный подход в изучении механизмов гидротермального синтеза основан на прерывании процесса синтеза, обычно за счёт резкого снижения температуры системы, и последующем выделении и исследовании промежуточных продуктов различными физико-химическими методами анализа. Такой подход получил название «ex situ», так как промежуточные продукты изучаются вне реакционной системы. К основным недостаткам этого подхода относится то, что исследуемое состояние реакционной системы может значительно отличаться от реального. Это сильно снижает возможность получения достоверной информации. Для получения более полной и надёжной информации о механизмах формирования цеолитов в условиях гидротермального синтеза необходимо использование методов прямого наблюдения, так называемых подходов «in situ».

Однако условия гидротермального синтеза (высокие температура и давление, агрессивная химическая среда) и значительная гетерогенность системы предъявляют высокие требования к технической реализации этого подхода. Недавние успехи в области развития спектральных методов ЯМР открывают совершенно новые перспективы в этой области. Основной прогресс в этом направлении связан с разработкой специальных автоклавных ячеек [1-3], которые позволили использовать спектроскопию ЯМР с вращением под магическим углом (ВМУ) для прямого наблюдения за процессами формирования цеолитных материалов в гидротермальных условиях.

В докладе будут проанализированы основные экспериментальные подходы метода ЯМР спектроскопии для исследования гидротермального синтеза in situ, обсуждены возможности метода и области его применения. Преимущества метода для установления механизмов гидротермального синтеза будут проиллюстрированы на примерах прямого наблюдения за синтезом цеолитов ВЕА в щелочной и фторидной среде методом спектроскопии ЯМР ВМУ in situ на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si. Будет показано, что

## КЛ-9

использование многоядерной спектроскопии ЯМР ВМУ *in situ* дает уникальную экспресс-информацию о динамике ядер реагентов, интермедиатов и конечных продуктов непосредственно в ходе гидротермального синтеза. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^1\text{H}$  позволяют получить данные об изменении pH реакционной смеси, о количественном соотношении воды и органического темплата, а также о кинетике превращения/разложения органического темплата. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{13}\text{C}$  дают очень важную информацию о структурообразующем действии органического темплата, позволяют следить за его взаимодействием с неорганическими компонентами реакционной смеси. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  дают возможность наблюдать за состоянием кремнийоксидных фрагментов в растворе и в твердой фазе, исследовать кинетику образования цеолита, а также следить за образованием нестабильных промежуточных фаз, включая протоцеолитные фазы, и за их дальнейшей трансформацией в конечный цеолитный материал. Наконец, ЯМР ВМУ спектроскопия на ядрах  $^{27}\text{Al}$  дает детальную информацию о формировании каталитических (кислотных) центров цеолитных материалов.

Обобщение спектральных данных по динамике различных ядер в ходе гидротермального синтеза позволяет сделать выводы о механизме отдельных стадий синтеза, включая, формирование геля, его старение, зародышеобразование и рост кристаллов, определить кинетические закономерности каждой стадии, идентифицировать промежуточные стабильные и нестабильные продукты, образующиеся в ходе синтеза, и проследить за формированием активных центров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-23-00094).*

### Список литературы.

1. Yu. G. Kolyagin, I. A. Kasyanov, I. I. Ivanova (UNISIT), RUS 2472139, 2011.
2. I.I. Ivanova, Yu.G. Kolyagin, I.A. Kasyanov, A.V. Yakimov, T.O. Bok and D.N. Zarubin *Angew. Chem, Int. Ed.* 56(2017) 15344
3. J. Z. Hu, M. Y. Hu, Z. Zhao, S. Xu, A. Vjunov, H. Shi, D. M. Camaioni, C. H. F. Peden, J. A. Lercher, *Chem. Commun.* 2015.

# Устные доклады

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ H-REY НА ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО  
ГАЗОЙЛЯ НА МНОГОСЛОЙНЫХ ПАКЕТАХ NiMo КАТАЛИЗАТОРОВ**

Данилова<sup>1</sup> И.Г., Дик<sup>1</sup> П.П., Казаков<sup>1</sup> М.О., Габриенко<sup>1</sup> А.А., Паукштис<sup>1</sup> Е.А., Сорокина<sup>2</sup> Т.П.,  
Доронин<sup>2</sup> В.П., Климов<sup>1</sup> О.В., Носков<sup>1</sup> А.С.

<sup>1</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup> *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: danig@catalysis.ru

Гидрокрекинг вакуумного газойля (ВГО), ориентированный преимущественно на получение малосернистой дизельной фракции, является одним из ключевых процессов нефтепереработки. Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными системами, где нанесенный Ni-Mo(W)-S компонент выполняет гидрирующую и обессеривающую функцию, а кислотный компонент обладает крекирующими свойствами. Для увеличения глубины переработки ВГО, стабильности работы и улучшения качества целевого продукта (повышения цетанового числа), в качестве кислотного компонента в составе носителей промышленных катализаторов чаще всего используются USY цеолиты в H- или P3Э- форме с оптимальной кислотностью.

В данной работе проведено исследование брэнстедовской и льюисовской кислотности, типов и термостабильности поверхностных OH-групп серии ультрастабильных H-REY цеолитов ( $M(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)=24-27$ ) в зависимости от содержания  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (0.35, 0.5, 1.17, 1.22 и 3.32 %) и цеолита REY ( $M=6$ ,  $\text{RE}_2\text{O}_3=5.6\%$ ) с использованием комплекса физико-химических методов – ТПД  $\text{NH}_3$ , ИКС адсорбированных молекул-зондов – CO, пиридина и хинолина,  $^1\text{H}$  MAS ЯМР с использованием внутреннего стандарта - бензола и метана,  $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$  MAS ЯМР и  $^{27}\text{Al}$  MAS ЯМР, низкотемпературной адсорбции азота.

В докладе приводится сравнение данных, полученных с использованием разных методик определения концентрации КЦ. На поверхности образцов обнаружено 5 типов БКЦ, концентрация и сила которых обсуждается в докладе в связи с расположением КЦ, доступностью, возможной структурой и содержанием  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . Концентрация наиболее сильных БКЦ ( $\rho_A=1145$  кДж/моль), решеточных Si-O(H)-Al групп с  $\nu_{\text{OH}}$  3630, 3610, и 3560  $\text{cm}^{-1}$ , уменьшается с увеличением концентрации  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . Показано, что концентрация сильных БКЦ ( $\rho_A=1180$  кДж/моль), представляющих собой Si-OH группы на внешней поверхности кристаллитов цеолита, расположенные в непосредственной близости от ЛКЦ ( $\nu_{\text{OH}}$  3730-3735  $\text{cm}^{-1}$ ), пропорциональна концентрации сильных ЛКЦ ( $Q_{\text{CO}}=52-57$  кДж/моль). На поверхности H-REY цеолитов, в отличие от USY с близким модулем, не содержащих  $\text{RE}_2\text{O}_3$  [1], обнаружено наличие двух типов БКЦ средней силы ( $\rho_A=1200-1260$  кДж/моль),

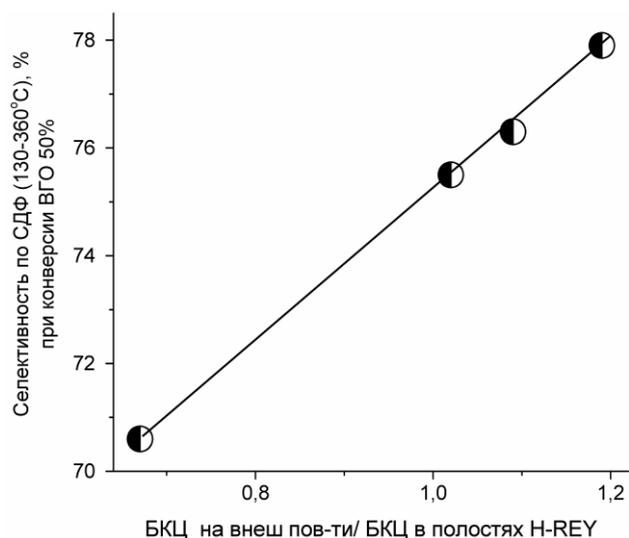
## УД-Ф01

соответствующих мостиковым ОН-группам, связанных с внеклеточными ионами Al и RE, концентрация которых необычно высока и близка к концентрации решеточных БКЦ. Данным центрам соответствуют полосы поглощения в ИКС с  $\nu_{\text{OH}}$  3660-3675 и 3690  $\text{см}^{-1}$  и сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах - 3.4-3.1 и 2.7 м.д., соответственно. Обнаружено, что отмывка цеолитов в винной кислоте от внеклеточных ионов, сопровождающаяся резким уменьшением содержания 6- и 5- координированных атомов Al по данным  $^{27}\text{Al}$  ЯМР, приводит к значительному удалению с поверхности двух типов ОН-групп – с  $\nu_{\text{OH}}$  3690 и 3730  $\text{см}^{-1}$ .

Ni-Mo катализаторы (Mo - 9 и Ni ~ 2,5 мас. %) на основе цеолитсодержащих носителей (30% H-REY + 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) готовили пропиткой по влагоемкости в присутствии лимонной кислоты. Катализаторы были испытаны в гидрокрекинге ВГО в однопроходном режиме с пакетной последовательной загрузкой катализаторов [1]: верхний слой – NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор гидроочистки; средний слой – NiW/AAC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , катализатор гидрокрекинга с аморфным алюмосиликатом; нижний слой – NiMo/H-REY- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолитсодержащий катализатор гидрокрекинга.

Испытания смесового сырья, содержащего прямогонный ВГО (69 мас. %) и вакуумные дистилляты вторичного происхождения проводили при 390-410°C, 16,0 МПа и соотношении  $\text{H}_2$ /сырье 1500 нл/л.

Обнаружена корреляция (Рис. 1) селективности по целевому продукту на катализаторах на основе H-REY близкой текстуры и соотношением между концентрацией сильных и средней силы БКЦ на внешней поверхности и в полостях цеолитов.



**Рис. 1** Селективность образования СДФ от отношения концентрации сильных и средней силы БКЦ на внешней поверхности и в полостях H-REY (по данным ИКС CO).

### Список литературы.

1. Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G. Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Yu., Gerasimov E.Yu., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Catal. Today, 2018, in press. DOI:10.1016/j.cattod.2017.08.048.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОКОНВЕРСИОННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА  
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ  
СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ**

Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,*

*Иваново*

E-mail: valery.prokofev@gmail.com

В процессе синтеза гранулированных цеолитов одной ключевых стадий является термическая обработка гранул, где происходит не только набор прочности гранул за счет спекания, но и формируются кристаллические фазы, которые определяют успех всего синтеза [1,2].

Для исследования твердофазных процессов нашли применение изоконверсионные методы анализа [3]. Обычно данные получают при неизотермических условиях с линейным увеличением температуры во времени ( $\beta = dT/d\tau = \text{const}$ , где  $\beta$  – скорость нагрева,  $T$  – температура,  $\tau$  – время). При этих условиях для гетерогенных реакций скорость процесса выражается хорошо известным общим уравнением:

$$dx/d\tau = \beta dx/dT = k_0 f(x) \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где  $x$  – степень превращения;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $f(x)$  – дифференциальная функция скорости реакции.

Для неизотермических условий Friedman предложил использовать логарифм скорости конверсии  $dx/d\tau$  как функцию соответствующей температуры:

$$\ln(dx/d\tau)|_{x=x_j} = \ln k_0 - E/RT_{kj} + \ln f(x_j)|_{x=x_j}. \quad (2)$$

Интегральные изоконверсионные методы анализа неизотермических данных основаны на интегрировании уравнения (1):

$$G(x) = \int_0^x dx/f(x) = k_0/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT = k_0 E/\beta R \times p(z), \quad (3)$$

где  $z = E/RT$ ;  $p(z)$  – так называемый, температурный интеграл. Используемые методы различаются в зависимости от приближения этого интеграла.

Один из таких методов – это анализ Ozawa–Flynn–Wall (OFW), опирающийся на аппроксимацию Doyle, который при постоянной скорости нагрева  $\beta$  после логарифмирования уравнения (3) дает:

$$\ln \beta \cong \ln(k_0 E/R) - \ln G(x) - 5.3305 + 1.052 E/RT. \quad (4)$$

В методе Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) интеграл  $p(z)$  выражается с использованием приближения Coats–Redfern. После логарифмирования уравнения (3) имеем:

$$\ln(\beta/T^2) \cong \ln(k_0R/E) - \ln(x) - E/RT. \quad (5)$$

На примере смесей  $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}$  и  $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 12\text{NaOH}: 2\text{Al}_2\text{O}_3$  для синтеза гранулированных цеолитов были изучены взаимодействия в твердых смесях при термической обработке [4]. Было показано, что после выпаривания суспензий синтезируются гидратированный LTA цеолит и гидроалюминат натрия. При термической обработке до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  сначала удаляется адсорбционная вода, а затем происходит дегидратация цеолита и гидроалюмината. Прокаливание при температурах более  $500\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к синтезу  $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$  и  $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$  при взаимодействии метакаолина и цеолита с гидроксидом натрия. При температурах более  $700\text{ }^\circ\text{C}$  происходит образование муллита и нефелина. Были рассчитаны кинетические параметры с использованием Friedman анализа (дифференциальный метод), KAS и OFW анализов (интегральные методы). Показано, что все анализы дают похожие зависимости кажущейся энергии активации от степени превращения, а значения  $E$  находятся в диапазоне  $70\text{--}350\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Было установлено, что ультразвуковая пред-обработка позволяет снизить значения кажущейся энергии активации. Также обнаружено, что избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сверх стехиометрии реакции синтеза LTA цеолита является ингибитором реакций образования муллита и нефелина.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00163 А.*

#### Список литературы.

1. Prokof'ev V. Yu., Gordina N.E. Appl Clay Sci. 2014. 101. 44–51.
2. Prokof'ev V. Yu. et al. Micropor Mesopor Mater. 2017. 242. 63–73.
3. Ozawa T. Thermochim Acta. 2000. 355. P. 35–42.
4. Gordina N.E. et al. J Phys Chem Solids. 2017. 110. 297–306.

**МЕТОД ЯМР И ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ БРЕНСТЕДОВСКИХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТОВ**Габриенко<sup>1,2</sup> А.А., Арзуманов<sup>1,2</sup> С.С., Данилова<sup>1</sup> И.Г., Степанов<sup>1,2</sup> А.Г.<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: gabrienko@catalysis.ru

Цеолиты, бесспорно, являются важными объектами для исследования, так как входят в состав катализаторов большого числа промышленных процессов, например, каталитический крекинг, гидрокрекинг, изомеризация бензиновой фракции, твердокислотное алкилирование, каталитическая депарафинизация и т.д. Интерес к цеолитам со стороны как прикладного, так и фундаментального катализа вызван их уникальными свойствами, в частности, наличием бренstedовских кислотных центров (БКЦ) в их составе, которые обуславливают активность и селективность катализаторов на основе цеолитов. Поэтому надежное измерение концентрации различных БКЦ является необходимой, но, как правило, непростой задачей в виду неоднородности свойств данных центров.

В настоящий момент существует несколько методов определения концентрации БКЦ в цеолитах: термогравиметрия, термопрограммируемая десорбция (ТПД), химические методы, ИК-спектроскопия молекул-зондов (ИКС), ИК-спектроскопия с Н-Д обменом (ИКС Н-Д), спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле (MAS ЯМР). Однако каждый из указанных методов обладает недостатками, которые не позволяют получать надежную информацию или проводить рутинные измерения концентрации БКЦ.

Возможное решение данной проблемы заключается в применении метода ИК-спектроскопии (ИКС) для определения абсолютных концентраций БКЦ напрямую из интенсивностей соответствующих полос поглощения  $\nu_{OH}$  гидроксильных (О-Н) групп. Такой подход, по нашему мнению, является наиболее надежным. Однако для этого необходимо использовать закон Бугера-Ламберта-Бера<sup>1</sup>:

$$C = \frac{A}{A_0} \cdot \frac{S_{IR}}{m_z},$$

а значит нужно знать величины интегральных молярных коэффициентов поглощения ( $A_0$ ) для соответствующих полос  $\nu_{OH}$  [1-3]. К сожалению, коэффициенты  $A_0$  известны только для ограниченного числа цеолитов. Кроме того, существует большой разброс в найденных значениях (отличия в 2–10 раз) [3], что, очевидно, связано с косвенными и очень трудоемкими методами определения коэффициентов  $A_0$  [4].

<sup>1</sup> $C$  – концентрация адсорбированных молекул основания (моль/г),  $A$  – интегральная интенсивность полосы поглощения протонированного основания ( $cm^{-1}$ ),  $A_0$  – интегральный молярный коэффициент поглощения ( $cm/моль$ ),  $S_{IR}$  – площадь пучка ИК света ( $cm^2$ ),  $m_z$  – масса цеолита (г).

## УД-Ф03

Таким образом, задачей данной работы было максимально надежное определение величин интегральных молярных коэффициентов поглощения ( $A_0$ ). Для этого был привлечен метод MAS ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ , с помощью которого О–Н группы цеолитов также наблюдаются напрямую, а сигналы в  $^1\text{H}$  MAS ЯМР спектрах пропорциональны концентрации соответствующих О–Н групп [5-6]. Это позволило измерить концентрации различных БКЦ для нескольких типов цеолитов (одномерные и трехмерные цеолиты типа ZSM), причем точность измерения составила 5–15%. В последствии результаты метода ЯМР были использованы для расчета величин коэффициентов  $A_0$ , исходя из интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения групп О–Н, наблюдаемых в ИК спектрах цеолитов.

Как следствие, был разработан и опробован надежный метод определения абсолютных концентраций БКЦ цеолитов, объединяющий возможности ЯМР и ИК спектроскопии. Это позволит в дальнейшем применять сравнительно более простую методологию ИК экспериментов для анализа бренstedовской кислотности цеолитов, в том числе для получения абсолютных концентраций БКЦ, различных по своей кислотной силе, как для исходных цеолитов, так и получаемых на их основе носителей, а также нанесенных бифункциональных катализаторов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 18-03-00189).*

### Список литературы.

1. E. G. Derouane, J. C. Vadrine, R. Ramos Pinto, P. M. Borges, L. Costa, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, Catal. Rev. 55 (2013) 454.
2. Е. А. Паукштис, Э. Н. Юрченко, Успехи химии 52 (1983) 426.
3. Е. А. Паукштис, Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Наука, Новосибирск, 1992.
4. S. Khabtou, T. Chevreau, J. C. Lavalley, Microporous Mater. 3 (1994) 133.
5. V. B. Kazansky, A. I. Serykh, V. Semmer-Herledan, J. Fraissard, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 966.
6. A. A. Gabrienko, I. G. Danilova, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, A. G. Stepanov, Microporous Mesoporous Mat. 131 (2010) 210.

**СТРУКТУРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ  
КАРКАСАХ КАК КЛЮЧЕВОЙ ФАКТОР ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Колоколов<sup>1,2</sup> Д.И., Художитков<sup>1,2</sup> А.Э., Степанов<sup>1,2</sup> А.Г

<sup>1</sup>*Институт Катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск*

E-mail: kdi@catalysis.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой новый класс твердых микропористых материалов с регулярной пористой структурой и являются перспективным направлением для развития энергоэффективных технологий адсорбции и разделения углеводородных смесей. МОК устроены по модульному принципу: структура каркаса складывается из неорганических узлов связанных между собой органическими мостиковыми фрагментами – линкерами. Ключевыми особенностями данных материалов является наличие большого разнообразия типов структур, рекордно высокие величины удельной поверхности пор и их объема, а также относительно (цеолитов) легкий процесс синтеза. С практической точки зрения, именно возможность существенно варьировать химический состав структуры является одним из главных отличий МОК от традиционных сорбентов (цеолитов, SAPO/APO, углеродных материалов). Кроме этого, характерные температуры протекания процессов адсорбции, разделения и десорбции углеводородов на МОК заметно ниже по сравнению с условиями для аналогичных процессов на цеолитах. Однако следствием гибридного строения МОК является также большая гибкость и подвижность структуры каркаса. Это приводит к тому, что молекулярные механизмы процессов адсорбции и диффузии в МОК устроены иначе относительно пористых материалов с более жесткой структурой, например, таких как цеолиты. Таким образом, для понимания механизмов молекулярного транспорта адсорбата в МОК необходимо знать характер структурной подвижности органических линкеров каркаса.

При помощи <sup>2</sup>N ЯМР спектроскопии твердого тела, нами была дана подробная характеристика структурной подвижности ряда перспективных МОК (MIL-53<sup>1,2</sup>, ZIF-8<sup>3,4</sup>, и др.) и показано, что наблюдаемая динамика зачастую является ключевым фактором при изучении механизма селективности в процессах разделения углеводородных смесей.

В данном докладе будут представлены последние результаты изучения влияния структурной подвижности линкеров в МОК MIL-53 на механизм селективности разделения пара и орто изомеров ксилола. Также будет показано, что эффективность разделение легких углеводородов на ZIF-8, существенным образом регулируется структурной подвижностью

## УД-Ф04

каркаса последнего. Также, будут представлены последние результаты о возможности воздействия на подвижность линкеров в ZIF-8 при помощи внешних электрических полей.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом в рамках гранта РФФ №17-73-10135.*

### Список литературы.

1. Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Jobic, H. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 15978–15984.
2. Khudozhitkov, A. E.; Jobic, H.; Freude, D.; Haase, J.; Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 21704.
3. Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Jobic, H. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 27512.
4. Knebel, A.; Geppert, B.; Volgmann, K.; Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Twiefel, J.; Heitjans, P.; Volkmer, D.; Carol, J. Science 2017, 358 (6361), 347-351.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Артюшевский<sup>1</sup> Н.А., Коложвари<sup>1,2</sup> Б.А., Дрожжин<sup>1</sup> В.Р. Федосов<sup>1</sup> Д.А.

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

<sup>2</sup> *Институт Нефтехимического Синтеза РАН имени А.В.Топчиева, Москва*

E-mail: naartsiusheuski@gmail.ru

Цеолиты являются перспективным материалом для создания защитных, каталитических, мембранных, сорбционных и сенсорных покрытий благодаря высокой термической и химической устойчивости, а также наличия системы внутрикристаллических пор молекулярного диаметра. Одной из основных задач является получение сплошных бездефектных равномерных цеолитных покрытий на металлических носителях, поскольку такие материалы могут быть использованы в качестве селективных электродов. В настоящее время для создания таких слоев на поверхности металла применяют методы предварительного нанесения зародышей целевой фазы, функционализации поверхности полимерным слоем и прививка поверхностно-активных веществ. Недостатками этих традиционных методов являются дороговизна, высокая чувствительность к качеству подложки и, в некоторых случаях, ухудшение контакта металл/цеолит, что весьма важно при создании электродов. Таким образом, разработка новых эффективных методов получения высококачественных цеолитных покрытий на металлических носителях является актуальной и важной задачей.

В настоящей работе цеолитные покрытия структур LTA и MFI кристаллизовали на подложках из нержавеющей стали марки 316L. Для устранения механических неровностей, мешающих образованию тонкого равномерного слоя цеолита, подложку предварительно подвергали электрохимической полировке в растворе кислот. Цеолитный слой структуры LTA, кристаллизующийся на электрохимически предобработанных подложках был более однородным, чем на исходных, и не наследовал рисунка неровностей стали. Однако сплошное цеолитное покрытие не образовалось, что свидетельствует о замедлении процесса зародышеобразования (рис. 1а). Для улучшения характеристик слоя нами была предложена дополнительная стадия электрохимической активации поверхности последовательным окислением и восстановлением в растворе щёлочи. Такая процедура предобработки приводит к образованию на подложке большего количества кристаллов меньшего размера, формирующих тонкое сплошное покрытие (рис. 1б).

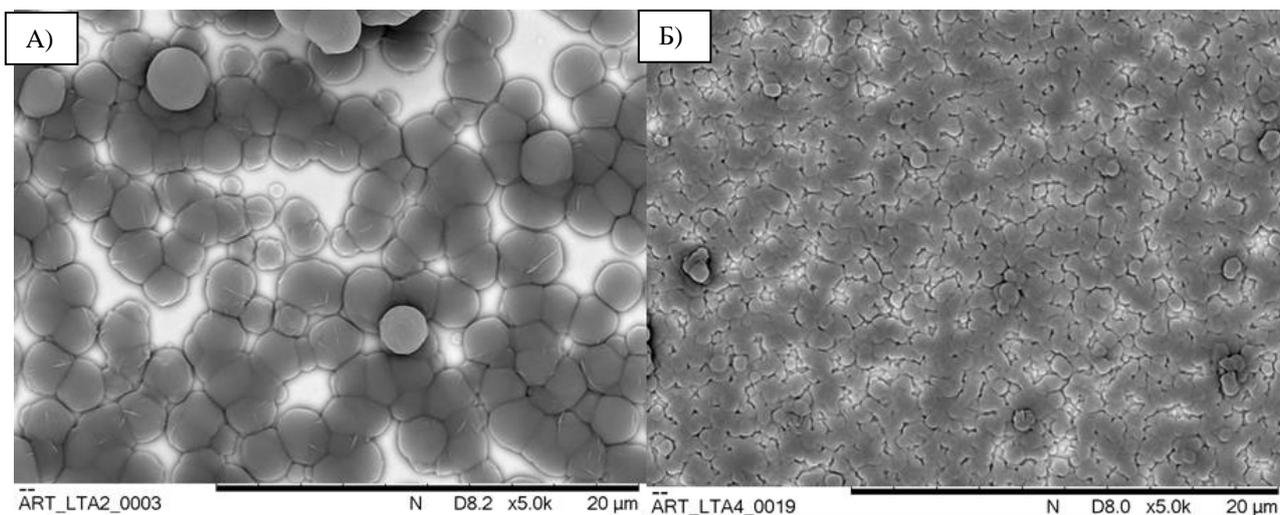


Рисунок 1. Слой цеолита LTA на поверхности металлического носителя

А) с предварительной электрохимической полировкой

Б) с предварительной электрохимической полировкой и последующей электрохимической активацией.

На примере менее симметричной кристаллической структуры MFI установлено, что такая двухстадийная процедура электрохимической активации подложки также способствует образованию ориентированных слоёв (рис. 2). Предварительная обработка металла позволит добиться равномерного сплошного покрытия поверхности, при этом большая часть образующихся кристаллов ориентированы в плоскости.

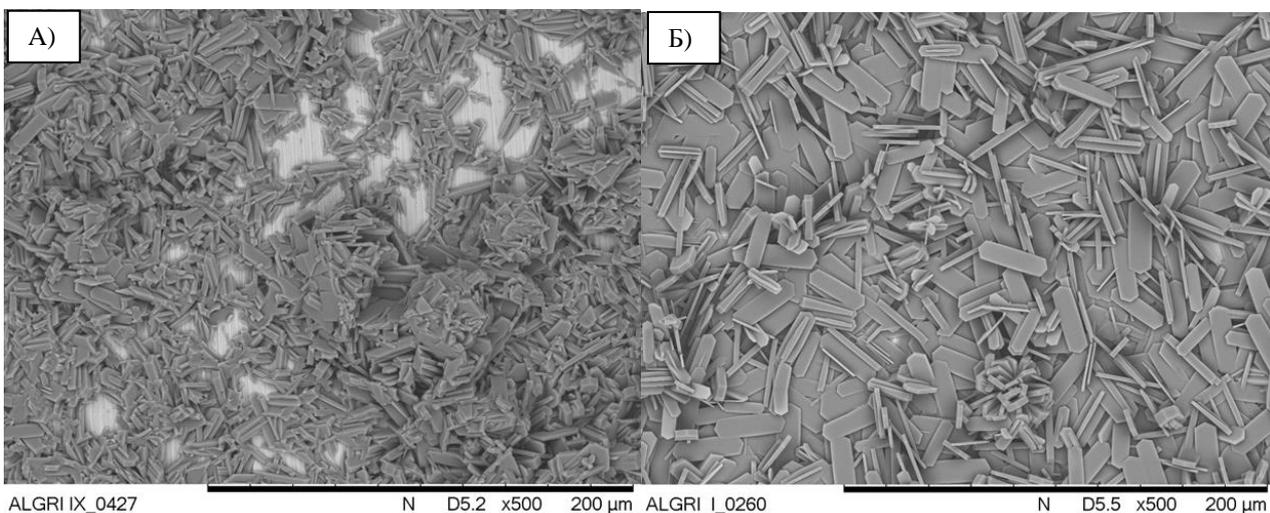


Рисунок 2. Слой цеолита MFI на поверхности металлического носителя

А) без предварительной модификации

Б) с предварительной электрохимической полировкой и электрохимической активацией

Таким образом, разработанная методика электрохимической активации поверхности нержавеющей стали позволяет существенно улучшить качество получаемых на стальных подложках цеолитных покрытий структур MFI и LTA.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-38-00923 «мол\_а».*

**ЦЕОЛИТЫ: ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕКСТУРОЙ**

Сашкина<sup>1,2</sup> К.А., Аюпов<sup>1</sup> А.Б., Лысиков<sup>1,2</sup> А.И., Рудина<sup>1</sup> Н.А., Пархомчук<sup>1,2</sup> Е.В.

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: sashkina@catalysis.ru

Диффузионные ограничения внутри микропор цеолитов приводят к низкой степени использования и быстрой дезактивации традиционных цеолитов в ряде нефтехимических процессов, таких как крекинг, изомеризация и алкилирование [1]. Для решения проблемы эффективного использования поверхности цеолитных катализаторов активно развиваются методы синтеза «иерархических» цеолитов, содержащих помимо микропор дополнительную транспортную систему мезо/макропор [2]. Согласно данным исследований последних десяти лет иерархические цеолиты оказались эффективнее и стабильнее традиционных микропористых катализаторов в промышленно важных реакциях синтеза этилбензола, каталитического крекинга и изомеризации [3,4].

В рамках нашего исследования разработаны методы синтеза иерархических цеолитов ZSM-5,  $\beta$  [5] и Fe-силикалита-1 [6,7], состоящих из плотно упакованных монодисперсных нанокристаллов, двумя методами: структурирования нанокристаллов и темплатного синтеза с применением монодисперсных полистирольных микросфер, формирующих макропоры (рис. 1). Для практики темплатный синтез имеет преимущество по сравнению с методом структурирования нанокристаллов ввиду простоты и высокой скорости отделения и дальнейших обработок продуктов синтеза. Выделение нанокристаллов из суспензий и их промывание до  $\text{pH}=7$  требует проведения нескольких серий центрифугирования/УЗ редиспердирования, в лабораторных условиях занимающих не менее недели. С другой стороны, существуют способы отделения наночастиц от растворителя, основанные на снижении их коллоидной стабильности (высаливание, вымораживание и т. д.), практическое применение которых может быть целесообразным.

Иерархические цеолиты, имеют одновременно высокую поверхность, измеряемую методом БЭТ ( $> 450 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокую поверхность и мезо- и макропор ( $> 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), при сохранении объема микропор, характерного для традиционных цеолитов. Разрабатываемые методы синтеза иерархических цеолитов предоставляют возможность выбора цеолитного материала в зависимости от требуемых структурных, текстурных и каталитических свойств.

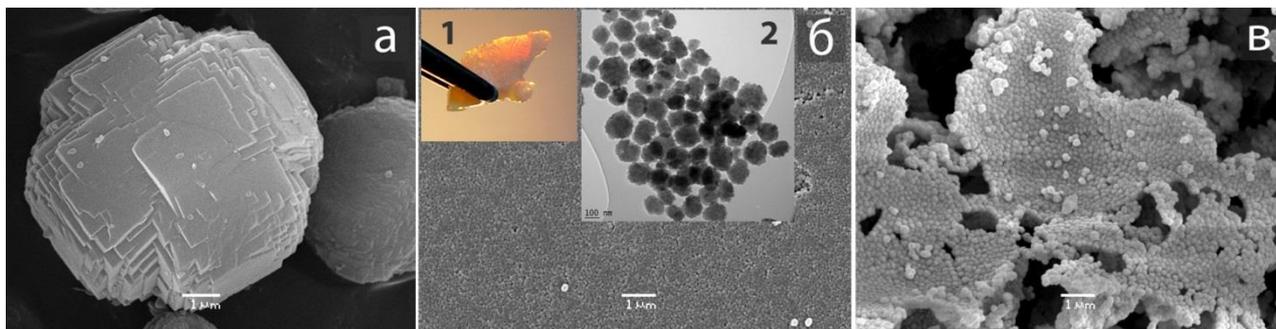


Рис. 1. Снимки сканирующей электронной микроскопии цеолитов: а) традиционного Fe-силикалита-1, б) иерархического Fe-силикалита-1, полученного структурированием нанокристаллов, и в) иерархического Fe-силикалита-1, полученного с помощью полистирольных микросфер. Вставки 1, 2 – фотография и снимок просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), соответственно.

*Работа была финансово поддержана Минобрнауки России Уникальный идентификатор проекта №RFMEFI60417X0159, тема «Разработка методов гидропереработки мазута в высококачественные судовые топлива на макропористых катализаторах».*

#### Список литературы.

1. J. Perez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J. C. Groen. Chem. Soc. Rev. – 2008. – N. 37. – P. 2530–2542.
2. W. Schwieger, A.G. Machoke, T. Weissenberger, A. Inayat, T. Selvam, M. Klumpp, A. Inayat. Chem. Soc. Rev. – 2016. – V. 45, – P. 3353.
3. M.S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, C.H. Christensen. Catalysis Today. – 2011. – V. 168. – P. 3–16.
4. M. Hartmann, A.G. Machoke, W. Schwieger. Chem. Soc. Rev. – 2016 – V. 45. – P. – 3313–3330.
5. K.A. Sashkina, N.A. Rudina, A.B. Ayupov, E.V. Parkhomchuk. Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – N. 11. – P. 11418–11424.
6. Е.В. Пархомчук, К.А. Сашкина, В.Н. Пармон. Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор // Нефтехимия. – 2016. – Т. 3. – № 56. – С. 1–8, 2016.
7. K.A. Sashkina, A.V. Polukhin, V.S. Labko, A.B. Ayupov, A.I. Lysikov, E.V. Parkhomchuk. Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – V. 185. – P. 353–361.
8. K.A. Sashkina, Z. Qi, W. Wu, A.B. Ayupov, A.I. Lysikov, E.V. Parkhomchuk. Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 244. – P. 93–100.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АНАЛЬЦИМА И КОМПОЗИТА $ZrO_2$ -АНАЛЬЦИМ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

Кутихина<sup>1</sup> Е.А., Черных<sup>1</sup> Я.Ю., Верещагина<sup>1</sup> Т.А.

<sup>1</sup>ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

E-mail: ekaterina\_kutikhina@mail.ru

В работе изучена возможность синтеза в гидротермальных условиях цеолита анальцима (ANA) и Zr-содержащего анальцима с использованием ценосфер летучих зол от сжигания угля в качестве источника кремния и алюминия.

Гидротермальный синтез проводили с использованием узкой фракции ценосфер (Рис. 1а) ( $Si/Al = 2,7$ , стеклофаза – 95,4 мас. %;  $\rho_{нас.} = 0,38 \text{ г/см}^3$ ) в среде 1,5 М NaOH при отношении жидкость/твердое = 5/1 (об.) и температуре 150 °С при вращении реактора в вертикальной плоскости со скоростью 30 об/мин (Режим 1) и с перемешиванием мешалкой в горизонтальной плоскости со скоростью 50 об/мин (Режим 2).

В результате синтеза были получены два микросферических продукта, содержащие кубический анальцим состава  $Na_{0,986}(Al_{0,986}Si_{2,014}O_6)(H_2O)_{0,977}$  (пр. гр. Ia-3d,  $a = 13,7319 (4) \text{ \AA}$ ), которые отличались размером цеолитных кристаллов. Как видно из рисунка 1б, в первом режиме синтеза кристаллы анальцима размером от 5 до 50 мкм локализованы на поверхности непревращенного стекла микросфер. Изменение режима перемешивания реакционной смеси позволило получить более однородный по структуре микросферический продукт, стенка которого сформирована из кристаллов анальцима размером в среднем 2-7 мкм. (Рис. 1в).

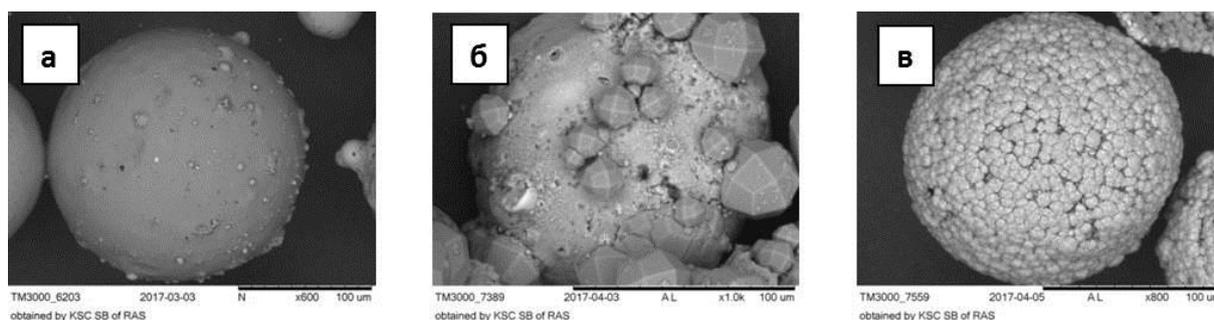


Рис. 1. РЭМ снимки (а) исходных ценосфер и продуктов гидротермального превращения, полученных (б) при вращении реактора в вертикальной плоскости и (в) перемешивании мешалкой в горизонтальной плоскости.

## УД-М02

В этих же условиях, но с добавлением соли циркония был получен композитный анальцим, содержащий включения аморфного диоксида циркония (Рис. 2).

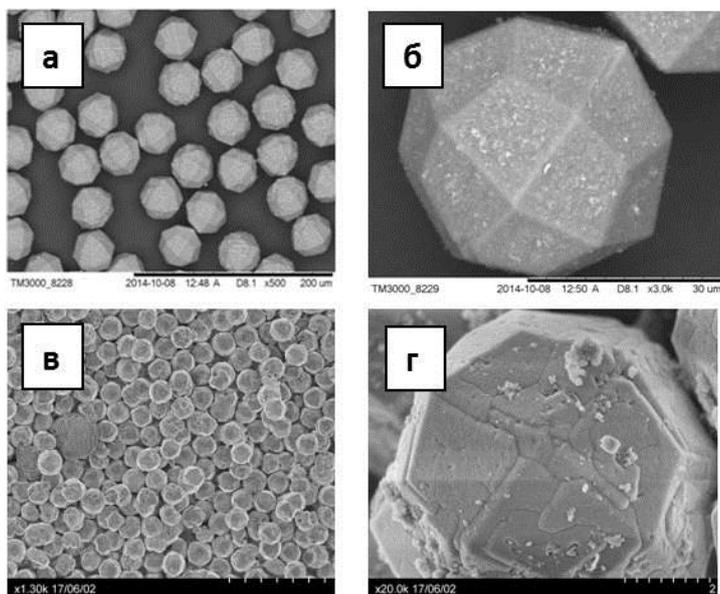


Рис. 2. РЭМ снимки композита  $ZrO_2$ -анальцим, полученного (а, б) при вращении реактора в вертикальной плоскости и (в, г) перемешивании мешалкой в горизонтальной плоскости.

Установлено, что изменение режима синтеза позволяет получать Zr-содержащий анальцим с узким распределением частиц по размеру с максимумами  $\sim 40$  мкм (Режим 1) (Рис. 2 а, б) и 5 мкм (Режим 2) (Рис. 2 в, г). По данным РЭМ-ЭДС содержание Zr в композите составило около 4,5 мас. %.

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов РЗЭ (на примере  $Nd^{3+}$ ) как имитаторов актиноидов (III). Определены изотермы сорбции катионов неодима для

индивидуального и композитного анальцима в области низких концентраций неодима (0,5-50 мг/л). Рассчитаны с помощью модели Ленгмюра характеристики процесса сорбции – предельная сорбция ( $A_m = 22,1$  и  $33,8$  мг/г) и коэффициент распределения ( $K_D \approx 0,2 \cdot 10^6$  мл/г), значения которых указывают на удовлетворительные равновесные параметры процесса сорбции.

Выявленные в работе общие закономерности формирования композитного материала могут быть использованы для получения неорганических сорбентов с сорбционными центрами разных типов, а также способных к превращению в конечную форму захоронения радионуклидов жидких отходов на основе цирконоалюмосиликатной керамики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00358 «мол\_а».*

**СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ГИДРОТАЛЬКИТА,  
СОДЕРЖАЩИЕ КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

Лебедева О.Е., Рыльцова И.Г.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород*

E-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

Структура слоистых двойных гидроксидов (СДГ) является производной структуры брусита  $Mg(OH)_2$ . Катионы металлов расположены в центрах октаэдров, вершины которых содержат гидроксид-ионы. Октаэдры соединяются с образованием бесконечных двумерных слоев. Изоморфное замещение части двухзарядных катионов магния в структуре брусита на трехзарядные катионы приводит к формированию избыточного положительного заряда, который компенсируется анионами. Межслоевое пространство, в котором располагаются анионы и молекулы воды, обладает значительными размерами и позволяет отнести СДГ к разряду пористых материалов.

Природа и соотношение двух- и трехзарядных катионов бруситоподобных слоев, анионный состав межслоевого пространства могут изменяться в широком диапазоне, создавая большой класс изоструктурных материалов. Варьирование данных параметров позволяет генерировать специфические каталитические, оптические и магнитные свойства СДГ или продуктов их термической деструкции, расширяя тем самым области потенциального применения данных материалов, что и обуславливает повышенный интерес к этому классу соединений.

Разнообразие подходов к синтезу СДГ позволяет регулировать их текстурные характеристики. Существует ряд публикаций, в которых демонстрируется, что СДГ и продукты их термической деструкции могут проявлять свойства мезопористых материалов [1-3]. Кроме того, на основе СДГ могут быть получены мезопористые гибридные материалы [4].

Настоящая работа направлена на синтез и исследование СДГ, содержащих металлы в нестабильных степенях окисления.

Показано, что методом соосаждения компонентов из растворов при переменном рН в присутствии пероксида водорода могут быть синтезированы СДГ, содержащие в структуре бруситоподобных слоев катионы  $Co^{3+}$ . Увеличение содержания кобальта приводит к существенной деформации кристаллической решетки, что в свою очередь вызывает значительное отклонение отношения  $M^{2+}/M^{3+}$  от 3 (задаваемого при синтезе из расчёта на идеализированную формулу для гидроталькитоподобных соединений). Для серии образцов были получены значения  $M^{2+}/M^{3+}$  от 1,5 до 7,85. В свою очередь для ряда смешанных СДГ,

### УД-М03

содержащих одновременно трехзарядные катионы кобальта и железа, концентрационной диапазон для кобальта в нестабильной степени окисления существенно расширяется ( $0 < x < 0.227$ ).

Сравнительно недавно нами было продемонстрировано, что в структуре СДГ могут быть стабилизированы катионы  $Ni^{3+}$ . Синтез был осуществлен с использованием гипохлорита в качестве окислителя. Было показано, что никель практически не восстанавливается при хранении в течение длительного времени. На данном этапе исследований однофазные продукты для состава  $Mg_{(1-y-x)}Al_yNi_x$  получены в диапазоне значений  $x$  ниже, чем в случае  $Mg_{(1-y-x)}Al_yCo_x$ -СДГ. Максимальное значение  $x$  для данной серии составило 0,058. В то же время степень кристалличности образцов данной серии согласно данным РФА значительно выше, отношение  $M^{2+}/M^{3+}$  также достаточно однородно для всех образцов ( $M^{2+}/M^{3+}$  от 2,25 до 2,70).

Еще одним примером является синтез СДГ, содержащих катионы  $Ce^{3+}$ . Этот пример иллюстрирует, что в структуре СДГ могут быть стабилизированы не только максимально окисленные, но и промежуточные степени окисления катионов металлов.

Все вышеперечисленные образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов: РФА, ТГ-ДСК, ИК-Фурье спектроскопия, ТЭМ и СЭМ. Результаты подтверждают существование СДГ с вышеупомянутыми катионами в структуре бруситоподобного слоя. Для ряда образцов окислительно-восстановительные свойства изучены методом температурно-программированного восстановления (ТПВ).

#### Список литературы.

1. Song Y. et.al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. 148. 159–165.
2. Tichit D., et.al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. 539-546.
3. Chen C., et.al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. 2. 15102.
4. Wing L. J. Kwok, et.al. // *Dalton Transactions*. 2017. DOI: 10.1039/c7dt03861e

**ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОЙ ЧИСТОТЫ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ  
АЛЮМОФОСФАТОВ И СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ AEL ОТ  
СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ ГЕЛЕЙ**

Аглиуллин<sup>1</sup> М.Р., Хайруллина<sup>2</sup> З.Р., Файзуллин<sup>1</sup> А.В.,

Петров<sup>2</sup> А.И., Бадретдинова<sup>2</sup> А.А., Кутепов<sup>1</sup> Б.И.

<sup>1</sup>*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

E-mail: Maratradikovich@mail.ru

Благодаря одномерной канальной структуре с размером пор 0.40\*0.65 нм и наличию более слабых кислотных центров, чем в микропористых кристаллических алюмосиликатах силикоалюмофосфат SAPO-11 (структурный тип AEL) является перспективной каталитической системой для гидроизомеризации высших n-парафинов [1], метелирования ароматических углеводородов [2,3] и изомеризации циклогексаноноксима в капролактам [4]. Несмотря на большое количество публикаций по его синтезу [5,6], проблема синтеза упомянутого выше материала высокой фазовой чистоты и степени кристалличности все еще остается не решенной.

В данной работе исследовано влияние природы источника алюминия, порядка смешения источников фосфора, алюминия и кремния; температуры и продолжительности выдержки исходного геля на фазовый и химический состав алюмофосфатов и силикоалюмофосфатов со структурой AEL.

Алюмофосфаты и силикоалюмофосфаты со структурой AEL синтезировали по методике описанной в [7] из геля состава  $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0-0.3\text{SiO}_2) \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ . В качестве источника Al, P и Si использовали изопропоксид, псевдобемит Sasol SB и бемит ООО "ИСХЗК",  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) и тетраэтилортосиликат, соответственно.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР спектроскопии  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{29}\text{Si}$ , сканирующей электронной микроскопии, адсорбции азота, ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина и термопрограммированной десорбции аммиака.

Показано, что в зависимости от реакционной способности источника алюминия, порядка смешения исходных компонентов и продолжительности выдержки геля при 90 °С формируются гели с различным содержанием фосфата ди-n-пропиламина, нерастворенного исходного источника алюминия, аморфного алюмофосфата и варисцита.

Установлено, что преобладание в геле аморфного алюмофосфата и варисцита позволяет кристаллизовать алюмофосфаты и силикоалюмофосфаты со структурой AEL

## УД-М04

высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%. Синтезированные силикоалюмофосфаты имеют удельную поверхность 500-600 м<sup>2</sup>/г, удельный объем микропор 0.11-0.14 см<sup>3</sup>/г, удельный объем мезопор 0.08-0.10 см<sup>3</sup>/г и суммарную кислотность по аммиаку 300-700 мкмоль/г.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол\_а № 18-33-00077.*

### Список литературы.

1. H. Deldari Applied Catalysis A: General 293 (2005) 1–10
2. X. Wang et al. Korean J. Chem. Eng. (2016) 1-4
3. Zhirong Zhu et al. Microporous and Mesoporous Materials 88 (2006) 16–21
4. Puyam S. Singh et al. Applied Catalysis A: General 136 (1996) 249-263
5. Zhichao Yang et al. Journal of Energy Chemistry 26 (2017) 688-694
6. Zhou Chen et al. Journal of Materials 52 (2017) 4460–4471
7. Lok B. M. et al. U. S. Patent, 4440871. 1984.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТОВ SAPO-11 И ПРОДУКТОВ ЕГО СИНТЕЗА

Чуньмей<sup>1</sup> Ду, Токтарев<sup>2</sup> А.В., Аксёнов<sup>2</sup> Д.Г., Коденев<sup>2</sup> Е.Г., Ечевский<sup>2</sup> Г.В.

<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск.

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск.

E-mail: atok@catalysis.ru

Цеолитоподобные силикоалюмофосфаты SAPO-11 со структурой типа AEL синтезировались из гидрогелей, имеющих мольный состав  $1\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{P}_2\text{O}_5:1(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}:x\text{SiO}_2:40\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1.2$ ), в статических условиях гидротермального синтеза при температуре 180 °С с использованием силиказоля и тетраэтилортосиликат (ТЭОС).

Результаты синтеза в течение 48 часов показали, что во всём исследованном диапазоне концентраций кремния продуктом синтеза был (силико)алюмофосфат со структурой типа AEL.

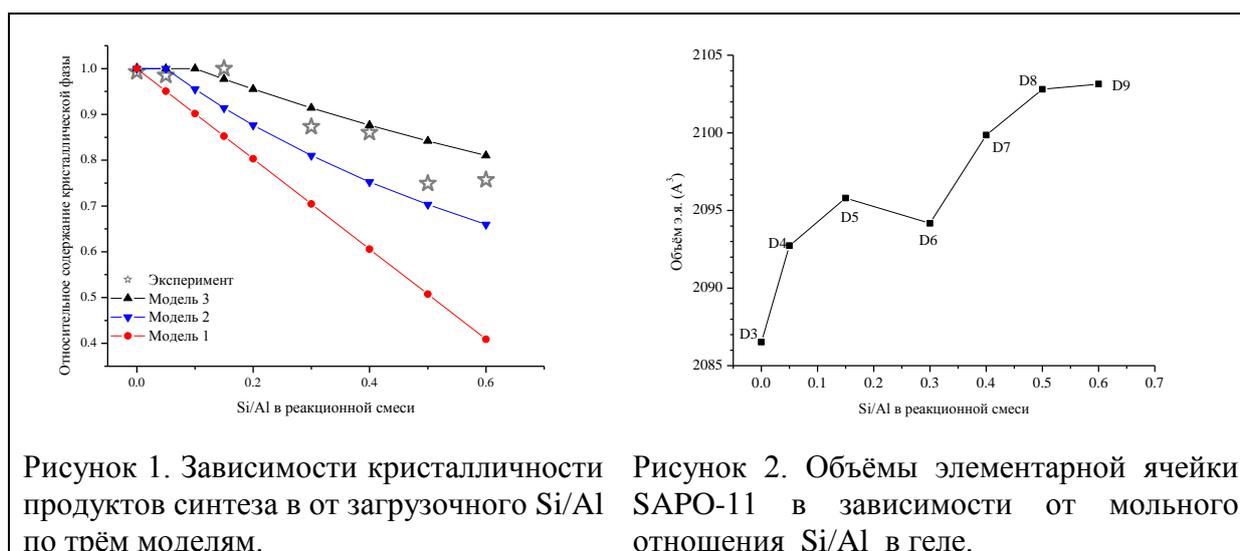


Рисунок 1. Зависимости кристалличности продуктов синтеза в от загрузочного Si/Al по трём моделям.

Рисунок 2. Объёмы элементарной ячейки SAPO-11 в зависимости от мольного отношения Si/Al в геле.

Снижение кристалличности для образцов с  $\text{Si}/\text{Al} > 0,15$  (Рис. 1) объясняется нарастанием количества аморфной фазы с увеличением количества  $\text{SiO}_2$ . Моделирование распределения кремния между фазой AEL и аморфной фазой показывает, что продукт синтеза представляет собой смесь силикоалюмофосфата SAPO-11 и аморфная  $\text{SiO}_2$ .

Химический анализ указывает на то, что практически весь введённый кремний переходит в твёрдый продукт синтеза. Доля атомов кремния, приходящихся на один БКЦ, выявленных методом термодесорбции аммиака меняется от 2 - 3 для малых концентраций кремния, 5 - 7 для средних концентраций, и до 15 - 19 для больших концентраций кремния в образце.

Вхождение атомов кремния в состав кристаллической фазы SAPO-11 подтверждается также измеренными параметрами решётки (Рис. 2). Идентичное поведение, показанное на

## УД-М05

Рис. 2, имеет и зависимость числа молекул дипропиламина в элементарной ячейке SAPO-11 от мольного отношения Si/Al в геле.

Данные растровой электронной микроскопии показали, что частицы кристаллической фазы SAPO-11 имеют сложное иерархическое строение (Рис. 3). Частицы имеют вид сноповидных агрегатов расщеплённых кристаллов с широким распределением агрегатов по длине от 10 до 100 микрон. Детальное рассмотрение «отщеплённого» луча агрегата показывает его составное строение из ориентированных призматических кристаллов (Рис. 3, врезка).

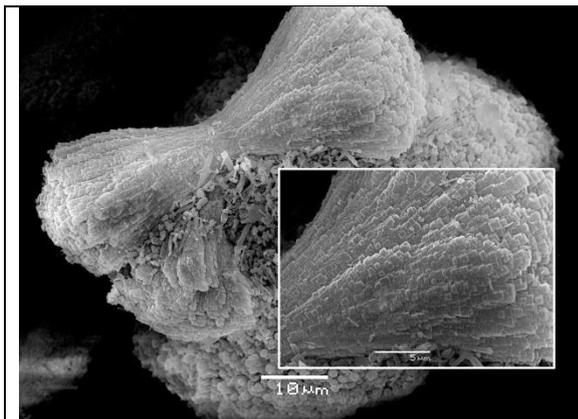


Рисунок 3. Микрофотография агрегатов SAPO-11 (Si/Al=0.05), полученных с золом SiO<sub>2</sub>.

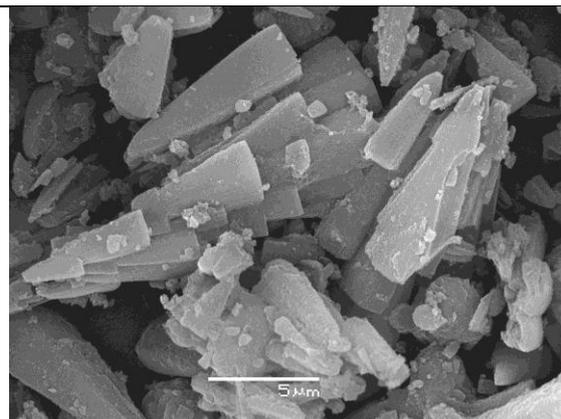


Рисунок 4. Микрофотография кристаллов SAPO-11 (Si/Al=0.2), полученных с ТЭОС.

Исследование кристаллизации SAPO-11 при малых временах синтеза показало, что в интервале 1 – 6 часов происходит полная замена первичной кристаллической фазы VPI-5 на SAPO-11. Можно предположить, что наблюдаемая морфология для SAPO-11 является результатом псевдоморфозного превращения VPI-5.

Замена силиказоля на ТЭОС проявилась в том, что образование SAPO-11 резко тормозится при концентрации Si/Al > 0,05. SAPO-11 с Si/Al = 0,05 имел после 48 часов синтеза схожую морфологию кристаллов с зольным вариантом, Вместе с тем кристаллы SAPO-11 с Si/Al = 0,2 после 7 дней синтеза имели отличающуюся, пирамидальную, форму (Рис. 4).

Исследование кристаллизации SAPO-11 при очень больших временах синтеза показало, что в течение 1 месяца не наблюдается перекристаллизация SAPO-11. Однако после 2 месяцев кристаллизации ALPO-11 полностью превратился в алюмофосфат аугелит, Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>, а SAPO-11 (Si/Al = 0,15) частично перекристаллизовался с образованием новой фазы, возможно слоистого строения. Это наблюдение, ранее не описанное в литературе, может служить косвенным свидетельством о молекулярном характере распределения кремния в решётке SAPO-11.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ИОННОГО ОБМЕНА ЦЕОЛИТА ТИПА FAU ПРИ СИНТЕЗЕ  
АКТИВНОГО И СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ  
ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ**

Герзелиев И.М., Остроумова В.А., Басханова М.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: ostroumova@ips.ac.ru

В последние годы уделяется значительное внимание использованию волновых воздействий на физико-химические процессы и каталитические реакции [1].

В настоящей работе рассматривается влияние ультразвуковой обработки при ионном обмене гранулированного без связующих цеолита типа NaX.

Для сравнительной оценки ионный обмен проводился при механическом перемешивании над гранулами (образец №1) и при ультразвуковой обработке (при силе тока 2,6 А, образец №2) в растворах солей с промежуточными операциями сушки (120°C – 8 ч) и прокалики (300°C – 1,5 ч, 450°C – 2,5 ч) после каждой стадии ионного обмена. Условия обработки цеолитов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия обработок цеолита NaX растворами солей

Образец	Номер обработки				Т <sub>обр.</sub> , °С	τ <sub>обр.</sub> , ч	Массовое отношение раствор гранулы	Условия обработки
	I	II	III	IV				
	Концентрация растворов, г/л							
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>					Перемешивание над гранулами
№1	37,5	135	135	26,5	80	2	8 : 1	Ультразвуковая обработка
№2								

**Условные обозначения:** Т<sub>обр.</sub> – температура обработки, τ<sub>обр.</sub> – время обработки

Результаты химического анализа полученных образцов показали, что ультразвуковая обработка цеолита в растворе является эффективным способом замещения натрия в цеолите, позволяющая достичь степени замещения катионов натрия 99% по сравнению с 96% на образце, полученном ионным обменом при перемешивании над гранулами (рисунок 1).

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определено, что удельная поверхность для образца №2 составила 426 м<sup>2</sup>/г при соотношении микро-/мезопоры 3,0 по сравнению с 410 м<sup>2</sup>/г при соотношении микро-/мезопоры 2,8 для образца №1, что свидетельствует о большем сохранении структуры исходного цеолита (479 м<sup>2</sup>/г при соотношении микро-/мезопоры 5,0) для образца №2.

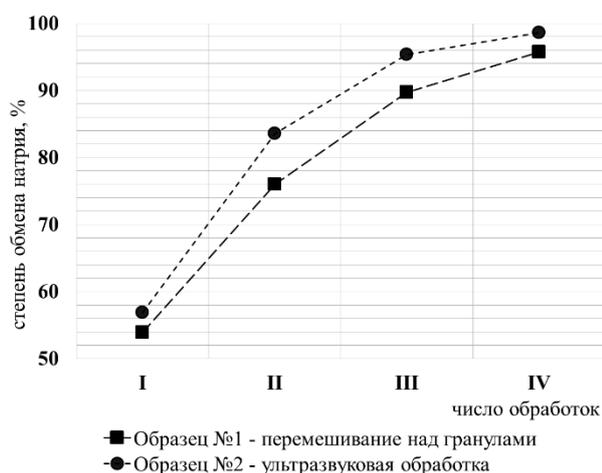


Рисунок 1. Ионный обмен в гранулированном цеолите типа NaX без связующего в различных условиях.

Сравнение каталитических свойств образцов катализаторов в реакции алкилирования изобутана бутиленами показало, что на образце №2 достигаются более высокие показатели конверсии бутиленов, выходов алкилата и содержания триметилпентанов, при незначительном количестве непредельных углеводородов (0,6%) (Таблица 2).

Таблица 2. Каталитические свойства образцов №1 и №2

Образец	Показатели		Состав алкилата, масс. %					
			$\Sigma C_5-C_7$	$\Sigma C_8$ , в том числе:				$\Sigma C_{9+}$
	X	Y		ТМП	ДМГ	Прочие $C_8$	$C_8$ -олефины	
№1	83	132	7,9	87,2				4,9
				47,3	14,0	15,6	10,3	
№2	99	229	6,5	87,2				6,3
				76,9	9,2	0,5	0,6	

**Условные обозначения:** X - конверсия бутиленов, масс. %; Y - выход алкилата, масс. %; ТМП – триметилпентаны масс. %; ДМГ – диметилгексаны масс. % (температура 80°C, давление 1,23 МПа, соотношение изобутан/олефины 10:1, объемная скорость подачи по олефинам 0,6 ч<sup>-1</sup>, длительность подачи сырья 4 ч).

Эффективность ионного обмена, проведенного методом ультразвуковой обработки цеолита, возможно, достигается за счет усиления массопереноса катионов в системе «солевой раствор – цеолит», вызванного разрушением объемных гидратных оболочек многозарядных катионов [2]. Таким образом, ультразвуковая обработка цеолита в растворе солей, проведенная при определенных условиях, способствует достижению как высокой степени декатионирования цеолита, так и высокой каталитической активности в реакции алкилирования изобутана бутиленами.

*Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0170, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0170).*

#### Список литературы

1. Химия и ультразвук / Под ред. Т. Мейсона; пер. с англ. М.: Мир, 1993. С. 191.
2. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир. 1980. – Т.2. С. 39-44

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА БЕТА**Бок<sup>1</sup> Т.О., Андриако<sup>1,2</sup> Е.П., Колягин<sup>1,3</sup> Ю.Г., Князева<sup>1,3</sup> Е.Е., Иванова<sup>1,3</sup> И.И.<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*<sup>2</sup> *Высший химический колледж РАН, Москва*<sup>3</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва*

E-mail: bok@ips.ac.ru

Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу цеолитов и цеолитсодержащих материалов, вопросы о механизме формирования их кристаллической структуры в ходе гидротермального синтеза до настоящего времени остаются предметом дискуссии. В научной литературе рассматриваются два противоположных подхода, объясняющие процесс формирования цеолитов: жидкофазный и твердофазный механизмы. Согласно жидкофазному механизму кристаллизации предполагается, что образование зародышей протекает в жидкой фазе, и при достижении критического размера они вырастают в кристаллы путем активного внедрения реагентов из раствора. Твердофазный механизм предполагает, что формирование кристаллической структуры цеолита происходит путем реорганизации аморфной твердой фазы. Некоторые исследователи придерживаются комбинированных версий.

В данной работе сравниваются две методики синтеза цеолита Бета, которые, как утверждает авторами, представляют собой 2 различных механизма синтеза: жидкофазный [1] и твердофазный [2]. Схема методик синтеза представлена на Рис.1. Основой для сравнения методик являются близкие составы реакционных смесей и условия кристаллизации. Как следует из представленных схем, главное отличие методик связано с порядком смешения реагентов.

Целью данной работы было исследование различий в формировании цеолита Бета в указанных методиках путем изучения свойств промежуточных продуктов кристаллизации для более глубокого понимания причин различных механизмов.

Было показано, что изменение порядка смешения реагентов при приготовлении реакционной смеси приводит к получению различных гелей. В методике I добавление источника кремния на начальных этапах смешения реагентов приводит к образованию богатого алюминием алюмосиликатного геля, содержащего большое количество катионов щелочных металлов, при этом катионы TEA<sup>+</sup> находятся в растворе. Нагревание геля приводит к растворению алюмосиликатных композитов, содержащих катионы Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>,

взаимодействию растворенных фрагментов с  $\text{TEA}^+$  и образованию подвижных  $\text{TEA}^+/\text{AlSi}$  частиц в растворе.

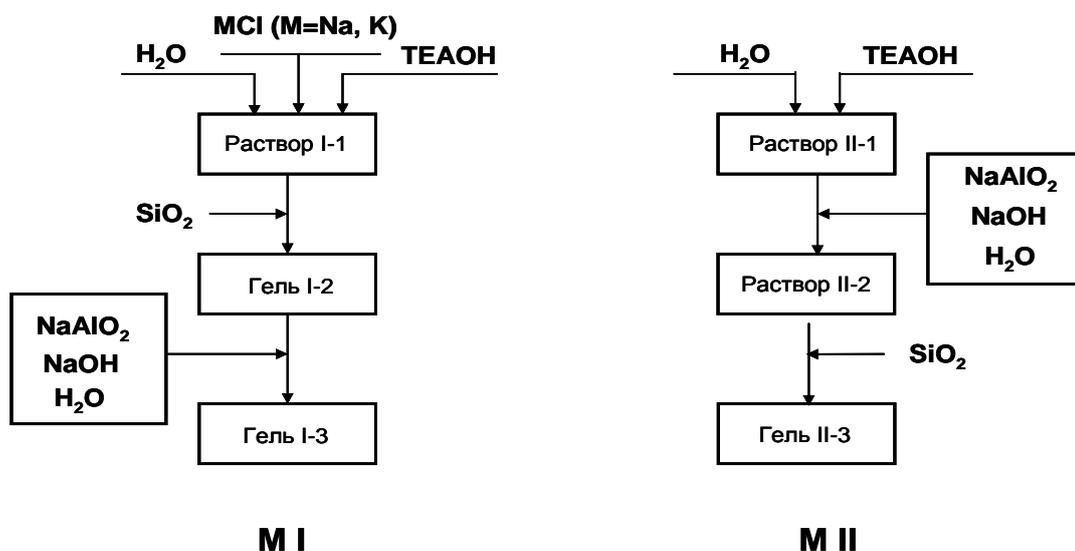


Рис. 1. Схема приготовления реакционной смеси по методике I и II

Последние объединяются за счет образования  $\text{TEA}^+$  кластеров, что приводит к образованию больших  $\text{TEA}^+/\text{M}^+$  /алюмосиликатных композитов – прекурсоров цеолита BEA. Дальнейшее нагревание приводит к протекающему в растворе зародышеобразованию и росту кристаллов цеолита BEA.

В методике II добавление источника алюминия на начальных этапах смешения реагентов приводит к образованию аморфного алюмосиликатного гидрогеля с окклюдируемыми  $\text{TEA}^+$  катионами. Эти катионы отвечают за дальнейшую перестройку твердой фазы в прекурсор цеолита BEA и образование зародышей в объеме аморфной фазы.

В результате проведенного исследования было показано, что химический состав конечных продуктов, их пористая структура, а также размер кристаллов образцов различаются. Скорость зародышеобразования и роста кристаллов выше для методики I, чем для методики II. Физико – химические свойства конечных цеолитов определяются особенностями формирования кристаллической структуры в процессе синтеза.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

#### Список литературы.

1. J. Perez – Pariente, J. A. Martens, P.A. Jacobs, Zeolites, 1988, 8, 46.
2. M. A. Nicolle, F. di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, T. des Courieres in Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, pp. 313-320.

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ МОРДЕНИТЫ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ  
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ.  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Травкина<sup>1,2</sup> О.С., Куватова<sup>1</sup> Р.З., Докшин<sup>3</sup> И.Ю., Кутепов<sup>1,2</sup> Б.И.

<sup>1</sup> *Институт нефтехимии и катализа РАН, Уффа*

<sup>2</sup> *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

<sup>3</sup> *Башкирский государственный университет, Уфа*

E-mail: simchanka@mail.ru

На основе цеолита структурного типа MOR (морденит) описаны каталитические системы для гидроизомеризации *n*-парафинов, бензола, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, получения метилацетата и изомеризации ксилолов, получение изобутилена из ацетона и диспропорционирование толуола [1-6]. Способы их приготовления предусматривают синтез морденита в виде кристаллов размером 1-10 мкм в требуемых катион-декатенированных формах и последующую формовку в гранулы диаметром 1.6-2.0 мм и длиной 3-6 мм в смеси со связующим материалом. В качестве второго компонента обычно используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке переходит в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание связующего материала в катализаторе составляет от 20 до 30% мас. Введение последнего в состав катализатора снижает концентрацию каталитических центров почти на ту же величину. Кроме того, для таких катализаторов не всегда удается достичь требуемой для длительной эксплуатации в промышленных условиях механической прочности.

Нами разработан новый способ приготовления гранулированных морденитов высокой степени кристалличности и иерархической пористой структурой (MOR<sub>mmm</sub>) в Na- и H-формах [7].

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на более глубокое понимание процесса формирования гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Изучен массообмен между твердой и жидкой фазами компонентами реакционной смеси в процессе кристаллизации гранул, состоящих из кристаллического и аморфного алюмосиликата. Установлено, что при низкотемпературной (30-60<sup>0</sup>С) выдержке в результате взаимодействия метакаолина и «белой» сажи с полигидрооксокомплексами натрия образуется гель аморфного алюмосиликата натрия, который при повышении температуры до 98-120<sup>0</sup>С превращается в кристаллы морденита по механизму ориентированного наращивания. При этом гранулы превращаются в единые сростки кристаллов.

Показано, что в гранулированных цеолитах с иерархической пористой структурой, кроме исходных кристаллов, формируются кристаллы с размером от 40 до 200 нм, между которыми образуются мезопоры.

Список литературы.

1. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе. Нефтехимия, 1998, том 38, № 6, с 404-438.
2. Патент №2460715 РФ, МКИ C07C15/107. Способ получения моноалкилированных ароматических соединений с высокой линейностью и регулируемой изомерией / Берна Техеро Хосе Луис (ES), Гонсальвес Альмейда Хосе Луис (ES).
3. Патент №2287369 РФ, МКИ B01J37/02. Способ приготовления катализатора для процесса гидроизомеризации бензола / Козлова Е.Г. (RU), Красий Б.В. (RU), Марышев В.Б. (RU) и др.
4. Патент №2440402 РФ, МКИ C10G35/095 Способ получения высокооктанового компонента бензина, обогащенного изопарафинами / Овчаров С.Н. (RU), Савенкова И.В. (RU), Князева Е.Е. (RU).
5. Касьянов, И.А. Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR / И.А. Касьянов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук . – Москва. - 2016.
6. Травкина О.С., Куватова Р.З., Кутепов Б.И. Катализаторы на основе морденита. Синтез и свойства. с.104-123 / В книге: Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – 324 с.
7. Горшунова К.К., Травкина О.С., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Куватова Р.З., Аминова Н.А. Синтез гранулированного цеолита типа морденита без связующих веществ с иерархической пористой структурой / Журнал прикладной химии. – 2013. - т.86. - №12. - с.1857-1862.

## ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА SAPO-11 С НОВОЙ МОРФОЛОГИЕЙ И ТЕКСТУРОЙ

Тюлюкова<sup>1,2</sup> И.А., Рудина<sup>2</sup> Н.А., Пархомчук<sup>1,2</sup> Е.В.

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: i.tiuliukova@gmail.com

В работе проводится исследование влияния среды синтеза на свойства кристаллов SAPO-11. Нами был проведен ряд экспериментов в различной среде (вода, смесь вода-этанол, этанол) с предварительной обработкой суспензии предшественников УЗ. Мольное соотношение компонентов в оксидном виде было следующее:  $1\text{Al}_2\text{O}_3: 1\text{P}_2\text{O}_5: 0.1\text{SiO}_2: 1\text{DPA}: x\text{H}_2\text{O}: y\text{EtOH}$ ; для водной среды  $x=50$ , для смеси вода-этанол  $x=25, y=25$ , для этанола  $y=60$ . Обозначения образцов следующие: W-SAPO-n получены в водной среде, Et-SAPO-n – в среде этанола, где n – время роста кристаллов. Использовался двухстадийный гидротермальный метод синтеза, подразумевающий разделение стадий кристаллизации: этап зародышеобразования протекал при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов (в присутствии EtOH – 5 часов), этап роста – при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 или 160 часов для водной или спиртовой среды, соответственно. Проведен анализ фазового состава и текстурных свойств всех полученных образцов. Исходя из данных РФА, основные рефлексы образцов Et-SAPO-160 и W-SAPO-24 до прокаливания (Рис.1) схожи между собой по положению  $2\theta$  и отвечают рефлексам структуры AEL.

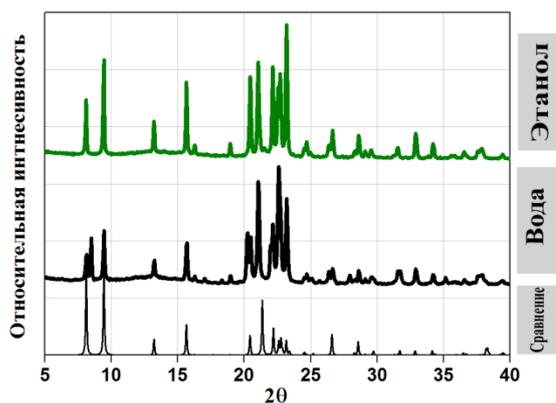


Рисунок 1 Дифрактограммы образцов SAPO-11, полученных в различной среде, до прокаливания и дифрактограмма сравнения структурного типа AEL.

СЭМ изображения кристаллов SAPO-11 показывают заметное изменение морфологии при смене реакционной среды (Рис.2).

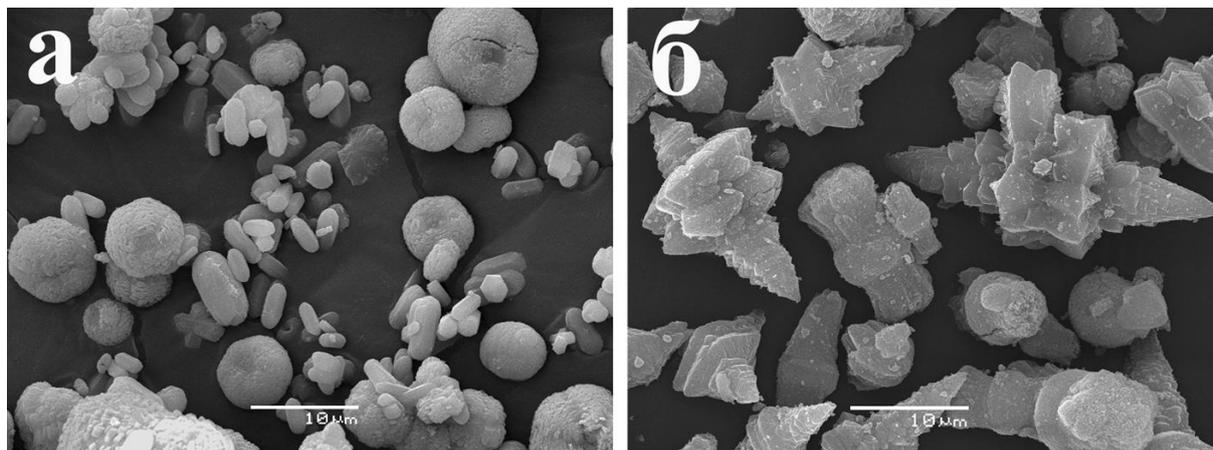


Рисунок 2 СЭМ изображения кристаллов SAPO-11, синтезированных а) в водной среде, б) в среде этанола

Образец W-SAPO-24 (Рис.2а), представляет собой смесь кристаллов различной морфологии: вытянутые монокристаллы и псевдосферические поликристаллы. Использование этанола в качестве реакционной среды привело к получению кристаллов с необычной «шурूपообразной» морфологией (Рис.2б), не описанной в литературе ранее, но имеющих известный структурный тип AEL. Изотерма адсорбции-десорбции  $N_2$  (Рис.3) образца W-SAPO-24 имеет петлю гистерезиса, форма которой характерна для щелевидных пор, а в случае образца Et-SAPO-160 – это комбинация открытых доступных пор, а также частично заблокированных бутылкообразных пор.

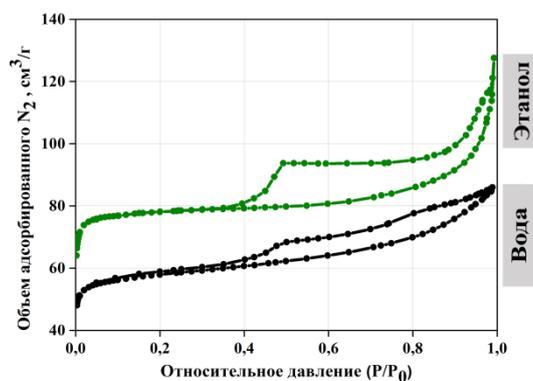


Рисунок 3. Изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  образцов W-SAPO-24 и Et-SAPO-160

Такие видоизменения кристаллов в разных средах являются следствием различных механизмов зародышеобразования и роста частиц, что, по-видимому, вызвано изменением степени пересыщения при смене растворителя.

*Работа была финансово поддержана Минобрнауки России. Уникальный идентификатор проекта №RFMEFI60417X0159, тема "Разработка методов гидропереработки мазута в высококачественные судовые топлива на макропористых катализаторах".*

**НОВЫЙ БЕЗОТХОДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВЫСОКОАКТИВНЫХ Cu-ЦЕОЛИТОВ**

Бокарев<sup>1</sup> Д.А., Мытарева<sup>1</sup> А.И., Баева<sup>1</sup> Г.Н., Стахеев<sup>1</sup> А.Ю., Веннестрём<sup>2</sup> П.Н.Р.,  
Янссенс<sup>2</sup> Т.В.У.

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, <sup>2</sup>Umicore Denmark

E-mail: aim@ioc.ac.ru

Cu-содержащие цеолиты широко применяются для очистки выхлопных газов дизельных двигателей от оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) путем их селективного восстановления аммиаком до молекулярного азота и воды ( $\text{NH}_3$ -СКВ). Традиционными способами приготовления Cu-цеолитов являются метод пропитки и ионный обмен в водных растворах. Кроме того, медь можно ввести в цеолиты методом твердофазного ионного обмена (ТФИО), что позволяет существенно повысить активность цеолитного катализатора за счет достижения более полной степени обмена, а также избежать образования большого количества отходов. Однако для проведения традиционного ТФИО требуются высокие температуры до 600–800 °С. Значительно снизить температуру (до 180–300 °С) удалось путем проведения ТФИО в присутствии следового количества  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3$ -промотированный ТФИО) [1, 2]. Целью данной работы было детальное исследование влияния условий проведения  $\text{NH}_3$ -промотированного ТФИО (температура, время проведения, Na- или H-форма цеолита) на его эффективность и степень ионного обмена.

Образцы приготовлены путем растирания порошков цеолита Beta (Na- и H-формы) и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , взятых в массовом соотношении 9/1. Твердофазный ионный обмен проводился в токе азота, содержащего 500 ppm  $\text{NH}_3$  (200 или 250 °С; 0,5–10 ч). Эффективность ионного обмена определяли по активности полученных образцов Cu-Beta в  $\text{NH}_3$ -СКВ ( $m_{\text{кат}} = 33$  мг; 300 мл/мин; 500 ppm NO, 600 ppm  $\text{NH}_3$ , 10 %  $\text{O}_2$ , 6 %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ ). Мерой активности служила конверсия NO при 200 °С.

*$\text{NH}_3$ -промотированный ТФИО в Na- и H-Beta.* На рис. 1А приведены зависимости конверсии NO от продолжительности  $\text{NH}_3$ -промотированного ТФИО. Обработка смеси  $\text{Cu}_2\text{O}$ +H-Beta аммиаком приводит к быстрому увеличению каталитической активности. Уже через 3 ч конверсия NO на этом образце достигает ~ 70 %, а после проведения процесса в течение 5–8 часов получаемый катализатор не уступает по активности образцам Cu-Beta, приготовленным традиционными методами.

Воздействие  $\text{NH}_3$  на смесь  $\text{Cu}_2\text{O}$ +Na-Beta не приводит к существенным изменениям ее каталитической активности. Конверсия NO на этом образце даже после 10 ч обработки не превышает 8 %. Сопоставление результатов, полученных для H- и Na-форм цеолита указывает на то, что необходимым условием протекания  $\text{NH}_3$ -промотированного ТФИО

## УД-М10

является наличие кислотных НО-групп в структуре цеолита. Сопоставление полученных данных с литературными [3] позволяет заключить, что миграция катионов меди при 180–300 °С протекает за счет образования подвижного комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , и общая схема  $\text{NH}_3$ -промотированного ионного обмена может быть описана следующим уравнением:

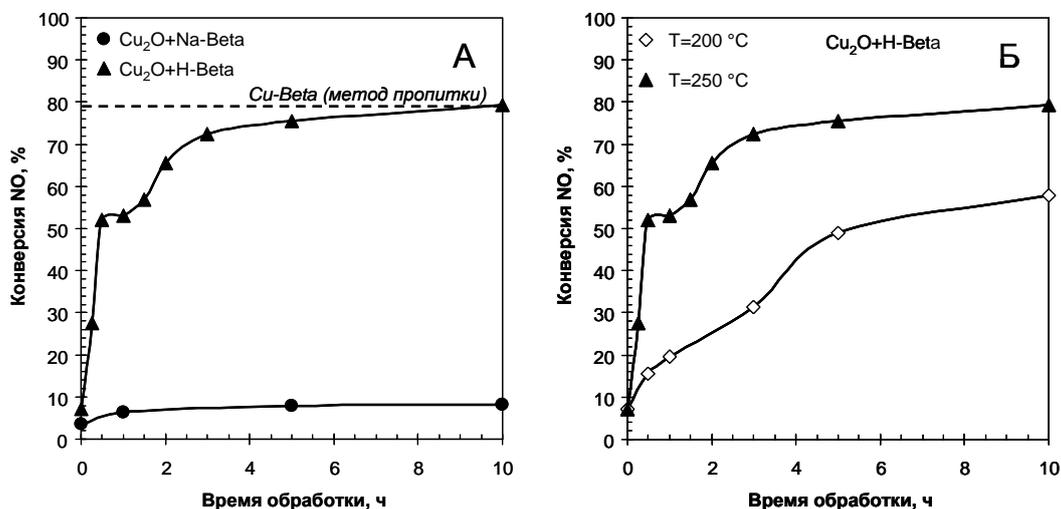
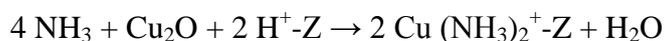


Рис. 1. А) Зависимости конверсии NO от продолжительности  $\text{NH}_3$ -промотированного ТФИО при 250 °С, полученные на смесях  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{Na-Beta}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{H-Beta}$ ; Б) влияние температуры  $\text{NH}_3$ -промотированного ТФИО на активность смеси  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{H-Beta}$  в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ

*Влияние температуры процесса.* В отличие от классического твердофазного обмена, процесс миграции меди в присутствии  $\text{NH}_3$  начинает протекать уже при 180–200 °С. При увеличении температуры от 200 °С до 250 °С скорость миграции возрастает примерно в 2,5–4 раза (рис. 1Б), при этом практически полная степень обмена достигается всего за 3 ч. Такой относительно низкий температурный коэффициент может означать, что скорость ионного обмена ограничена миграцией катионов  $\text{Cu}^+$  (диффузионный процесс), а не образованием комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  (химическая реакция).

Таким образом, использование метода  $\text{NH}_3$ -промотированного твердофазного ионного обмена позволяет получать высокоактивные Cu-цеолитные катализаторы в течение короткого времени при относительно низких температурах.

### Список литературы:

1. Shwan, S., Skoglundh, M., Lundegaard, L.F., Tiruvalam, R.R., Janssens, T.V.W., Carlsson, A., Vennestrøm, P.N.R., ACS Catal. 5 (2015) 16.
2. Stakheev, A.Y., Bokarev, D.A., Mytareva, A.I., Janssens, T.V.W., Vennestrøm, P.N.R., Top. Catal. 60 (2017) 255.
3. Paolucci, C. et. al, Science 357 (2017) 898.

## ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ УЛЬТРАСТАБИЛЬНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА Y ПРИ ОБРАБОТКЕ ЛИМОННОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТАМИ

Доронин В.П., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Гуляева Т.И., Талзи В.П., Дроздов В.А.

*Федеральное государственное учреждение науки Институт проблем переработки  
углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск*

E-mail: doronin@ihcp.ru

Лимонная и винная кислоты обладают относительно невысокой растворяющей способностью по отношению к алюминию в его твердых соединениях. Поэтому данные кислоты являются удобными реагентами для мягкого регулирования структурных и кислотных свойств ультрастабильных цеолитов типа Y для использования таких цеолитов в качестве компонентов катализаторов крекинга и гидрокрекинга.

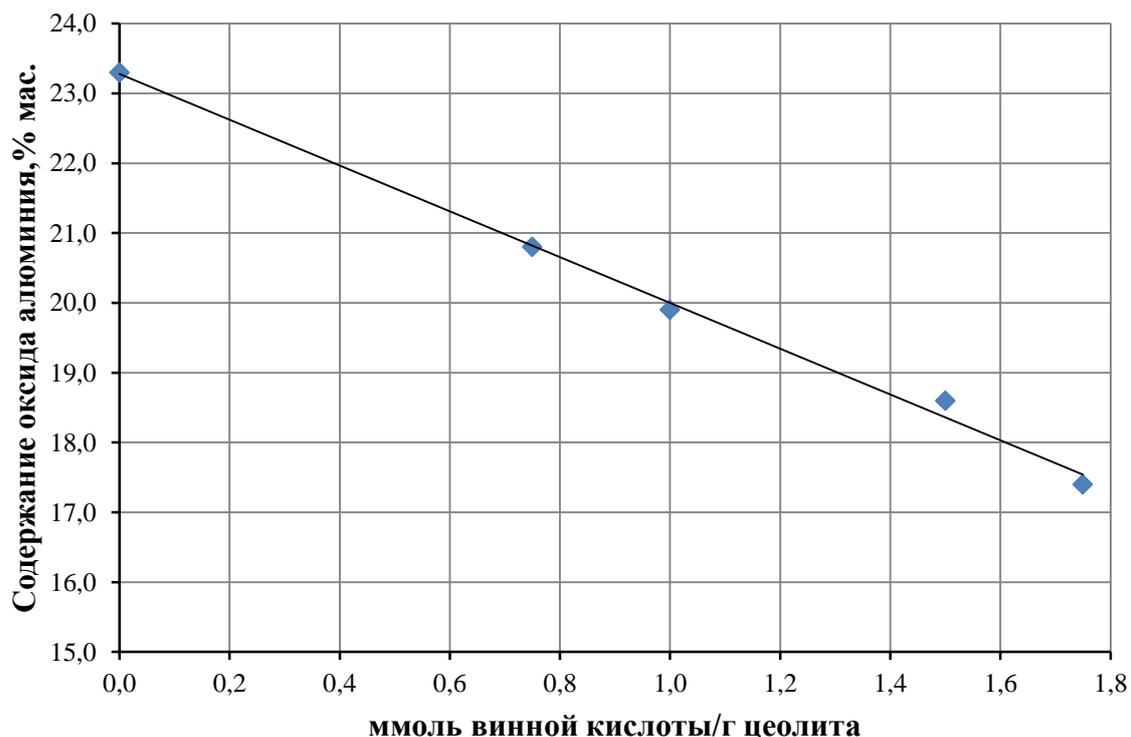
В таблице 1 на основе анализа литературных данных и собственных данных авторов приведены основные требования к ультрастабильному цеолиту Y для указанных процессов.

Таблица 1 - Основные требования к ультрастабильному цеолиту Y для катализаторов крекинга и гидрокрекинга

Показатель	Удельная поверхность цеолита, м <sup>2</sup> /г	Решеточный модуль цеолита	Кислотность по термодесорбции аммиака, мкмоль/г
Цеолит Y для крекинга	более 650	7-10	более 1500
Цеолит Y для гидрокрекинга	400 -550	20 - 30	400 - 600

В работе приведены сведения о изменении структурных и кислотных свойств ультрастабильных цеолитов типа Y при обработке их лимонной и винной кислотами. При этом использовались метод ЯМР в твердом теле на ядрах алюминия (<sup>27</sup>Al) и кремния (<sup>29</sup>Si), метод низкотемпературной адсорбции азота для исследования пористой структуры, метод рентгенофазового анализа для определения решеточного модуля цеолита и метод термодесорбции аммиака для изучения кислотности образцов цеолитов на разных стадиях его обработок.

В частности было показано, что обработка ультрастабильного цеолита указанными кислотами позволяет не только увеличить решеточный модуль цеолита, но и в значительной степени удалить не решеточный алюминий, получаемый на стадии термопаровой ультрастабилизации. На рис.1 приведены данные по содержанию алюминия в ультрастабильном цеолите после обработки его винной кислотой разной концентрации.



В таблице 2 приведено сравнение характеристик пористой структуры ультрастабильного цеолита до и после обработки винной кислотой.

Таблица 2 - Характеристики пористой структуры ультрастабильного цеолита до и после обработки винной кислотой

Образец	Удельная поверхность $S$ , м <sup>2</sup> /г			Удельный объем пор $V$ , см <sup>3</sup> /г		
	$S_{\text{вст}}$	$S_{\text{вн.}}$	$S_{\text{внут.}}$	$V_{\text{адс.}}$	$V_{\text{мезо.}}$	$V_{\text{микро.}}$
Ультрастабильный цеолит	602	68	534	0,358	0,154	0,204
Тоже после обработки 1,5 ммоль кислоты на грамм цеолита	686	87	599	0,392	0,161	0,231

Обработка цеолитов указанными кислотами позволяет получать готовые цеолиты с характеристиками в диапазонах, приведенных в таблице 1.

**НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА MEL  
В ХОДЕ ДВУХСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА**

Воробкало В.А., Попов А.Г., Князева Е.Е., Иванова И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

E-mail: eknyazeva62@mail.ru

Высококремнистый синтетический цеолит ZSM-11 (структурный тип MEL), относящийся, как и цеолит ZSM-5 (структурный тип MFI), к семейству пентасилов, был получен и запатентован фирмой Socony Mobil в 1970 г [1]. Специфика структурных и кислотных свойств цеолита MEL обусловила приоритет цеолита MFI как объекта научных исследований и практического использования. Однако в последние годы цеолит MEL вновь стал объектом внимания исследователей благодаря разработке методов синтеза цеолитов MEL с иерархической микро-мезопористой структурой. К числу таких методов относят кристаллизацию в присутствии кристаллической затравки и ПАВ, а также кристаллизацию в две стадии – низкотемпературной при 90°C и высокотемпературной при 170°C. Последний метод позволяет изменить условия индукционного периода как начального этапа гидротермальной кристаллизации цеолита MEL. Двухстадийная кристаллизация является эффективным и простым в техническом оформлении методом, и представляет практический интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей влияния условий синтеза цеолитов MEL, полученных в рамках одностадийной и двухстадийной кристаллизации, на совокупность их морфологических, текстурных и кислотных характеристик, а также каталитических свойств в реакции олигомеризации бутенов.

Цеолиты MEL кристаллизовали в статических условиях из реакционных смесей (РС) состава  $0.06\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{ТБАОН} \cdot 0.125\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , где ТБАОН - темплат гидроксид тетрабутиламмония,  $x=0.06, 0.2, 0.4$ . Кристаллизацию проводили в одну стадию при температуре 170°C в течение 48 ч или в две стадии: при температуре 90°C в течение 24 ч и температурах 150-170°C в течение 24-48 ч. Далее образцы обозначены как MEL-m/n, где m – мольное отношение ТБАОН/SiO<sub>2</sub> в РС (0.06, 0.2 и 0.4), n – количество стадий кристаллизации. Физико-химические свойства цеолитов MEL оценивали с использованием методов РФА, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и ТПД аммиака. Каталитические свойства образцов изучали в реакции олигомеризации бутан-бутиленовой фракции. Реакцию олигомеризации проводили в двух

## УД-М12

режимах: в стандартном режиме (для определения начальной конверсии бутиленов и селективности по основным продуктам реакции) и в режиме ускоренной дезактивации (для оценки устойчивости цеолитных катализаторов к дезактивации).

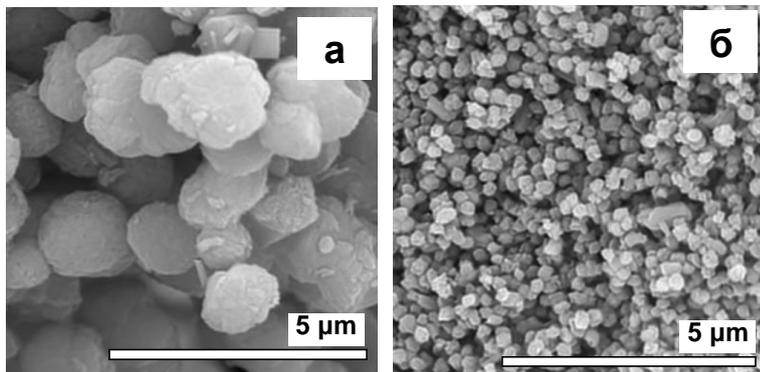


Рис.1. Микрофотографии СЭМ образцов MEL-0.2/1 (а) и MEL-0.2/2 (б)

Таблица 1. Физико-химические и каталитические свойства цеолитов MEL и MFI

Образец	Размер кристаллов, мкм	Концентрация БКЦ на внешней поверхности, мкмоль/г	Начальная конверсия бутиленов, %	Снижение конверсии, %
MEL-0.06/2	1.5-2.0	7.2	97.8	18.8
MEL-0.2/2	0.2-0.3	3.8	98.7	3.8
MFI	0.2-0.3	7.1	99.4	16.4

Установлено, что формирование фазово чистого цеолита MEL, не содержащего примесей цеолита MFI, в ходе одностадийной кристаллизации может быть достигнуто при отношении ТБАОН/SiO<sub>2</sub> в РС не более 0.06, а при проведении двухстадийного синтеза - не более 0.2. Проведение кристаллизации цеолита MEL в две стадии приводит к увеличению отношения Si/Al в цеолите до 43-48 (за счет более полного вовлечения сырьевых источников в процесс кристаллизации) и уменьшению размера кристаллов до 200-300 нм (в результате образования зародышей кристаллов на первой стадии) (рис.1).

Испытание цеолитов MEL с разным размером кристаллов в процессе олигомеризации бутиленов показало, что уменьшение размера кристаллов от 1.5-2.0 до 0.2-0.3 мкм приводит к значительному увеличению стабильности работы катализатора во времени. Как следует из данных табл.1, в режиме ускоренной дезактивации при близких значениях начальной конверсии снижение конверсии для образца MEL-0.2/2 составило только 3.8%, тогда как для образцов MEL-0.06/2 и MFI – около 7% . Для цеолитов структурных типов MEL и MFI, обладающих идентичными физико-химическими свойствами, не выявлено существенных различий в распределении продуктов реакции олигомеризации бутиленов.

*Исследования выполнены в рамках Соглашения №14.610.21.0009 Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61017X0009).*

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБМЕННОГО КАТИОНА НА АДсорбЦИЮ  
МОЛЕКУЛ H<sub>2</sub>O, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> И CO<sub>2</sub> ЦЕОЛИТОМ LSX**

Павлова И.Н., Гариева Г.Ф., Кутепов Б.И.

*Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра РАН, Уфа*

E-mail: ink@anrb.ru

Наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие их особенности как адсорбентов [1]:

- влияние природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов;
- при обмене катионов заложенных при синтезе цеолита на другие катионы возможно изменение положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения;
- специфическое взаимодействие полярных молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Данное исследование посвящено изучению влияния природы и содержания катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> в цеолите типа LSX на предельные адсорбционные емкости по парам H<sub>2</sub>O, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub>.

Обычно цеолит типа LSX синтезируют в NaK- форме [2]. По данным РФА степень кристалличности цеолита типа LSX в Na-форме, полученного ионным обменом из исходного цеолита NaKLSX, близка к 100%. При получении других обменных форм цеолита типа LSX непосредственно из исходной формы происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки[3]. В данной работе Li, K, Ca, Mg и Zn - формы высокой степени кристалличности синтезировали из более устойчивой Na-формы со степенью обмена не ниже 0,98.

Обнаружено, что замена катионов Na<sup>+</sup> на меньшие по размеру катионы Li<sup>+</sup> приводит к увеличению значений равновесных адсорбционных емкостей по парам H<sub>2</sub>O, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub> цеолита LSX примерно на 10%отн. При замене катионов Na<sup>+</sup> на более крупные катионы K<sup>+</sup> и двухвалентные катионы Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> наблюдается уменьшение значений указанных выше характеристик. В большей степени уменьшаются значения равновесной адсорбционной емкости CO<sub>2</sub> до 36%отн (образцы Mg<sub>(0,74)</sub>LSX и Zn<sub>(0,86)</sub>NaLSX), что вероятно обусловлено особенностью адсорбции углекислого газа на цеолитах, которая происходит в

## УД-М13

линейной ориентации за счет ион - дипольного взаимодействия между  $\text{CO}_2$  и распределенных в пористой структуре обменных катионов[4].

### Список литературы

1. Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структурно - химическое модифицирование и адсорбционные свойства. М.: Химия, 1981, 264с.
2. Kuhl G. Кристаллизация низко модульного цеолита типа FAU. *Zeolites*. №7. 1987. p.451-457.
3. Павлова И.Н., Галиева Г.Ф., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Фомкин А.А., Школин А.В. Синтез и исследование термической стабильности NaK, K-, Na- и Li – форм цеолита LSX. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. Т. 51. №5, 2015, С. 471-476.
4. Montanari T., Busca G. On the mechanism of adsorption and separation of  $\text{CO}_2$  on LTA zeolites: An IR investigation // *Vib. Spectrosc.*- 2008.-V. 46-P. 45–51.

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ДЕЗАКТИВАЦИИ SAPO-34 В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ В СЛАРРИ РЕАКТОРЕ**

Коннов<sup>1</sup> С.В., Павлов<sup>1</sup> В.С., Коц<sup>2</sup> П.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва,*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

E-mail: konnov\_sv@ips.ac.ru

В настоящее время одним из основных источников получения этилена и пропилена является нефть. Однако благодаря увеличивающемуся спросу на низшие олефины все большее значение приобретают способы получения этилена и пропилена из альтернативных источников. Одним из наиболее перспективных направлений производства низших олефинов является переработка природного газа в метанол через синтез-газ с последующей конверсией метанола в низшие олефины (МТО). В качестве катализаторов для процесса МТО используются силикоалюмофосфаты со структурой СНА (SAPO-34). Существующие промышленные технологии данного процесса основываются на использовании реакторов с неподвижным слоем катализатора или с кипящим слоем катализатора. Недавно нами была показана возможность осуществления данного процесса в сларри реакторе [1]. В настоящее время сларри-технологии рассматривают как наиболее прогрессивный способ осуществления гетерогенно-каталитических реакций с участием газообразного сырья. Ее основными преимуществами являются простота конструкции и более низкие капитальные затраты на строительство крупномасштабных реакторов, хороший контроль температуры, превосходный тепло- и массоперенос и высокая производительность каталитического процесса. Основной проблемой осуществления процесса МТО в сларри реакторе является более быстрая дезактивация катализатора по сравнению с реактором с неподвижным слоем катализатора [1].

Целью данной работы являлось исследование особенностей механизма дезактивации SAPO-34 в процессе конверсии метанола в низшие олефины в сларри реакторе, установление основных причин более быстрой дезактивации катализатора по сравнению с реактором с неподвижным слоем катализатора, а также разработка путей, позволяющих снизить скорость его дезактивации.

Дезактивация катализатора SAPO-34 в конверсии метанола в низшие олефины была изучена в сларри реакторе барботажного типа с использованием полидиметилсилоксана (ПДМС) в качестве жидкости для диспергирования катализатора, а также в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Конверсию метанола проводили в токе азота при

## УД-К01

температуре 400 °С, атмосферном давлении, массовой скорости подачи метанола 2ч<sup>-1</sup> и соотношении метанол/N<sub>2</sub>=1/5 мольн. Продукты уплотнения на отработанном катализаторе были изучены методом термогравиметрического анализа, спектроскопией поглощения и флуоресценции в УФ и видимом диапазонах, MALDI-TOF спектроскопией, а также ГХ/МС спектроскопией после растворения отработанного катализатора во фтороводородной кислоте и экстракции продуктов уплотнения с помощью дихлорметана.

Установлено, что основной причиной быстрой дезактивации катализатора в сларри реакторе является накопление олефинов в полидиметилсилоксане. Предложенный механизм включает взаимодействие олефинов с ароматическими соединениями, располагающимися на внешней поверхности и в устьях пор кристаллов катализатора, что приводит к дезактивации катализатора за счет образования полиароматических продуктов на внешней поверхности кристаллов силикоалюмофосфата блокирующих пористую систему катализатора.

Предложенный механизм отличается от механизма дезактивации в реакторе с неподвижным слоем, в котором дезактивация катализатора происходит преимущественно за счет формирования коксовых отложений внутри кристалла силикоалюмофосфата, а образование полиароматического кокса происходит в основном за счет взаимодействия ароматических соединений с метанолом.

На основании предложенного механизма был предложен способ, позволяющий повысить стабильность работы катализатора во времени. Данный подход основан на селективном отравлении кислотных центров, располагающихся на внешней поверхности кристаллов катализатора оксидом кремния. Было показано, что данный подход позволяет существенным образом повысить стабильность работы катализатора во времени.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (грант 15-13-00104)*

### Список литературы.

1. S. V. Konnov, V. S. Pavlov, I. I. Ivanova, S. N. Khadzhiev «Methanol to Light Olefins Conversion in a Slurry Reactor: Effects of Acidity and Crystal Size of Silicoaluminophosphate Catalysts» // Petroleum Chemistry, 2016, Vol. 56, No. 12, pp. 1154–1159.

**ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦИНКОМ ЦЕОЛИТНОГО  
КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА  
В УГЛЕВОДОРОДЫ**

Матиева З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: mzm@ips.ac.ru

Конверсия метанола и диметилового эфира в углеводороды легла в основу создания процессов преобразования источников углерода в углеводороды и является одной из основополагающих в процессах глубокой переработки природного газа, попутного нефтяного газа и угля в моторное топливо и другие ценные нефтехимические продукты. После коммерциализации нескольких MTG-процессов интерес к этой области исследований растет, особенно в вопросах, касающихся получения продуктов с высокой добавленной стоимостью, например, высокооктанового экологически чистого автомобильного топлива, обогащенного триптаном (2,2,3-триметилбутан).

В ИНХС РАН широко ведутся работы по изучению конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в ценные продукты [1, 2]. Состав и технические характеристики получаемой из ДМЭ смеси синтетических углеводородов (УВ) в значительной степени определяются свойствами применяемого цеолитного катализатора.

Направленное модифицирование кислотных свойств цеолитов H-ZSM-5 (структура MFI) позволяет получать из метанола и диметилового эфира продукты заданного качества (высокооктановый бензин, аналог легкой синтетической нефти или экологически чистое автомобильное топливо, обогащенное триптаном).

В работе изучено влияние способа введения катионов цинка в состав цеолитного катализатора (пропитка, ионный обмен, модифицирование на стадии синтеза цеолита (*in situ*)) на активность и селективность в конверсии диметилового эфира.

Для определения стабильности работы катализаторы на основе Zn-H-ZSM-5 были подвергнуты термopаровой обработке при 500°C в течение 4-х часов.

В табл.1 представлены результаты испытаний катализаторов в конверсии ДМЭ в среде водорода. Конверсия ДМЭ на всех катализаторах составляла не ниже 99%.

Таблица 1. Влияние способа введения катионов цинка в состав катализатора\* на конверсию ДМЭ в жидкие УВ ( $T=340^{\circ}\text{C}$ ,  $P=10\text{ МПа}$ ,  $W_{\text{ДМЭ}}=2,7\text{ ч}^{-1}$ )

Способ модифицирования	Селективность по жидким УВ, мас. %	Состав бензина, мас. %				
		изо-пар.	н-пар.	цикл. УВ	олеф.	аром.УВ (в т.ч. дурол)
пропитка	79,5	71,5	11,0	9,0	1,5	7,0 (0,7)
Ионный обмен	85,5	73,0	10,0	10,0	1,0	6,0 (0,5)
Прямой синтез (in situ)	91,5	77,5	7,0	9,5	1,0	5,0 (0,4)
Прямой синтез (in situ) термообработанный	91,0	75,5	8,0	9,0	1,0	6,5 (0,5)

\*содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе катализаторов 20 мас. %

Показано, что прямой синтез Zn-H-ZSM-5 обеспечивает равномерное высокодисперсное распределение активных центров по всему объему цеолита и приводит к повышению селективности катализатора (не ниже 90%) по жидким углеводородам. При этом в составе получаемого продукта содержание изо-парафинов превышает 75 %, а содержание ароматических соединений – не более 7%.

*Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).*

#### Список литературы.

1. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Букина З.М. // Патент РФ 2442650. 2010 г.
2. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Букина З.М. // Патент РФ 2442767. 2010 г.

**МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КОМПОЗИТ ZnCrMFI/MCM-41 - НОВЫЙ  
КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ п-КСИЛОЛА КОНВЕРСИЕЙ ИЗОБУТАНОЛА**

Локтев<sup>1,2</sup> А.С., Караваев<sup>1</sup> А.А., Дедов<sup>1</sup> А.Г.

<sup>1</sup>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

<sup>2</sup>ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: aleksankarav@yandex.ru, genchem@gubkin.ru

Расширение сырьевой базы нефтехимии за счет возобновляемого сырья – актуальная стратегическая задача. Возрастающее внимание исследователей привлекает получение продуктов нефтехимии из алифатических спиртов биогенного происхождения, к числу которых относятся изобутанол. Нами впервые исследована конверсия изобутанола с использованием катализаторов на основе микро-мезопористого композита MFI/MCM-41, синтезированного новым гидротермально-микроволновым битемпературным методом [1, 2]. Наличие в его составе фазы цеолита MFI подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии, характеристические пики при  $2\theta = 8-9^\circ$  и  $23-25^\circ$ , а фазы MCM-41 – наличием характеристического пика при  $2\theta = 2,5^\circ$  [1]. Удельная поверхность композита по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота составила  $454 \text{ м}^2/\text{г}$ . Суммарный объем пор составлял  $0,321 \text{ см}^3/\text{г}$ , в том числе 57% микропор и 43% мезопор. Мезопоры имеют размер 3 и 3,8 нм.

Структура композита MFI/MCM-41, по данным растровой электронной микроскопии, образована частицами цеолита характерной формы, декорированными аморфной силикатной матрицей (рис. 1).

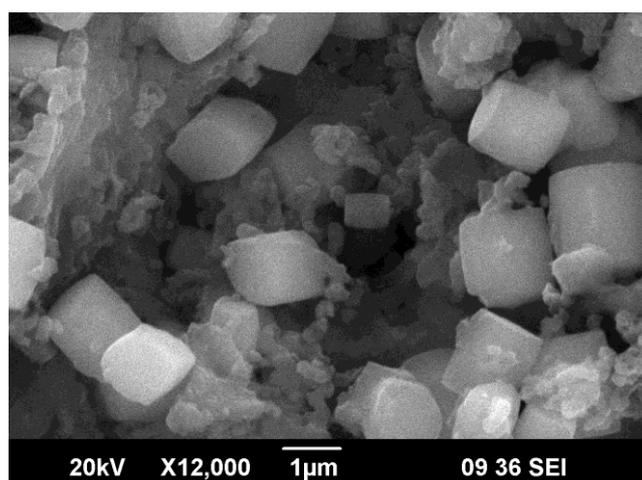


Рис.1 РЭМ-микрофотография микро-мезопористого композита MFI/MCM-41.

Zn и Cr вводили в состав микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 методом пропитки. Содержание Zn и Cr в катализаторе составило по 1% масс. каждого.

## УД-К03

Каталитические эксперименты проводили в кварцевом реакторе проточного типа при атмосферном давлении в интервале температур 320-550°C. Показано, что в присутствии непромотированного MFI/MCM-41 максимальный выход ксилолов - 6% масс. достигался при 450°C, при этой же температуре наблюдался наибольший выход п-ксилола - 3% масс. Повышение температуры до 500°C привело к уменьшению выхода суммы ксилолов и п-ксилола. На катализаторе ZnCrMFI/MCM-41 при 450°C выход ксилолов достиг 9% масс, в том числе п-ксилола - 7% масс., что существенно превосходит результаты, полученные на непромотированном MFI/MCM-41 [3]. Содержание п-ксилола в смеси изомеров составило 78%, а его доля в полученных жидких углеводородах - 17% масс. Повышение температуры не приводило к увеличению выхода п-ксилола.

Таким образом, нами разработан катализатор и новый одностадийный способ получения п-ксилола из изобутанола. Впервые показано, что совместно промотированный цинком и хромом микро-мезопористый композит MFI/MCM-41, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, катализирует превращение изобутанола в жидкие углеводороды с высоким содержанием п-ксилола.

*Авторы выражают благодарность к.х.н. Черняку С.А., МГУ имени М.В. Ломоносова (растровая электронная микроскопия) и к.ф.-м.н. Маслакову К.И., МГУ имени М.В. Ломоносова (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота), а также РФФИ (грант 16-03-00273), Президиуму РАН, программа № 33 «Углеродная энергетика: химические аспекты» и Минобрнауки России (государственное задание «Ведущие исследователи на постоянной основе», проект 4.6718.2017/6.7, анкета № 1422) за финансовую поддержку работы.*

### Список литературы.

1. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. // Доклады Академии Наук, Т. 468, № 5, С. 530-533.
2. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Карташева М.Н., Маркин С.В., Моисеев И.И. // Доклады Академии Наук, Т. 471, № 3, С. 303-306.
3. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Моисеев И.И. Заявка на Патент РФ «Способ получения п-ксилола». №2017141987 от 01.12.2017.

## МОНО- И ПОЛИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Потапенко О.В., Худяков М.С., Плехова К.С., Алтынкович Е.О.,

Сорокина Т.П., Доронин В.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск*

E-mail: potap@ihcrp.ru

Спрос на легкие непредельные углеводороды увеличивается с каждым годом. Одним из возможных способов их получения является процесс каталитического крекинга бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах. В качестве сырья в данном процессе выступают низкосортные прямогонные бензиновые фракции и бензины термических процессов, которые не могут быть вовлечены в товарные бензины без предварительной обработки (низкое значение октанового числа – 65, высокое содержание непредельных соединений – 25 % мас. и сернистых соединений – не менее 2 500 ppm серы). В качестве катализаторов крекинга легких углеводородов предлагается использование цеолитсодержащих катализаторов на основе цеолитов типа Y, ZSM-5, MOR и FER [1].

В работе исследовано влияние состава цеолитного компонента катализатора на выход легких олефинов при крекинге модельного сырья при 590 °С. В качестве сырья использованы модельные смеси циклогексана и гексена-1.

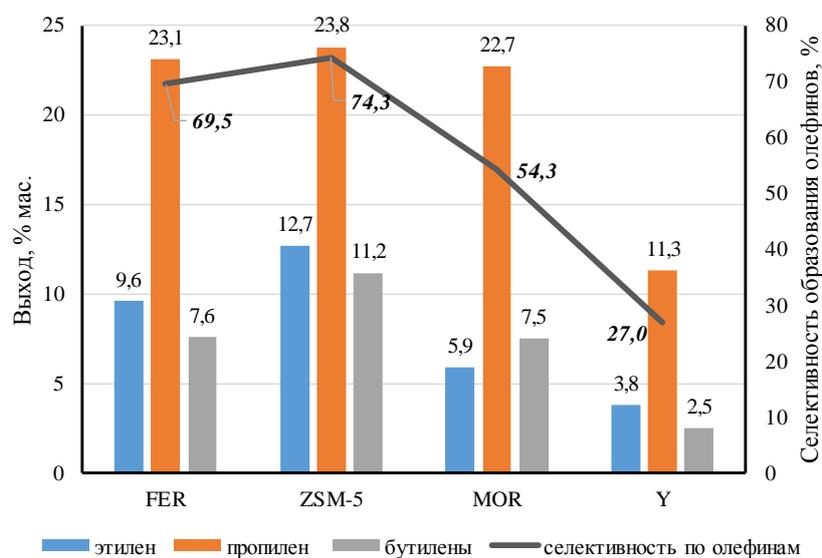


Рис. 1. Влияние типа цеолита в моноцеолитных катализаторах крекинга на выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> при крекинге модельной смеси гексен-1 + циклогексан

## УД-К04

Суммарный выход олефинов  $C_2-C_4$  снижается в ряду  $ZSM-5 > FER > MOR > Y$ . Максимальный выход достигается при использовании в качестве активного компонента цеолита ZSM-5. Высокая активность данного цеолита связана с оптимальной структурой каналов и низкой активностью в реакциях переноса водорода. Цеолит типа FER характеризуется сопоставимым выходом олефинов. Жидкие продукты крекинга при этом характеризуется высоким содержанием нафтенов (90,8%), что связано с малым размером каналов данного цеолита.

Использование цеолита типа Y не накладывает стерических ограничений на протекание бимолекулярных реакций переноса водорода и, как следствие, способствует снижению выхода олефинов. Жидкие продукты крекинга при этом характеризуются повышенным выходом ароматических соединений.

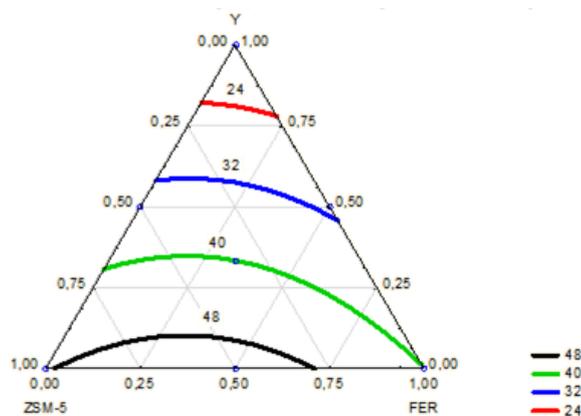


Рис.2. Влияние состава компонента в полицеолитных катализаторах крекинга на выход олефинов  $C_2-C_4$  при крекинге модельной смеси гексен-1 + циклогексан

Исследование влияния состава полицеолитного компонента катализатора крекинга бензиновых фракций показало, что предпочтительным является использование бичеолитного катализатора на основе цеолитов ZSM-5 и FER. Выход олефинов при этом достигает 50,2 мас. %. Применение бичеолитных каталитических систем позволяет оптимально использовать молекулярно-ситовые свойства каждого из цеолитов. Предполагается, что матрица катализатора и цеолит типа ZSM-5 осуществляют первичный крекинг молекул сырья, а цеолит типа FER осуществляет вторичные превращения.

### Список литературы.

1. Abdallah A. Al-Shammari, Syed A. Ali, Nabil Al-Yassir, Abdullah M. Aitani, Kehinde E. Ogunronbi, Khalid A. Al-Majnouni, Sulaiman S. Al-Khattaf. Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different zeolites structures. Fuel process technology 2014;122:12-22.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА И УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ГАЛЛОАЛЮМОСИЛИКАТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРЕВРАЩЕНИИ ПРОПАНА

Восмери́кова Л.Н., Барба́шин Я.Е., Восмери́ков А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск*

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

При разработке экологически чистых и безотходных каталитических процессов переработки альтернативных источников углеводородного сырья важное место отводится цеолитсодержащим катализаторам, эффективность действия которых зависит от многих факторов. Для стабилизации структуры цеолитов и направленного изменения их каталитических свойств широко применяются различные методы введения элементов-модификаторов и предварительные обработки катализаторов воздухом, водородом или водяным паром, что приводит к изменению соотношения протонных и апротонных кислотных центров и селективности превращения исходного углеводородного сырья по различным направлениям. Целью настоящей работы являлось исследование влияния способа и условий проведения предварительной обработки галлоалюмосиликата (Ga-AC) на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды.

В качестве объекта исследований выступал галлийсодержащий цеолит структурного типа MFI, полученный гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть алюминия замещалась на галлий. Высокотемпературную обработку (ВТО) катализатора проводили в атмосфере воздуха при 600-800 °С в течение 6 ч, а термопаровую обработку (ТПО) – водяным паром при варьировании температуры от 360 до 480 °С в течение 3 ч при каждой температуре.

Процесс превращения пропана изучали на стендовой установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ( $V_{\text{кат.}}=3 \text{ см}^3$ ) при атмосферном давлении, температуре реакции 450-600 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч<sup>-1</sup>.

Исходный галлоалюмосиликат характеризуется высокой активностью в процессе ароматизации пропана. При температуре реакции 600 °С конверсия и выход ароматических углеводородов на нем составляют соответственно 97 и 50,1 %. Обработка при температуре 600 °С приводит к увеличению его общей и ароматизирующей активностей в процессе превращения пропана. Выход ароматических углеводородов при температуре реакции 600 °С достигает максимального значения – 53,2 % при практически полном превращении пропана.

## УД-К05

Для Ga-AC, прокаленного при 700 °С, характерно некоторое снижение ароматизирующей активности катализатора, а после обработки катализатора при 800 °С заметно снижается и конверсия пропана и выход ароматических углеводородов, при этом селективность их образования сохраняется достаточно высокой. В образующихся на данном катализаторе продуктах содержится достаточно большое количество олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, селективность их образования в зависимости от температуры процесса изменяется от 12,7 до 24,2 %, что свидетельствует о снижении активности катализатора в реакции олигомеризации, протекающей с участием протонных кислотных центров.

Исследования каталитических свойств Ga-AC, подвергнутого термопаровой обработке, показали, что ТПО образца при 360 °С не приводит к существенным изменениям селективности образования на нем продуктов ароматизации, дегидрирования и крекинга, а также степени превращения пропана. На образце Ga-AC, подвергнутом ТПО при 400 °С, наблюдается незначительное снижение конверсии пропана и выхода ароматических углеводородов и увеличение выхода продуктов дегидрирования. ТПО галлоалюмосиликата при более высокой температуре приводит к существенному изменению его активности и селективности. На образце Ga-AC, обработанном паром при 480 °С, выход ароматических углеводородов уменьшается в 1,5 раза и составляет 33,5 %. С ростом температуры проведения ТПО галлоалюмосиликата в составе образующихся на нем жидких продуктов увеличивается содержание БТК-фракции и уменьшается доля нафталиновых углеводородов. Следует отметить сохранение достаточно высокой селективности образования ароматических углеводородов на всех образцах после ТПО (более 50 %), что свидетельствует о наличии у них достаточного количества протонных кислотных центров для проведения ароматизации пропана.

Данные дифференциально-термического анализа показывают, что проведение ТПО галлоалюмосиликата приводит к снижению интенсивности протекания процесса коксообразования и формированию менее конденсированных коксовых отложений.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований установлено, что для получения эффективного галлийсодержащего катализатора ароматизации низших алканов его термопаровую обработку следует проводить в интервале температур 400-440 °С, а термическую обработку – при температуре 600 °С. Предварительные обработки приводят к увеличению активности, селективности и стабильности галлоалюмосиликата в процессе превращения пропана в ароматические соединения.

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ Cu-ZSM-5 В СКВ NO-NH<sub>3</sub>

Яшник С.А., Исмагилов З.Р.

*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: yashnik@catalysis.ru

Совершенствование методов каталитического восстановления NO<sub>x</sub> в присутствии кислорода остается актуальной задачей для решения экологических проблем [1]. В данном сообщении будут рассмотрены особенности каталитического действия Cu-ZSM-5 с различным электронным состоянием катиона Cu<sup>2+</sup>: изолированные ионы, структуры ионов с внекаркасным кислородом и наночастицы CuO, выявленные в ходе сравнительного исследования кислотных свойств, способности к сорбции аммиака и каталитических характеристик в СКВ NO аммиаком. Электронное состояние меди в Cu-ZSM-5 регулировали условиями ионного обмена с водными и аммиачными растворами ацетата и хлорида меди с соотношением NH<sub>4</sub>OH/Cu<sup>2+</sup> от 0 до 30 [2].

В интервале температур 25-300°C, 2.56%Cu(15)-Cu-ZSM-5, содержащий изолированные ионы и структуры ионов Cu<sup>2+</sup> с внекаркасным кислородом, адсорбирует аммиак на 4-5 типах центров, включая БЦК (Рис. 1а, 415-515°C), причем с некоторых из них аммиак десорбируется только при температуре выше температуры адсорбции (Рис. 1б). Оценка количества прочносвязанного при 25°C аммиака к содержанию меди в образце показала, что их мольное соотношение было близко к 6. После эксперимента по адсорбции и десорбции аммиака при 25°C наблюдали изменение параметров сигнала ЭПР ионов Cu<sup>2+</sup> ( $g_{\parallel} = 2.24$ ,  $g_{\perp} = 2.06$ ,  $A_{\parallel} = 180$  G вместо  $g_{\parallel} = 2.30-2.32$ ,  $g_{\perp} = 2.08$ ,  $A_{\parallel} = 135-152$  G) и смещение полосы поглощения 13000-13200 см<sup>-1</sup> до 14700 см<sup>-1</sup> в ЭСДО. Параметры спектров иллюстрируют превращение комплексов Cu(II) с кислород-содержащими лигандами в аммиакатные комплексы. Количество прочносвязанного с образцом аммиака зависело от температуры и состава газовой смеси. Соотношение  $\nu(\text{NH}_3)/\nu\text{Cu}$  снижалось от 6 до 0.9 при повышении температуры адсорбции от 25°C до 300 °C, а также при добавлении кислорода (с 2.7 до 0.7). Наиболее значимый результат получен в эксперименте по адсорбции и десорбции аммиака из смеси, содержащей помимо аммиака (600 ppm) NO (400 ppm) и O<sub>2</sub> (5 об.%). В отличие от других экспериментов при 200°C, в нем концентрация аммиака в газовой фазе не достигала значений близких к содержанию аммиака в исходной смеси, а в газовой смеси после слоя катализатора нами не были зафиксированы NO и NO<sub>2</sub>. Эти факты указывают на протекание СКВ NO аммиаком со степенями превращения NH<sub>3</sub> и NO 42% и 100% соответственно. Смесью NO с O<sub>2</sub> в аргоне, прочносвязанный аммиак интенсивно удалялся при температуре около 350°C; по завершению его удаления в газовой смеси регистрировались до 45 ppm NO<sub>2</sub>

## УД-К06

и снижение концентрации NO до 200 ppm. Образование NO<sub>2</sub> в отсутствие NH<sub>3</sub> позволяет сделать предположение, что СКВ NO-NH<sub>3</sub> протекает по механизму «быстрого СКВ» [1,3] ( $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Поведение образцов 0.7-1.5%Cu(0,30)-Cu-ZSM-5, содержащих изолированные ионы Cu(II), и 3.5-3.7%Cu(3)-Cu-ZSM-5 с наночастицами CuO отличалось в ТПД-NH<sub>3</sub> и в экспериментах по адсорбции/десорбции NH<sub>3</sub> из газовых смесей разного состава, в частности по теплотам адсорбции NH<sub>3</sub>: 85-95 кДж/моль для ионов Cu<sup>2+</sup>, 75-85 кДж/моль для структур с внекаркасным кислородом, 50-60 кДж/моль для наночастиц CuO.

Склонность различных электронных состояний иона Cu(II) к адсорбции NH<sub>3</sub> и к окислению NO, наличие БКЦ в образце коррелируют с особенностями каталитического поведения Cu-ZSM-5 в СКВ NO-NH<sub>3</sub>. Катализаторы с высокой концентрацией изолированных ионов Cu(II) и структур ионов Cu(II) с внекаркасным кислородом проявляли высокую активность и селективность в СКВ NO аммиаком в интервале температур 200-350°C в силу высокой скорости образования NO<sub>2</sub> и протекания реакции по маршруту «быстрого СКВ».

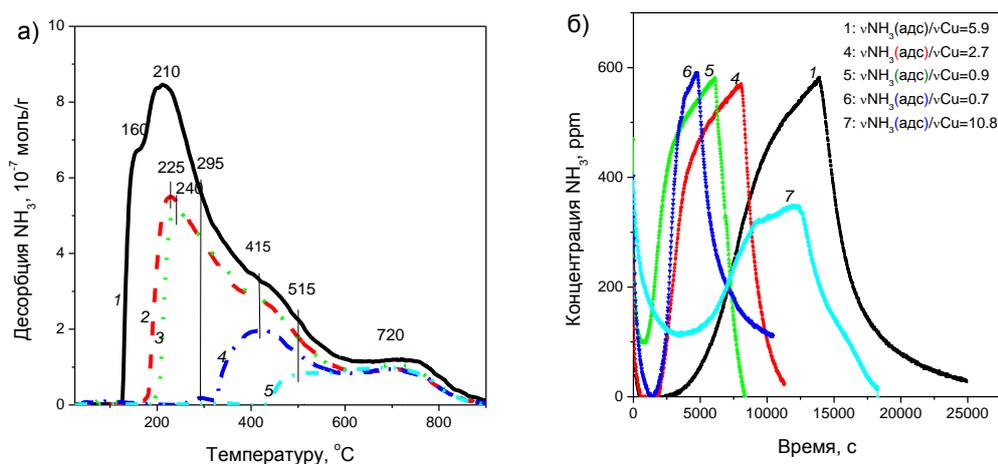


Рисунок 1 – Кривые ТПД-NH<sub>3</sub> (а) и кривые сорбции-десорбции аммиака (б) для 2.56%Cu(15)-ZSM-5. Температуры адсорбции NH<sub>3</sub> - 25 (1), 75 (2), 150 (3), 200 (4,6,7) и 300 °C (5). Газовая смесь для (б) - 600 ppm NH<sub>3</sub> в Ar (1,4,5), 600 ppm NH<sub>3</sub> и 5 об.% O<sub>2</sub> в Ar (6) и 600 ppm NH<sub>3</sub> с 400 ppm NO и 5 об.% O<sub>2</sub> в Ar (7). Указаны мольные соотношения количеств прочносвязанного аммиака к количеству меди в образце. Образец прокален при 450°C в 5 об.% O<sub>2</sub> в аргоне.

### Список литературы.

1. S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler, R. Althoff // Catal. Rev. 2008. V. 50(4). P.492.
2. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. B. 2015. V. 170-171. P. 241.
3. A. Grossale, I.Nova, E.Tronconi, D.Chatterjee, M.Weibel // J. Catal. 2008. V.256. P.312.

**МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ - ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ  
КАТАЛИЗАТОРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Бубеннов<sup>1</sup> С.В., Серебренников<sup>2</sup> Д.В., Аглиуллин<sup>1</sup> М.Р., Григорьева<sup>1</sup> Н.Г.,  
Кутепов<sup>1</sup> Б.И.

<sup>1</sup> *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, <sup>2</sup>Башкирский государственный  
университет, Уфа*

E-mail: bubennov@list.ru

Продукты олигомеризации различных непредельных соединений находят широкое применение в качестве высокооктановых компонентов топлив, присадок, масел, растворителей, пластификаторов и др. [1-3].

Производство практически важных олигомеров непредельных соединений включает каталитическую олигомеризацию и гидрирование полученных продуктов. Недостатки применяемых в данных процессах кислот Бренстеда и Льюиса, металлоорганических катализаторов, хорошо известны и это стимулирует поиск новых, более эффективных и экологически безопасных каталитических систем.

Целью данной работы является разработка гетерогенно-каталитических способов синтеза олигомеров различных непредельных соединений, основанных на использовании мезопористых алюмосиликатов.

В работе представлены результаты изучения активности и селективности аморфных мезопористых алюмосиликатных катализаторов в олигомеризации низших ( $C_5$ ) и высших  $\alpha$ -олефинов ( $C_8$ - $C_{16}$ ), виниларенов ( $\alpha$ -метилстирол), циклоолефинов (циклогексен, циклогептен, циклооктен, циклододецен, норборнен).

Установлено, что в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов олигомеризация амиленов и высших  $\alpha$ -олефинов проходит с высокой конверсией и образованием олигомеров, имеющих число звеньев в цепи  $n=2-4$ . Отметим, что, в отличие от цеолитов, на мезопористых алюмосиликатах мы не наблюдали образования продуктов деструкции исходных мономеров и полученных олигомеров. Это свидетельствует об отсутствии или очень низкой крекирующей активности данных катализаторов.

Разработаны способы ди- и олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола, позволяющие получать как димеры  $\alpha$ -метилстирола с линейной или циклической структурой, так и смесь олигомеров с различной степенью олигомеризации.

Аморфные мезопористые алюмосиликаты обеспечивают синтез димеров объемных цикленов  $C_7$ - $C_{12}$  с высоким выходом (90-95%), сравнимым с получаемым на гомогенных металлокомплексных катализаторах.

## УД-К07

Осуществлен селективный синтез димеров и тримеров норборнена в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов.

На примере всех изученных непердельных соединений показано, что состав олигомеров и их химическую структуру можно регулировать, изменяя кислотность и пористость катализатора, а также условия реакции.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект №СП-2137.2018.1. Структурные исследования проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН*

### Список литературы.

1. Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. The applications of zeolite catalysts: production and uses of light olefins// Industrial Studies in Surface Science and Catalysis.- 2005.- Vol. 158.- pp.1201-1212.
2. Пат. США №0242441:Continuously variable transmission fluid and method of making same. Chiu I-Ching; заявитель Pennzoil Quaker State Company; заявл.24.09.03; опубл.02.12.04.
3. Цветков О.Н. Поли- $\alpha$ -олефиновые масла: Химия, технология и применение. М.: Техника.- 2006.- 192 с.

**ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiMo/ЦЕОЛИТ-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ**

Дик<sup>1</sup> П.П., Голубев<sup>1</sup> И.С., Казаков<sup>1</sup> М.О., Данилова<sup>1</sup> И.Г., Надеина<sup>1</sup> К.А., Перейма<sup>1</sup> В.Ю.,  
Будукова<sup>1</sup> С.В., Климов<sup>1</sup> О.В., Просвирин<sup>1</sup> И.П., Бок<sup>2,3</sup> Т.О., Добрякова<sup>2</sup> И.В., Князева<sup>2,3</sup> Е.Е.,  
Иванова<sup>2,3</sup> И.И., Носков<sup>1</sup> А.С.

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>3</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: dik@catalysis.ru

Для увеличения селективности катализаторов гидрокрекинга (ГК) по отношению к целевому продукту - дизельной фракции используются различные подходы для увеличения доступности кислотных центров в цеолитах. Целью данной работы являлось найти взаимосвязь кислотных характеристик цеолитов и каталитическими свойствами катализаторов в ГК вакуумного газойля (ВГО). Для приготовления катализаторов использовали цеолит бета (BEA), цеолит Y (FAU) и цеолит Y (RFAU) модифицированный методом рекристаллизации [1]. Средний размер кристаллов цеолитов и мольное соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в Таблице 1. Катализаторы готовили пропиткой по влагеёмкости носителей, содержащих 30 мас. % цеолита и 70 мас. % γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как описано в [2]. Катализаторы содержали 3.0±0.1 мас. % Ni и 10.0±0.5 мас. % Mo и были обозначены: NiMo/BEA, NiMo/FAU, NiMo/RFAU. Гидрокрекинг ВГО проводили при давлении 16.0 МПа, температуре 390-410°C, объемной скорости подачи сырья 0.71 ч<sup>-1</sup> и соотношении H<sub>2</sub>/сырье 1500 (об/об). Катализаторы исследовали методами адсорбции азота, ПЭМ высокого разрешения, ИК спектроскопии адсорбированного СО и РФЭС.

Данные элементного анализа, ПЭМ высокого разрешения и РФЭС показали, что все изученные катализаторы имеют схожий сульфидный активный компонент. Концентрации Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) в цеолитах определенные методом ИК спектроскопии адсорбированного СО приведены в Таблице 1. Испытания катализаторов в ГК ВГО показали, что активность и селективность по отношению к дизельной фракции катализаторов существенно отличались. Было обнаружено, что каталитические свойства катализаторов в ГК ВГО могут быть хорошо объяснены кислотными свойствами исходных цеолитов (Рисунок 1).

Таблица 1. Концентрации БКЦ, соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и средний размер кристаллов цеолитов использованных для приготовления катализаторов

Катализатор	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Средний размер кристаллов, нм	Тип Бренstedовских кислотных центров		Соотношение концентрации БКЦ <sup>2</sup> к БКЦ <sup>1</sup>
			БКЦ <sup>1</sup>	БКЦ <sup>2</sup>	
			Концентрация, мкмоль/г		
NiMo/BEA	28,6	180	85	37	0.44
NiMo/RFAU	27,7	550	38	25	0.66
NiMo/FAU	22,4	390	40	40	1.00

БКЦ<sup>1</sup> Сильные Бренstedовские кислотные центры,  $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $\text{см}^{-1}$  = 3610 для BEA, 3620-3646 для RFAU, 3570-3630 для FAU

БКЦ<sup>2</sup> Сильные Бренstedовские кислотные центры,  $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $\text{см}^{-1}$  = 3730-3738

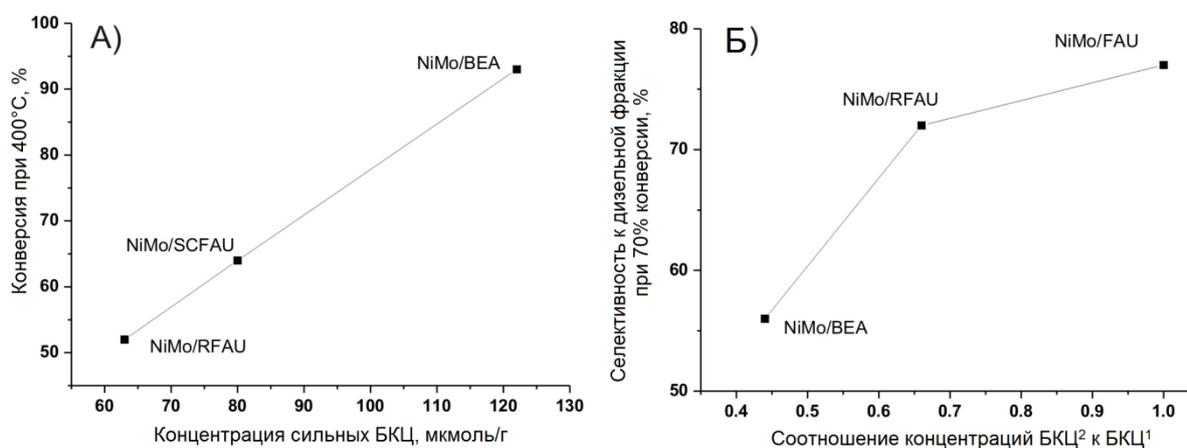


Рисунок 1. Взаимосвязь между кислотными свойствами цеолитов и каталитическими свойствами катализаторов: а) зависимость конверсии при 400°C от концентрации сильных БКЦ; б) зависимость селективности по отношению к дизельной фракции при 70 % конверсии от соотношения БКЦ<sup>1</sup> / БКЦ<sup>2</sup>

Каталитические испытания показали, что активность катализаторов уменьшается в следующем порядке: NiMo/BEA > NiMo/FAU > NiMo/RFAU, что коррелирует с суммарной концентрацией сильных БКЦ. Было обнаружено, что селективность катализаторов по отношению к дизельной фракции уменьшается в следующем порядке: NiMo/FAU > NiMo/RFAU > NiMo/BEA, что коррелирует с соотношением БКЦ<sup>2</sup> / БКЦ<sup>1</sup>. Сделано предположение, что БКЦ<sup>1</sup> локализованы в каналах и полостях цеолитов, а БКЦ<sup>2</sup> на внешней поверхности кристаллов цеолитов или в мезопорах.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А17-117041710077-4.*

Список литературы.

1. I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3671
2. M.O. Kazakov, K.A. Nadeina, I.G. Danilova et.al. Catal. Today, 305, (2018) 117

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y И ZSM-5 ФОСФОРом  
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ОЛЕФИНОВ C<sub>3</sub> И C<sub>4</sub> ПРИ КРЕКИНГЕ СЫРЬЯ  
НЕФТЯНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Липин П.В., Потапенко О.В. Гуляева Т.И., Сорокина Т.П., Доронин В.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем  
переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск*

E-mail: lipin@ihcp.ru

Современный катализатор крекинга представляет собой композицию, состоящую из активного компонента – цеолита Y, обычно в НРЗЭ-форме или ультрастабильной форме, и матрицы, состоящей из связующего вещества и наполнителя. В случае необходимости увеличения выхода легких олефинов в состав катализатора в качестве дополнительного активного компонента, помимо цеолита Y, вводится цеолит, принадлежащий семейству пентасилов. Наибольшее распространение среди них получил цеолит ZSM-5, который осуществляет вторичный крекинг углеводородов бензиновой фракции при низкой активности реакций переноса водорода.

Особое значение имеет предварительная подготовка цеолитов перед их включением в состав катализатора крекинга. Известны различные приемы регулирования физико-химических свойств цеолитов, которые позволяют повысить образование олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. К ним относятся изменение кислотности [1], варьирование значения силикатного модуля [2, 3], регулирование размера кристаллов [4]. Модифицирование цеолитов различными соединениями, например фосфором, также может не только изменять кислотные характеристики, но и дополнительно снизить активность протекания реакций переноса водорода.

Целью данной работы является изучение влияния модификации фосфором цеолитов типа Y и ZSM-5 на их структуру и свойства, а также на выход олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> в условиях крекинга на биеоолитных катализаторах.

При модификации фосфором как цеолита Y (в ультрастабильной форме), так и цеолита ZSM-5 отмечается уменьшение удельной площади поверхности, а также объема мезо- и микропор цеолитов (табл. 1), что обусловлено частичной блокировкой каналов цеолитов нанесенным фосфором.

Кроме того, при нанесении фосфора отмечается снижение общей кислотности цеолитов (табл. 2), а также количественное перераспределение между слабыми и средними кислотными центрами.

## УД-К09

Таблица 1. Основные текстурные характеристики исследуемых образцов из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г			Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	
	S <sub>БЭТ</sub>	S мезо-	S микро-	V мезо-	V микро-
Y	716	57	659	0,105	0,253
P-Y	438	40	398	0,082	0,154
ZSM-5	416	66	350	0,140	0,150
P-ZSM-5	127	10	117	0,054	0,046

Таблица 2. Данные температурно-программируемой десорбции аммиака

Образец	Количество дес. аммиака, мкмоль/г	Количество дес. аммиака, мкмоль/м <sup>2</sup> (S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г)
Y	2131	3,0 (716)
P-Y	1460	3,3 (438)
ZSM-5	854	2,1 (416)
P-ZSM-5	282	2,2 (127)

Результаты каталитических испытаний показывают, что при крекинге вакуумного газойля модификация цеолита фосфором способствует повышению суммарного выхода олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> на 3,4 мас. % (модификация только цеолита типа Y) и на 7,1 мас. % (модификация только цеолита типа ZSM-5).

При превращении смеси вакуумного газойля и растительного масла также отмечается увеличение суммарного выхода пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций с увеличением содержания в них олефинов.

### Список литературы.

1. Bortnovsky O., Sazama P., Wichterlova B. // Appl. Catal., A. 2005. V. 287. № 2. P. 203-213.
2. Bezouhanova C.P., Dimitrov Chr., Nenova V., Dimitrov L., Lechert H. // Appl. Catal. 1985. V. 19. № 1. P. 101-108.
3. Romero M.D., Calles J.A., Rodríguez A., de Lucas A. // Microporous Mater. 1997. V. 9. № 5-6. P. 221-228.
4. Gao X., Tang Z., Zhang H., Ji D., Lu G., Wang Z., Tan Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 325. P. 36-39.

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЛЁГКИХ АЛКЕНОВ НА ГИБРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТ СТРУКТУРЫ MFI И СИЛИКАЛИТ-1**

Ефимов А.В., Попов А.Г., Иванова И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

Andy.V.Efimov@gmail.com

Олигомеризация лёгких алкенов является важным процессом для производства высокооктановых добавок к топливу, пластификаторов, масел и ПАВ. В настоящее время олигомеризацию проводят на молекулярно-ситовых катализаторах, содержащих брёнстедовские кислотные центры. Известно, что при реакции на цеолитах, происходит дезактивация катализатора за счет образования тяжелых продуктов, блокирующих пористую структуру катализатора. Этого можно избежать, проводя процесс на цеолитах с меньшим размером пор, типичным представителем которых является цеолит структуры MFI, однако и в этом случае происходит достаточно быстрое образование кокса.

Для изучения стабильности работы цеолитного катализатора MFI были синтезированы образцы с различной толщиной инертной оболочки: MFI-Sil-1, MFI-Sil-2, MFI-Sil-3. Модифицирование проводилось путём наращивания силикалитной оболочки на цеолит структуры MFI в ходе гидротермального синтеза[1].

Все образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа и испытаны в реакции олигомеризации бутан-бутиленовой фракции. Кислотность внешней поверхности катализаторов определяли при помощи адсорбции 2,6-дитретбутилпиридина (ДТВРy). Было показано, что силикалитная оболочка позволяет снизить концентрацию БКЦ на внешней поверхности кристаллов (Рисунок 1). Для оценки стабильности работы катализаторов использовали режим ускоренной дезактивации при повышенной температуре, разработанный ранее. Основа данного метода состоит в кратковременном повышении температуры каталитического эксперимента. Важная особенность этого метода заключается в том, что характер кокса, образованного в ходе реакции, примерно одинаков и в методе ускоренной дезактивации, и в эксперименте на длительность работы катализатора.

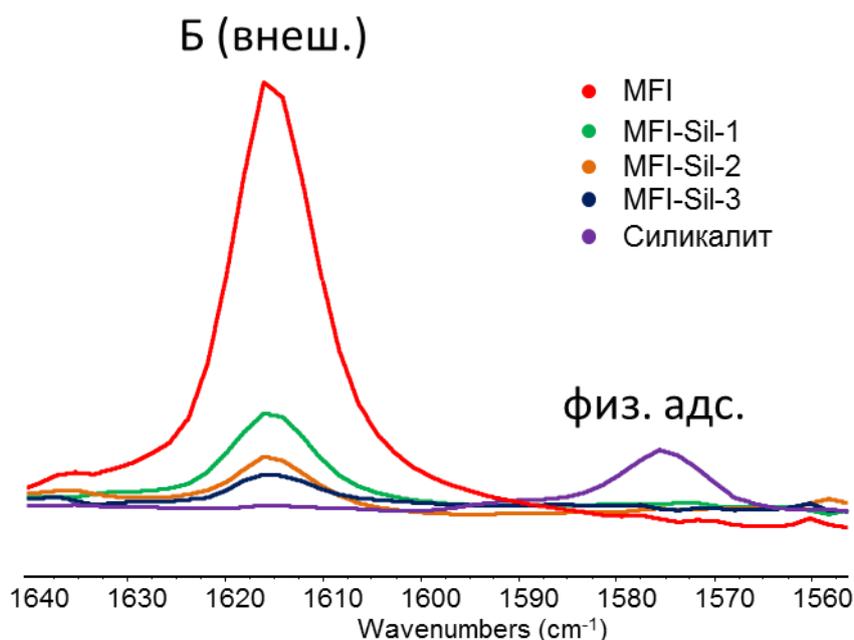


Рисунок 1. ИК-спектры ДТВРу адсорбированного на катализаторы

Показано (Таблица 1), что стабильность работы цеолитного катализатора уменьшается с ростом концентрации кислотных центров на внешней поверхности кристаллов. Наибольшую устойчивость к дезактивации показал катализатор с максимальной толщиной инертной силикалитной оболочки благодаря снижению коксообразования на внешней поверхности.

Таблица 1. Стабильность работы катализаторов

Катализатор	Начальная конверсия, %	Падение конверсии после ускоренной дезактивации, %
MFI	99.4	16.4
MFI-Sil-1	97.4	10.1
MFI-Sil-2	97.5	7.0
MFI-Sil-3	95.9	4.3

*Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

#### Список литературы.

1. Zheng J. et al. Structural features of core-shell zeolite-zeolite composite and its performance for methanol conversion into gasoline and diesel // Journal of Materials Research. 2016. V. 31. – № 15. p. 2302-2316.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-УНДЕКАНА И КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА И СЕРЫ  
НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА  
С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт проблем переработки углеводородов*

*Сибирского отделения Российской академии наук, Омск*

E-mail: tvchern@ihcp.ru

Соединения серы и азота, присутствующие в сырье каталитического крекинга, оказывают существенное влияние на состав получаемых продуктов. Содержание этих соединений в сырье крекинга достигает 3,0 и 0,3 мас. % для серы и азота соответственно [1].

Азотсодержащие соединения блокируют кислотные центры катализатора и снижают его активность. Помимо этого, азот, содержащийся в коксе, при горении в регенераторе превращается в  $\text{NO}_x$  и выбрасывается с дымовыми газами. Присутствие сернистых соединений в сырье оказывает заметно меньшее влияние на активность катализаторов крекинга, но увеличивает выход сероводорода и повышает содержание серы в бензине, каталитических газойлях и на закоксованном катализаторе. Это, в свою очередь, приводит к выделению оксидов  $\text{SO}_x$  в атмосферу с дымовыми газами при регенерации катализатора [2].

Модифицирование цеолита типа Y «легкими» редкоземельными элементами (La, Ce, Nd, Pr) способствуют повышению термостабильности цеолитных кристаллитов при эксплуатации катализатора, увеличению кислотности поверхности цеолита и росту активности в реакциях межмолекулярного переноса водорода [3].

В данной работе в качестве модельного сырья были выбраны соединения н-ундекан и кумол [4]. Целью настоящей работы является исследование влияния содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в цеолите типа Y на устойчивость получаемых катализаторов крекинга к отравляющему действию азотистых (индол, хинолин) и сернистых (бензотиофен) гетероциклических соединений.

Конверсия сырья возрастает при увеличении содержания оксидов редкоземельных элементов (РЗЭО) в катализаторе от 0 до 2 мас. % (Рис. 1). Данные имеют хорошую корреляцию с кислотностью образцов: наблюдается снижение активности катализатора, когда содержание РЗЭО в катализаторе превышает 2 мас. %.

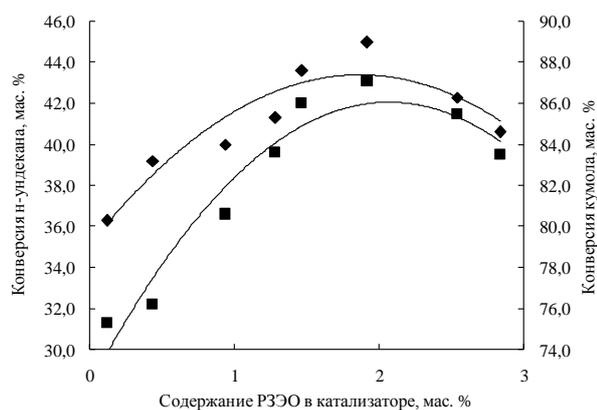


Рис.1. Конверсия н-ундекана (♦) и кумола (■) в зависимости от содержания REO в катализаторе (сырье: 1) н-ундекан, 2) кумол; 456 °С; с/о = 2,7; WHSV = 7,4 ч<sup>-1</sup>)

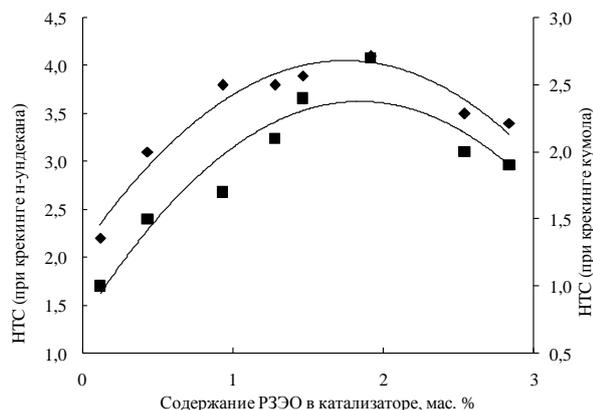


Рис. 2. Коэффициент переноса водорода (НТС) при крекинге н-ундекана (♦) и кумола (■) в зависимости от содержания P3ЭО в катализаторе (сырье: 1) н-ундекан, 2) кумол; 456 °С; с/о = 2,7; WHSV = 7,4 ч<sup>-1</sup>)

Повышение содержания P3ЭО в катализаторе влечет за собой рост вклада реакций переноса водорода (рис. 2) за счет образования новых брэнстедовских кислотных центров, генерируемых катионами P3Э в цеолите. При этом содержание олефинов в продуктах закономерно снижается.

Увеличение содержания P3ЭО в катализаторе до 2 мас.% приводит к снижению содержания бензотиофена в продуктах крекинга н-ундекана. Кроме того относительная конверсия н-ундекана возрастает и составляет около 95 отн. % как в присутствии индола, так и в присутствии хинолина при увеличении содержания P3ЭО в катализаторе до 2 мас. %.

#### Список литературы.

1. Cheng W.C., Habib E. T., Rajagopalan K., Roberie T.G., Wormsbecher R.F., Ziebarth M.S. // Fluid Catalytic Cracking. Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008. Vol. 13. №5. P. 2741.
2. Speight J.G., Özüm B. Petroleum Refining Processes. New York: Marcel Dekker, Inc. 2009. 739 p.
3. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Короткова Н.В., Горденко В.И. // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 9.
4. Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Островский Н.М. // Катализ в промышленности. 2014. №2. С. 40.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАТА SBA-15 КАК НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ  
АКТИВНОСТЬ  $\text{MoS}_2$  В ПРОЦЕССЕ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ТИОФЕНА**

Никифоров А.И., Тябликов И.А., Попов А.Г., Иванова И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: alexandernikiforov@mail.ru

Дизельное топливо широко используется в различных видах транспорта и техники. Сера, входящая в состав сырой нефти, является первоисточником многих проблем дизельных двигателей. Уменьшение содержания серы в топливе достигается путём гидрообессеривания исходной нефтяной фракции. На скорость реакции десульфуризации влияют множество факторов [1], среди которых: условия процесса, морфология и состав катализатора, материал носителя и т.д. Обычно, катализаторами реакции гидроочистки выступают сульфиды Co, Mo, Ni, нанесённые на подложки, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Варьирование свойств носителя за счет изменения площади его поверхности или химического состава позволяет достичь различной морфологии и дисперсности активного компонента катализатора.

Целью нашей работы был синтез мезопористых силикатов типа SBA-15 с различными текстурными характеристиками, изучение влияния экспандеров на физико-химические свойства материала и исследование влияния его свойств как носителя активного компонента в реакции гидрообессеривания тиофена. Кроме того, исследовался феномен изотопного обмена серы между тиофеном и катализатором в ходе реакции.

В рамках данного исследования был отработан синтез катализаторов на основе SBA-15 с различной удельной площадью поверхности и диаметром пор, посредством синтеза с использованием органических молекул-экспандеров. Молибден, из расчета 16% масс. Mo, наносили на подложки путём пропитки по влагоёмкости рассчитанным количеством раствора  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .  $\text{MoS}_2$  получали сульфидированием нанесённого оксида молибдена непосредственно в реакторе каталитической установки. Сульфидирование проводили с использованием изотопов серы  $^{32}\text{S}$  и  $^{33}\text{S}$ . Была получена серия катализаторов с удельной площадью поверхности, лежащей в пределах 150-850  $\text{m}^2/\text{g}$ , и средним диаметром пор не ниже 60Å. Каталитические свойства тестировали в модельной реакции гидрообессеривания тиофена при температуре 360°C.

График зависимости конверсии тиофена от удельной площади поверхности подложки катализатора представлен на рисунке 1. В целом, конверсия тиофена увеличивается с ростом удельной поверхности носителя. По-видимому, эффект связан с увеличением дисперсности активной фазы на носителе с увеличением поверхности. Изменение наклона кривой при

## УД-К12

удельной поверхности  $>600 \text{ м}^2/\text{г}$  вероятно объясняется тем, что дальнейшее увеличение удельной поверхности уже мало влияет на дисперсность.

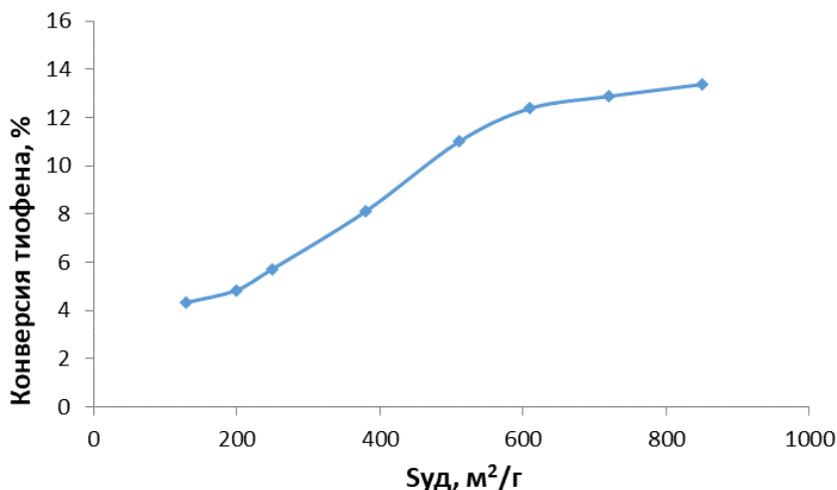


Рис.1. Зависимость конверсии тиофена от удельной площади поверхности катализатора.

Методы in-situ масс-спектрометрии реакции гидрообессеривания на катализаторе  $\text{Mo}^{33}\text{S}/\text{SiO}_2$ , сульфидированном мечеными атомами серы, и масс-спектрометрии термопрограммируемого окисления отработанного катализатора, позволили установить наличие «лабильной» серы на катализаторе, которая способна обмениваться на серу молекул тиофена. Сделан вывод о том, что «лабильная» сера располагается на активных гранях частиц сульфида молибдена, которые и ведут реакцию обессеривания.

*Исследования выполнены за счёт гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

Список литературы.

1. C. Song, Introduction to chemistry of diesel fuel, in: C. Song, S. Hsu, I. Mochida (Eds.). Chemistry of Diesel Fuels. // Taylor & Francis, New York. 2000. Ch.1.



# Короткие устные доклады

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ В СИНТЕЗЕ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б.

*Южно-Российский политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,*

*Новочеркасск*

E-mail: jakovenko@lenta.ru

В настоящее время производство низкозастывающего дизельного топлива осуществляется из нефтяного сырья несколькими способами: снижением температуры конца кипения углеводородных фракций; разбавлением топлива более легкими фракциями; введением присадок; депарафинизацией (используют экстрактивную кристаллизацию из растворов - карбамидную, адсорбционную и т.п., а также каталитические процессы депарафинизации и изодепарафинизации) [1]. Основные производства низкозастывающих топлив, как правило, удалены от мест их потребления, что значительно увеличивает их стоимость. В альтернативном варианте зимнее и арктическое дизельное топливо может быть получено из природных и попутных нефтяных газов (ПНГ) по технологии «газ в жидкость» (GTL) [2]. Ресурсный потенциал ПНГ в России огромен, и составляет 2,3 трлн. м<sup>3</sup>, из которого 2,2 трлн.м<sup>3</sup> – на суше, остальное – на шельфе. Эффективная утилизация ПНГ является актуальной задачей, так как по оценке Росстата (экспертные оценки выше) объем добытого ПНГ в РФ в 2016 г. составил 70,8 млрд. м<sup>3</sup>, из которых сожжено на факелах 9,7 млрд. м<sup>3</sup> [3].

Технология GTL включает стадии: 1 – превращение природных газов в синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода); 2 – получение синтетических длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера-Тропша (ФТ); 3 – облагораживание (гидрокрекинг и/или гидроизомеризацию) продуктов синтеза второй стадии процесса. Проведенные исследования в ЮРГПУ (НПИ) показали, что использование полифункциональных цеолитсодержащих катализаторов на второй стадии процесса позволяет получать низкозастывающие дизельное топливо без дополнительной его переработки. В докладе будут представлены результаты испытаний цеолитсодержащих кобальтовых катализаторов, приготовленных различными способами: физические смеси катализатора синтеза ФТ и цеолита, пропиточные катализаторы, композитные катализаторы, каталитические системы с послойной загрузкой катализатора ФТ и цеолита. Будут показаны результаты влияния способа приготовления катализатора и типа цеолита на свойства получаемого синтетического дизельного топлива.

## **КУД-01**

*Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6*

Список литературы.

1. Kemalov A.F., Kemalov R.A., Valiev D.Z., Abdrafikova I.M. Development of the composition of depressor-dispersant additives for petroleum fuels // Life Science Journal. 2014. V.11. P. 461-465.
2. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша исторический обзор // Катализ в промышленности. 2015. № 5. С. 23-45.
3. Российский статистический ежегодник 2017: Стат.сб./Росстат. М.: 2017. 686 с.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ  
В ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ**

Яшина О.В., Ежова Н.Н., Сташенко А.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.

*ИНХС РАН, Москва*

E-mail: nvk@ips.ac.ru

В последние годы для процессов на основе синтез-газа (таких как процесс Фишера-Тропша, синтеза метанола и диметилового эфира, синтеза высших спиртов) как наиболее перспективную рассматривают технологию с использованием трехфазной системы (slurry-реактор) [1, 2]. В данной технологии непрерывность процесса, характерная для газофазного катализа, сочетается с отводом тепла от зерна катализатора жидкой средой, что типично для каталитических жидкофазных процессов. Катализатор поддерживается в состоянии тонкодисперсной суспензии и по своим параметрам и реакционным показателям приближается к гомогенным системам, наиболее активным из известных каталитических контактов. Эта технология позволяет повысить производительность и рентабельность известных процессов и избежать большей части их недостатков: исключить многостадийность, высокий тепловой эффект, дезактивацию катализаторов.

Данная инновационная технология впервые применена авторами для синтеза олефинов из диметилового эфира (ДМЭ) [3], который рассматривается как ключевая стадия перспективного процесса глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков в ценные продукты (через синтез-газ, метанол, ДМЭ) [3, 4]. Реализация данного прогрессивного процесса предусматривает создание каталитических систем нового поколения и разработку новых принципов проведения химических реакций.

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН осуществлен синтез низших олефинов из диметилового эфира в неполярных высококипящих жидкостях в трехфазной системе (slurry-реактор) с использованием микро- и наноразмерных частиц цеолитсодержащих катализаторов (размером от 1-2 мкм до 100-200 нм). Для этих условий разработана методология приготовления каталитических суспензий, содержащих субмикронные и наноразмерные частицы [3].

Методом ультразвуковой обработки из цеолитов типа MFI (с различными физико-химическими характеристиками) в дисперсных средах сформированы наноразмерные частицы гетерогенных катализаторов конверсии ДМЭ в углеводороды. Наиболее мелкие наночастицы (размером  $\sim 40$  нм) получены при двухступенчатом ультразвуковом воздействии на цеолиты, реализуемом через первичную ультразвуковую обработку образцов

## КУД-02

в водной среде с последующим выделением твердых частиц из водной суспензии и их ультразвуковым диспергированием в углеводородном масле.

Спектральными методами показано, что ультразвук по-разному влияет на адсорбционные и кислотные характеристики различных цеолитов со структурой MFI, усиливая различия в их каталитических свойствах.

Показана возможность использования ДМЭ высокой концентрации (до 100%) для синтеза низших олефинов в дисперсионной среде, что недостижимо в условиях газофазного катализа. Обнаружен почти двукратный рост конверсии ДМЭ в присутствии наночастиц цеолитов MFI.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.*

### Список литературы.

1. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 95-114
2. Хаджиев С.Н., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. Т.2, №1, с.3-22. DOI: 10.1134/S241421581701004X
3. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 607–611
4. Коннов С.В., Павлов В.С., Иванова И.И., Хаджиев С.Н., Наногетерогенный катализ, 2016, Т.1, № 2, 1-6. DOI: 10.1134/S2414215816020076

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННЫХ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Константинова Е.М., Войнова В.В., Борисова Т.Н.  
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Иваново

E-mail: gordinane@mail.ru

Для исследования влияния предварительной ультразвуковой обработки (УЗО) суспензий на синтез низкомолекулярных цеолитов были использованы системы на основе метакалина, гидроксида натрия, оксида алюминия, метасиликата натрия и кремнегеля. Суспензии (Т:Ж = 1:5) были обработаны ультразвуком с частотой 22 кГц, упарены при перемешивании до оптимальной формовочной влажности (около 20 мас.%); пасты были экструдированы в гранулы диаметром 3 мм, которые после сушки прокаливали при температуре 650 °С, а затем подвергали гидротермальной кристаллизации в 2М растворе NaOH [1,2].

Было установлено, что после УЗО суспензии на основе метакалина, гидроксида натрия и оксида алюминия в системе образуется алюминат натрия кубической сингонии, который служит прекурсором для синтеза алюмосиликата натрия  $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$  на стадии термической обработки. Это позволяет после кристаллизации получить чистую фазу цеолита NaA, кристаллы которого имеют хорошо ограниченную форму близкую к кубической (рис. а). В отсутствие УЗО после прокаливания в системе присутствуют также фазы содалита и кварца. После кристаллизации в этом случае образец представляет собой смесь цеолита NaA и содалита [3].

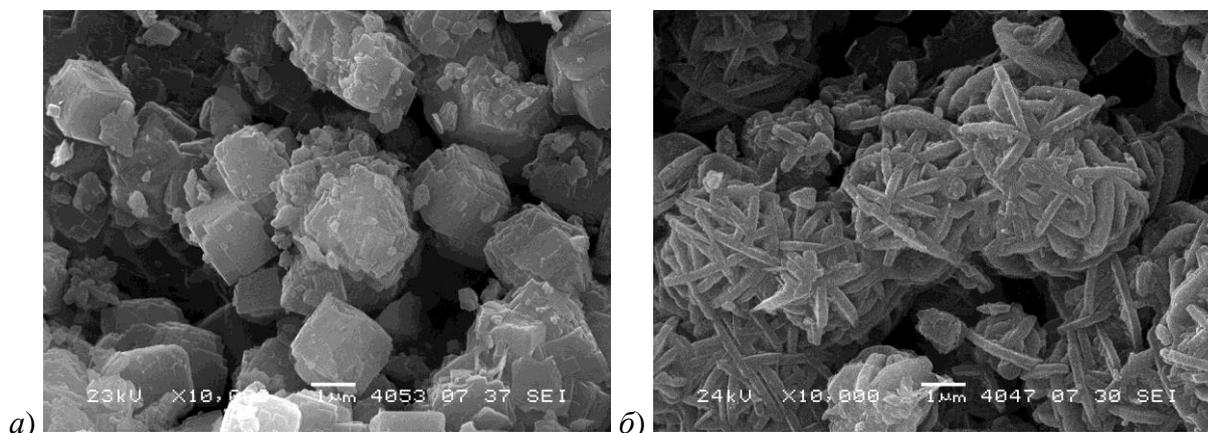


Рис. СЭМ-изображения цеолитов, полученных с использованием УЗО из смеси (а)  $2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ :  $12\text{NaOH}$ :  $2\text{Al}_2\text{O}_3$  и (б)  $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $2\text{SiO}_2$ .

## КУД-03

УЗО суспензии на основе метасиликата натрия, оксида алюминия и кремнегеля приводит к существенному изменению морфологии твердой фазы, что проявляется в уменьшении размера частиц и их формы. Подобная морфология сохраняется и после термической обработки, что в конечном итоге после гидротермальной кристаллизации обеспечивает синтез чистой фазы цеолита NaP, кристаллы которого имеют морфологию, имеющую вид клубка шерсти (wood-like) (рис. б). Без УЗО конечный продукт синтеза представляет собой смесь цеолитов NaA, NaP и содалита [4].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00163 А.*

### Список литературы.

1. Пат. RU 2586695. Оpubл. 10.06.2016. Бюл. № 16.
2. Пат. RU 2620431. Оpubл. 25.05.2017. Бюл. № 15.
3. Gordina N.E. et al. Ultrason Sonochem. 2016. 33. 210–219.
4. Prokof'ev V.Yu. et al. Micropor Mesopor Mater. 2017. 242. 63–73.

**СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

E-mail: vmilyutin@mail.ru

Сорбционные процессы с участием неорганических сорбентов различных типов широко используются в настоящее время для удаления долгоживущих радионуклидов цезия и стронция из технологических растворов, жидких радиоактивных отходов и радиоактивно-загрязненных природных вод. Эффективность использования неорганических сорбентов связана с их повышенной селективностью по отношению к цезию и стронцию, а также с высокой химической, термической и радиационной стойкостью.

В результате систематических исследований сорбционно-селективных характеристик различных типов неорганических сорбентов в настоящее время сформировался круг сорбентов, наиболее эффективных для извлечения радионуклидов цезия и стронция из различных по составу растворов.

Повышенную селективность к ионам цезия проявляют сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов (меди, никеля, кобальта и др.), а также титаносиликаты щелочных металлов. Сорбенты данного типа имеют высокие значения коэффициента распределения ( $K_d$ ) радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  в присутствии преобладающих количеств ионов натрия и калия.

Для селективного извлечения радионуклидов стронция могут быть использованы сорбенты на основе смешанных оксидов марганца (III, IV); титаносиликаты щелочных металлов, а также сорбционно-реагентные материалы на основе силикатов бария.

В докладе представлены экспериментальные данные по сорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на вышеперечисленных сорбентах, указаны российские компании, выпускающие неорганические сорбенты и ассортимент выпускаемой ими продукции. Приведены примеры использования сорбционных технологий с использованием различных неорганических сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов различного химического и радионуклидного состава.

## СИНТЕЗ 2-ЭТИЛ-3-МЕТИЛ-ХИНОЛИНА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

Гатаулин <sup>1</sup>А.Р., Костылева <sup>1</sup>С.А., Хазипова <sup>1</sup>А.Н., Аглиуллин <sup>1,2</sup>М.Р., Григорьева <sup>1,2</sup> Н.Г.,  
Кутепов <sup>1,2</sup> Б. И.

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа; <sup>2</sup>Уфимский государственный  
нефтяной технический университет, Уфа

E-mail: gataulin\_artur@inbox.ru

Производные хинолинов являются прекурсорами для синтеза пестицидов и гербицидов, обладающих широким спектром действия [1], а также лекарственных препаратов [2].

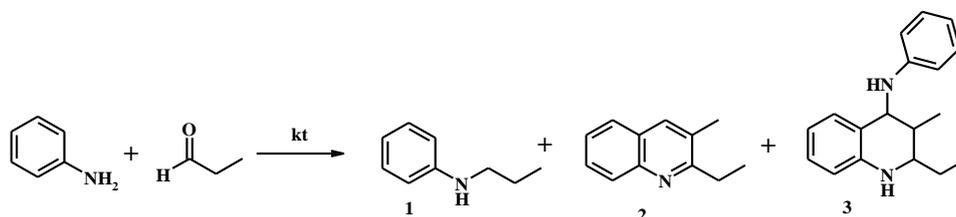
Классические способы синтеза хинолинов заключаются в конденсации анилина с карбонильными соединениями под действием кислот или оснований, при этом целевые продукты образуются недостаточно селективно, появляются сточные воды, возможна коррозия оборудования.

В связи с этим, целью данного исследования является разработка гетерогенно-каталитического способа получения диалкилхинолинов. В работе изучены каталитические свойства цеолитов с микро- (H-Beta), микро-мезо-макропористой структурой (H-Y-mmm) и аморфного мезопористого алюмосиликата ASM в реакции анилина с пропаналем.

Катализаторы охарактеризованы с помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, ИК спектроскопии, ЯМР спектроскопии в твердом теле на ядрах <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака.

Реакцию осуществляли в автоклаве при мольном соотношении реагентов 1:2 при 160<sup>0</sup>С, 5 ч, в присутствии 10% катализатора.

Схема



В результате взаимодействия анилина с пропаналем на указанных катализаторах образуются *N*-пропиламин **1**, 2-этил-3-метилхинолин **2**, 2-этил-3-метил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин **3** (схема), селективность образования которых зависит от природы катализатора (табл.).

Таблица. Каталитические свойства кристаллических и аморфных алюмосиликатов в реакции анилина с пропаналем

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %		
		<i>N</i> -пропиламин (1)	2-Этил-3-метилхинолин (2)	2-Этил-3-метил- <i>N</i> -фенил-1,2,3,4-тетрагидро-хинолин-4-амин (3)
H-Beta micro	52	79	21	-
H-Ymmm	99	-	69	31
ASM	80	67	-	33

Установлено, что наибольшую активность и селективность в данной реакции проявил цеолит H-Ymmm, основным продуктом реакции на котором был 2-этил-3-метилхинолин **2**. Высокая эффективность катализатора обусловлена присутствием мезопор в его структуре, поскольку условия для образования объемных молекул диалкилхинолинов (размер молекул 0,55-0,81 нм) могут быть созданы только в мезопорах. Микропористый цеолитный катализатор H-Beta менее активен, а основным продуктом реакции на нем является *N*-пропиламин **1**. Эти результаты свидетельствуют о том, что микропористая кристаллическая решетка цеолитов создает серьезные пространственные затруднения для протекания реакции циклоконденсации, ведущей к образованию диалкилхинолинов. Образование *N*-пропиламина **1** и 2-этил-3-метил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амина **3**, являющихся предшественниками хинолина **2** на алюмосиликате ASM, объясняется, по-видимому, более низкой концентрацией кислотных центров на нем, по сравнению с другими катализаторами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-DST № 16-43-02010. Структурные исследования соединений 1-3 проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.*

#### Список литературы.

1. Gerd Collin, Hartmut Hцке. Quinoline and Isoquinoline: Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. 2005; Wiley-VCH, Weinheim.
2. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ, 2001, 192 с.

# Промышленная секция

**СОВРЕМЕННАЯ ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ПО ИСПЫТАНИЮ  
МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА**

Лутченко<sup>1</sup> А.С., Потапенко<sup>2</sup> О.В., Доронин<sup>2</sup> В.П., Гурьевских<sup>1</sup> С.Ю.

<sup>1</sup>АО «Газпромнефть-ОНПЗ», Омск

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

E-mail: Lutchenko.AS@omsk.gazprom-neft.ru

Реализация успешных исследований новых каталитических систем, требует масштабирования результатов разработок, с целью возможной корректировки технологии и исключению рисков при применении в промышленности. В этом случае, отличным инструментом является применение пилотных установок, полностью воспроизводящих промышленный процесс. Это особенно актуально при разработке катализаторов крекинга (в т.ч. содержащих различные модификации цеолита типа Y) под конкретные задачи Потребителя.

С 2016 года, после ввода в эксплуатацию пилотной установки FCC, у АО «Газпромнефть-ОНПЗ» появилась возможность проводить пилотные испытания новых марок катализаторов в условиях, максимально полно моделирующих работу промышленных установок крекинга.

Конструкция пилотной установки FCC АО «Газпромнефть-ОНПЗ» позволяет полностью воспроизводить условия промышленного процесса каталитического крекинга: циркуляцию катализатора между аппаратами, непрерывную регенерацию катализатора, контакт регенерированного катализатора с распыленным сырьем в лифт-реакторе, отпарку закоксованного катализатора и т.д. Гибкая система управления пилотной установкой позволяет моделировать различные режимы работы промышленных установок каталитического крекинга НПЗ и открывает возможность к проведению широкого спектра исследований – как прикладного, так и научного характеров.

Одной из важных задач является прогнозирование применения нового катализатора для целевой промышленной установки крекинга. Для реализации данной задачи на пилотной установке FCC проводится этап адаптации режима работы (температуры процесса, температурного профиля лифт-реактора, разбавления реакционной среды, давления и т.д.), конечным результатом которого является получения состава продуктов, максимально приближенного к конкретной промышленной установке.

## **ПС-1**

С целью оценки влияния изменения качества сырья на материальный баланс, на пилотной установке FCC возможно использование адиабатического режима реактора. При этом на результаты пилотных испытаний дополнительное влияние будет оказывать изменение теплового баланса установки.

Одним из ярких примеров использования возможностей пилотной установки, является проведение испытаний процесса каталитического безводородного облагораживания низкосортных бензиновых фракций, выполненного в рамках НИОКР с ИППУ СО РАН.

В рамках развития каталитического производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ» создан и развивается инженерный центр по испытанию катализаторов нефтепереработки. Современные возможности исследовательского центра позволяют совместно с ИППУ СО РАН и ООО «ГПН-КС» эффективно выполнять любые требования Потребителей цеолитсодержащих катализаторов крекинга – от выполнения разработки катализатора и его детального тестирования до производства промышленных партий и сопровождения внедрения на установках нефтеперерабатывающих предприятий.

**РАЗРАБОТКИ ИШИМБАЙСКОГО СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО  
ЗАВОДА КАТАЛИЗАТОРОВ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА ДОБАВОК К  
КАТАЛИЗАТОРАМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Усманов<sup>1</sup> И.Ф., Бодрый<sup>2</sup> А.Б., Гариева<sup>2</sup> Г.Ф.

<sup>1</sup>ООО «Компания Новые Технологии», <sup>2</sup>ООО «Ишимбайский Специализированный  
Химический Завод Катализаторов», Ишимбай

E-mail: garieva\_gf@mail.ru

Каталитический крекинг является базовым процессом в схемах глубокой переработки нефти. Возможность преобразования различных видов тяжелого углеводородного сырья в более легкие и ценные продукты делает этот процесс чрезвычайно универсальным и выгодным.

Рентабельность установок каталитического крекинга во многом зависит от типа перерабатываемого сырья и используемого катализатора. До начала 1960-х годов для переработки вакуумных газойлей использовались аморфные катализаторы на основе двуокиси кремния и окиси алюминия. Утяжеление сырья и увеличение в нем уровня загрязняющих металлов привело к внедрению более сложных каталитических систем. Современные катализаторы крекинга содержат в себе цеолит типа Y, который является главным носителем каталитической активности, и матрицу, которая служит для предохранения цеолита от воздействия высоких температур и каталитических ядов, а также обеспечивает предварительное расщепление углеводородных молекул. Соотношение цеолита и компонентов матрицы в составе катализатора подбирается таким образом, чтобы максимизировать конверсию сложных углеводородов в ценные транспортные топлива и легкие олефины.

Однако в последние десятилетия перед производителями катализаторов возникла новая задача. Ужесточение экологических норм во всем мире привело к тому, что помимо обеспечения необходимой структуры отбора продуктов крекинга, каталитическая система должна обеспечивать соблюдение требований к качеству моторных топлив по части снижения вредных выбросов с выхлопными газами автотранспорта, а также к составу газовых выбросов каталитических установок. Это обстоятельство дало толчок развитию рынка добавок к катализаторам каталитического крекинга.

Главным преимуществом применения добавок является возможность регулирования структуры отбора и качества продуктов крекинга, а также снижения вредных выбросов с установок, без внесения изменений в их конструкцию и состав основного катализатора. В настоящее время существует множество различных добавок к катализаторам, действие

## ПС-2

которых направлено на увеличение выхода олефинов  $C_3-C_4$  в процессе крекинга, увеличение октановых чисел бензина, облегчение окисления  $CO$  в  $CO_2$ , уменьшение содержания сернистых соединений в продуктах крекинга, выбросов  $SO_x$  и  $NO_x$  с дымовыми газами и т.д. Особое место среди них занимают добавки, предназначенные для увеличения содержания олефинов в газовых продуктах крекинга. Основным компонентом таких добавок является цеолит ZSM-5.

Цеолит ZSM-5 имеет меньший, чем у цеолита Y, размер пор (5,1-5,6 Å против 8-9 Å) и систему пересекающихся под прямыми углами каналов. Под влиянием ZSM-5 в процессе крекинга осуществляется преобразование низкооктановых компонентов бензина ( $C_7-C_{10}$ ) в легкие олефины ( $C_3-C_5$ ), а также изомеризация линейных олефинов с низким октановым числом в разветвленные цепи олефинов с высоким октановым числом. Благодаря этому происходит увеличение общего выхода легких олефиновых фракций, а также растет содержание ароматических соединений в бензине.

Добавки на основе цеолита ZSM-5 впервые были запатентованы компанией Mobil Oil в конце 1980-х годов в качестве средства для повышения октанового числа бензина. С тех пор номенклатура таких добавок значительно возросла, однако на российском рынке они до сих пор представлены в основном иностранными производителями (Johnson Matthey, Grace, BASF, Albemarle).

Производство цеолита ZSM-5 освоено на Ишимбайском Специализированном Химическом Заводе Катализаторов несколько лет назад. В 2017 году построена новая линия по производству этого вида цеолита мощностью 1000 тонн в год, а также освоено производство пентасилсодержащих добавок к катализаторам каталитического крекинга. Лабораторные испытания первых опытно-промышленных партий показали, что они ничем не уступают, а по некоторым характеристикам даже превосходят, импортные аналоги. Выпуск пентасилсодержащих добавок под торговой маркой OleMake Z планируется начать в первой половине 2018 года.

### Список литературы.

1. Р.Задегбейджи. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектированию, и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. яз. 3-го изд.; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб: ЦОП «Профессия», 2014 – 384 с., ил.

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

Попов<sup>1</sup> А.Г., Федосов<sup>1</sup> Д.А., Ефимов<sup>1</sup> А.В., Князева<sup>1</sup> Е.Е., Иванова<sup>1</sup> И.И., Кузнецов<sup>2</sup> С.Е.,  
Клейменов<sup>3</sup> А.В., Мирошкина<sup>3</sup> В.Д.

<sup>1</sup> ООО «УНИСИТ», Москва

<sup>2</sup> АО «Газпромнефть-МНПЗ», Москва

<sup>3</sup> ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург

E-mail: unisit@unisit.ru

Продукты олигомеризации лёгких алкенов имеют важное применение в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив. Впервые каталитическая олигомеризация лёгких алкенов была проведена в 30-е годы XX века. Изначально в качестве катализаторов олигомеризации использовали серную кислоту, нанесенную фосфорную кислоту, фторид бора, хлориды цинка и алюминия, кремневольфрамовую кислоту и другие. Однако перечисленные катализаторы обладают рядом недостатков, среди которых неэкологичность, низкая активность либо селективность. В настоящее время для олигомеризации лёгких алкенов широко используют цеолиты благодаря значительным преимуществам этих катализаторов по сравнению с вышеперечисленными: цеолиты экологичны, легко регенерируются и обладают сильной кислотностью. Используемые сейчас цеолитные катализаторы олигомеризации были разработаны более 30 лет назад. К их недостаткам можно отнести недостаточную активность и короткий межрегенерационный пробег, который составляет всего 25 суток. Поэтому компания «УНИСИТ» в сотрудничестве с компанией «Газпром нефть» инициировали и успешно осуществили проект по разработке нового катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (ББФ) КОБ-1.

Проект включал стадии НИР, пилотных и ресурсных испытаний, наработки опытно-промышленной партии катализатора и опытно-промышленные испытания.

На стадии НИР была разработана формула нового катализатора КОБ-1. Сравнительные испытания на этой стадии показали, что новый катализатор обладает более высокими конверсией и выходом бензиновой фракции по сравнению с промышленным аналогом БАК-70У. Пилотные и ресурсные испытания подтвердили выводы, сделанные в ходе лабораторных испытаний. Более того, КОБ-1 показал более чем двукратное увеличение межрегенерационного пробега по сравнению с БАК-70У.

Наработка опытно-промышленная партии КОБ-1 в количестве 8 т проводили на базе АО «Редкинский катализаторный завод». Важным этапом наработки была адаптация

### ПС-3

лабораторной схемы производства катализатора к условиям производственной площадки, которая потребовала слаженной работы специалистов ООО «УНИСИТ» и АО «РКЗ».

Опытно-промышленные испытания катализатора проведены на блоке олигомеризации АО «Газпромнефть – МНПЗ». Основные результаты испытаний представлены в таблице.

Наименование показателя	БАК-70У	КОБ-1
Межрегенерационный пробег, сут.	25	55
Выход олигомеризата, % Конверсия бутиленов, %	19,9 43,1	27,2 44,3
Октановое число по: - моторному методу - исследовательскому методу	80,1 93,3	79,9 92,8
Объемная доля олефинов, масс. %	57,7	51,1

Как можно видеть из таблицы, КОБ-1 обеспечивает двукратное увеличение межрегенерационного пробега на блоке олигомеризации. Кроме того, высокая активность КОБ-1 позволяет увеличить выход олигомеризата на 30% по сравнению с БАК-70У. Благодаря перечисленным преимуществам экономический эффект от применения КОБ-1 оценивается в 180 млн. рублей в год. По результатам пробега принято решение о внедрении катализатора олигомеризации КОБ-1 в промышленных условиях АО «Газпромнефть-МНПЗ».

В настоящее время проводятся дополнительные работы по оптимизации кислотности катализатора, и прорабатывается вопрос внедрения КОБ-1 на других заводах.

**ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
КРЕКИНГА ООО «СкатЗ»**

Зотов Р.А.

*Общество с ограниченной ответственностью «Салаватский катализаторный завод»,*

*Салават*

E-mail: zra@skatz.ru

ООО «Салаватский катализаторный завод» уже несколько десятков лет является надежным партнером нефтеперерабатывающих заводов, поставляя катализаторы крекинга на большинство действующих в России установок крекинга Thermafor Catalytic Cracking (ТСС). Наряду с поставкой ведется непрерывный мониторинг работы установок и разработка новых более эффективных марок катализаторов крекинга. Так начиная с 2014 г на ООО «Газпром нефтехим Салават» была проведена большая работа по переводу установок КК-1, КК-2 на новый шариковый катализатор Ц-600ВО. Применение нового катализатора Ц-600ВО позволили существенно повысить эффективность работы установок и увеличить выход светлых продуктов по сравнению со стандартными катализаторами (Таблица 1). Выходы целевых продуктов, достигаемые на катализаторе Ц-600ВО, являются самыми высокими в мире за всю историю работы установок ТСС при переработке тяжелого сырья – вакуумного газойля и других тяжелых остатков. Высокооктановая модификация катализатора позволила получать прямогонный бензин КК с октановым числом ММ 79-82 (ИМ 86-90).

Таблица 1. Сравнение работы установок крекинга ТСС на стандартном катализаторе и катализаторе Ц-600ВО ООО «СкатЗ»

	<b>Стандартный к-р</b>	<b>Ц-600ВО (ГНС)</b>
Т <sub>НК-ККсырья</sub> , °С	280-510	
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	890	
Загрузка, т/сут	900-1100	
<b>Выход светлых, %</b>	<b>62-66</b>	<b>73-76</b>

Увеличение количества перерабатываемого сырья, повышение требований к качеству моторных топлив и глубины переработки нефти привели к тому, что нефтеперерабатывающие компании активно начали модернизировать свои производства, при этом на смену установкам ТСС приходят установки по технологии Fluid Catalytic Cracking (FCC) (Рисунок 1).

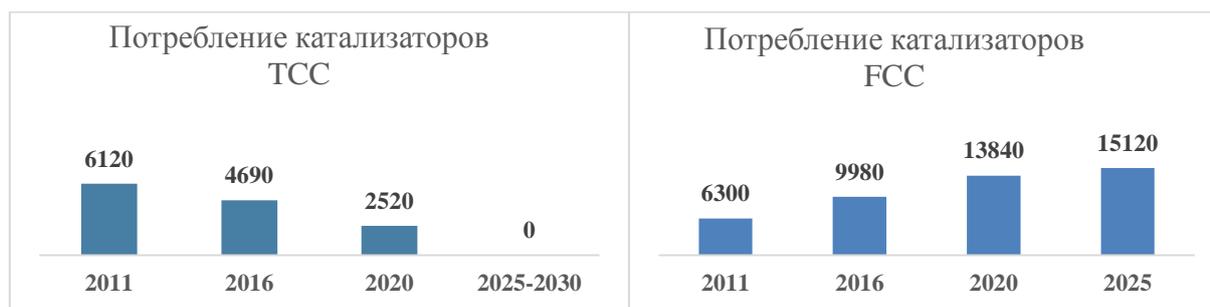
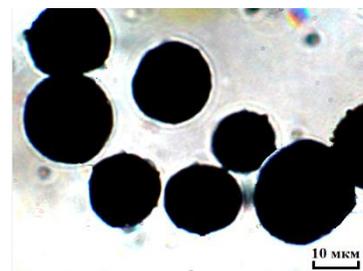


Рисунок 1. Текущая и прогнозная емкость рынков катализаторов TCC и FCC в РФ.

В ближайшие годы ожидается существенный рост потребления катализаторов для процесса FCC и ООО «СкатЗ» с 2014 года начал активную работу по разработке собственного микросферического катализатора крекинга с привлечением европейских партнеров и технологий. Наличие многолетнего промышленного опыта производства и работы с основными компонентами катализатора (цеолит Y в различных формах, цеолиты типа пентасил, операции с редкоземельными элементами, связующие компоненты) и сильного научно-производственного задела, позволило разработать современную технологию получения катализаторов FCC в сжатые сроки и максимально задействовать существующую инфраструктуру предприятия. Разработанные катализаторы полностью соответствуют всем требованиям потенциальных потребителей по выходу светлых фракций, гранулометрическому составу, прочности и другим показателям. В созданной линейке предлагаются различные марки катализаторов, ориентированные в первую очередь на конкретное сырье заказчика и требования к качеству и количеству получаемой продукции.



Начало промышленного выпуска микросферических катализаторов FCC ООО «СкатЗ» планируется в конце 2018 года.



# Стендовые доклады

## АДСОРБЦИЯ ГАЛАКТОЦЕРЕБРОЗИДА НА СИЛИКАЛИТЕ-1

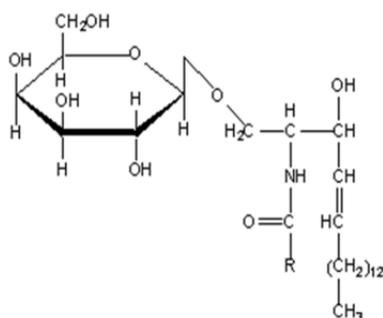
Федосов<sup>1</sup> Д.А., Атыкшева<sup>1</sup> Л.Ф., Добрякова<sup>1</sup> И.В., Иванова<sup>2</sup> М.В., Иванова<sup>1</sup> И.И.<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, <sup>2</sup>Научный центр неврологии, Москва

E-mail: atyksheva@phys.chem.msu.ru

Силикалит-1 - кремнеземный адсорбент со структурой цеолита MFI. На его гидрофобной поверхности можно формировать монослои липидов, в которых молекулы липида ориентированы углеводородными хвостами к поверхности адсорбента [1]. Гидрофобные хвосты липидов при этом частично входят в каналы силикалита благодаря уникальному соответствию конфигурации его пор размеру и форме поперечного сечения углеводородного хвоста липида. Активный центр липида открыт и способен к дальнейшему взаимодействию.

Цель данного исследования получить на поверхности силикалита монослои галактоцереброзида (основной липид мембранной оболочки клеток головного мозга) с целью использования полученной системы для обнаружения антител к данному липиду в биологических жидкостях.

Галактоцереброзид – простейший гликолипид, содержащий остаток галактозы в



головной части молекулы. В нашей работе исследован галактоцереброзид из головного мозга быка (SIGMA).

Использованный препарат представляет собой смесь двух галактоцереброзидов, общая формула которых показана на рисунке. Радикалы R в этих молекулах – остатки лингоцериновой  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH})$  или  $\alpha$ -

оксилингоцериновой  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{COOH})$  кислот [2].

Все исследованные образцы силикалита-1 (см. табл.) синтезированы авторами по стандартным методикам. При синтезе силикалита на поверхности стали проводили последовательно несколько циклов кристаллизации. На поверхность боросиликатного стекла порошок силикалита наносили по специально разработанной методике.

Адсорбцию липида проводили из растворов в хлороформе в статических условиях. Предельные величины адсорбции галактоцереброзида (см. табл.) изменяются в пределах от 6 до 27 мг/г в зависимости от доступности пор адсорбента для молекул липида. В наибольшей степени они доступны, если на твердой поверхности синтезирован один слой силикалита (образец № 4), либо минимальное количество силикалита закреплено на поверхности стекла (образец № 3). По мере нарастания слоя силикалита величина адсорбции цереброзида в

## СД-А01

расчете на единицу массы адсорбента уменьшается. Большое влияние на величину адсорбции оказывает также размер синтезированных кристаллитов. Адсорбция цереброзида на силикалите с размером кристаллитов 50 мкм, что на два порядка больше размеров кристаллитов других образцов, минимальна и составляет 6 мг/г.

Характеристики исследованных образцов силикалита  
и предельные величины адсорбции галактоцереброзида

№	Состояние силикалита	Средний размер кристаллитов, мкм	Адсорбция, мг/г
1	Порошок 0.25-0.5 мм	50	6±0.5
2	Порошок 0.25-0.5 мм	0.3	18±0.5
3	порошок < 0.14 мм на стекле	0.3	24±2
4	Синтез на стальной пластине, 1 цикл	0.3	27±2
5	Синтез на стальной пластине, 2 цикла	1.0	18±2
6	Синтез на стальной пластине, 3 цикла	1.0	12±1
7	Синтез на стальной пластине, покрытой слоем TiO <sub>2</sub> , 3 цикла кристаллизации	1.0	13±1

Образцы 3 - 6 протестированы в экспериментах по выявлению сигналов от антител классов G и M к галактоцереброзиду в сыворотке крови больных рассеяным склерозом. Показано, что неспецифические взаимодействия антител с силикалитом до нанесения галактоцереброзида отсутствуют. Наилучший сигнал от антител получен при использовании образца с тремя циклами кристаллизации силикалита на поверхности стальной пластины (образец № 6).

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00681).*

### Список литературы.

1. Атякшева Л.Ф., Иванова И.И., Иванова М.В., Тарасевич Б.Н., Федосов Д.А. /Адсорбция липидов на силикалите-1. //Журнал физической химии. 2017. Т.91. № 5. С. 916-920
2. Archibald D.D. /Microstructural polymorphism in bovine brain galactocerebroside and its two major subfractions //Biochemistry. 1992. V. 31. P. 9045-9055.

## АДСОРБЦИЯ БЕЛКОВ НА СИЛИКАЛИТЕ-1

Атякшева Л.Ф., Тарасевич Б.Н., Федосов Д.А., Иванова И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва*

E-mail: atyaksheva@phys.chem.msu.ru

В последнее десятилетие появились публикации [1, 2] результатов исследований адсорбции белковых молекул на силикалите-1 – кремнеземном адсорбенте со структурой цеолита MFI и гидрофобными свойствами поверхности. Обычно закрепление белков на кремнеземных адсорбентах происходит за счет образования достаточного числа водородных связей между функциональными группами на поверхности белка и силанольными группами кремнезема [3]. В случае силикалита-1 будут превалировать гидрофобные взаимодействия, поскольку гидроксильные группы на его поверхности практически отсутствуют. Существует мнение, что гидрофобные взаимодействия способствуют более прочному закреплению молекулы белка на поверхности адсорбента [4].

Цель данной работы – выяснение основных закономерностей адсорбции на силикалите-1 белков с различными молекулярными массами и различными функциями.

Таблица 1. Свойства исследованных белков

Белок	Источник	Функция	M <sub>R</sub>
лизоцим	яичный белок	гидролиз мукополисахаридов	14300
гемоглобин	бычий	транспорт кислорода и CO <sub>2</sub>	65000
альбумин	бычий сывороточный	транспорт биологически активных веществ	69000
β-галактозидаза	кишечник быка	фермент углеводного обмена	120000

Для адсорбции использован синтезированный авторами порошкообразный силикалит-1, обладающий следующими характеристиками: средний размер кристаллитов ~300 нм; S<sub>БЭТ</sub> 380 м<sup>2</sup>/г; S<sub>микро</sub> 250 м<sup>2</sup>/г; V<sub>пор</sub> 0.21 см<sup>3</sup>/г; V<sub>микро</sub> 0.12 см<sup>3</sup>/г. Адсорбцию проводили из водных растворов белков при температуре 6<sup>0</sup>С.

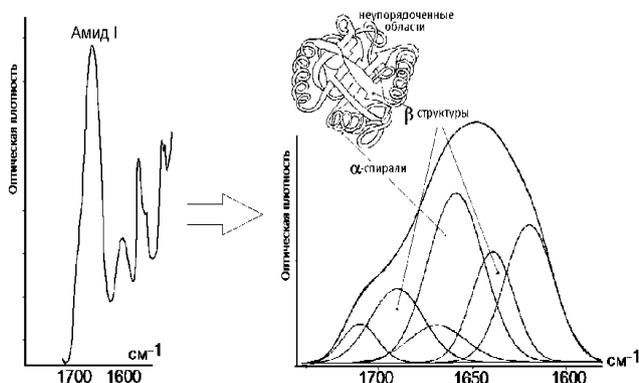
Получены изотермы адсорбции, обработкой которых в координатах уравнения Ленгмюра определены предельные величины адсорбции. С использованием литературных данных о величинах площадок, занимаемых молекулами белков на поверхности кремнеземных адсорбентов, рассчитаны площади поверхности силикалита, занятые молекулами каждого из белков. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Адсорбция белков на силикалите-1

Белок	адсорбция, мг/г	адсорбция, мкмоль/г	S <sub>молекулы</sub> , нм <sup>2</sup> (литература)	S <sub>силикалита, занятая белком</sub> , м <sup>2</sup>
-------	--------------------	------------------------	---	--

лизоцим	15	1.05	14 - 24	9 - 15
гемоглобин	35	0.54	80	26
альбумин	90	1.30	30 - 50	23 - 40
$\beta$ -галактозидаза	24	0.20	450	54

На примере БСА проведен анализ изменений вторичной структуры белка в результате адсорбции. Сведения о вторичной структуре белка получены разложением контура полосы



амид I на гауссовы составляющие, обусловленные различными элементами его вторичной структуры [5]. Пример разложения показан на рис. 1. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Рис. 1. Пример разложения полосы Амид I

Таблица 3. Содержание различных элементов вторичной структуры в БСА

Типы структур	Области поглощения, см <sup>-1</sup>	Доля во вторичной структуре, %	
		БСА в КВг	БСА на силикатите
$\alpha$ -структуры	1655-1650	31.4	20.5
$\beta$ -структуры	1639-1621, 1685-1663	54.0	41.1
Неупорядоченные области	1648-1644	13.2	23.8
Боковые ответвления	1616-1600	1.4	14.6

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00681).*

Список литературы.

1. Wu J., Li X., Yan Y., Hu Y., Zhang Y., Tang Y. // J. Colloid. Interface Sci. 2013. V. 406. P. 130 -138
2. Carvalho Y., Romano P.N., Farrance K., et al. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2017. V. 182. P. 1619-1629
3. Чухрай Е.С., Атякшева Л.Ф. // Физическая химия биопроцессов. М.: КРАСАНД, 2014. ISBN 978-5-396-00585-3. С. 337 – 380
4. Kirdeciler S.K., Ozen C., Akata B. // Microporous and mesoporous Materials. 2014. V.191. P. 59-66
5. Roach P., Farrar D., Perry C.C. // J. American Chem. Soc. 2006. V.128. P. 3939-45

**ГИБРИДНАЯ СИСТЕМА ОСУШКИ КОМПРИМИРОВАННЫХ ГАЗОВ**

Карасева<sup>1,2</sup> М.Д, Тишин<sup>1,2</sup> А.А., Гуркин<sup>1,2</sup> В.Н., Курчатов<sup>2</sup> И.М., Лагунцов<sup>2</sup> Н.И.

<sup>1</sup>НИЯУ МИФИ, <sup>2</sup> ПАО «АКВАСЕРВИС»

E-mail: aquaserv@mail.ru

Одним из важных направлений осушки компримированных газов в последние годы является осушка гибридными методами. Говоря о гибридных методах осушки, подразумевают осушку с одновременным использованием нескольких разнородных методов осушки в одном технологическом устройстве. Целью гибридизации является создание систем с пониженным потреблением энергии, для достижения необходимых степеней осушки.

В работе предложена схема гибридной системы осушки компримированных газов, состоящая из трех блоков: мембранного, адсорбционного и рефрижераторного. Предполагается, что, на первой ступени осушки, осушка будет осуществляться за счет использования рефрижераторного блока выполненного на элементах Пельтье, который способен обеспечить осушку газа на средних и малых производительностях. Также рефрижераторный блок будет служить единственной точкой вывода конденсата из системы. На второй ступени осушка будет осуществляться блоком PSA с использованием цеолитов NaA, KA. Третья ступень осушки – мембранная.

Принципиальная схема гибридного осушителя представлена на рисунке 1. Компримированный газ, содержащий пары воды поступает в рефрижераторный блок, где происходит извлечение паров воды путем охлаждения компримированного газа и отделения сконденсированных частиц воды в циклонном сепараторе. После прохождения сепаратора сухой газ проходит через камеру нагрева и поступает на PSA ступень, состоящую из 4 адсорберов работающих по циклограмме, представленной на рис 2. Наличие 4 адсорберов обеспечивает глубокую осушку газа (до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) без потери давления на выходе из системы и постоянный поток сухого газа [1]. На стадии регенерации цеолита в адсорберах, газ и десорбированная с цеолита влага поступают на мембранный модуль, в котором пары воды и небольшая часть газа селективно проникают через мембрану и подаются на вход рефрижераторного блока для удаления воды из системы. Сухой газ не прошедший через мембрану подается на PSA блок во время регенерации очередного адсорбера для восстановления сорбционных свойств цеолита и его подготовки к стадии продуцирования сухого воздуха.

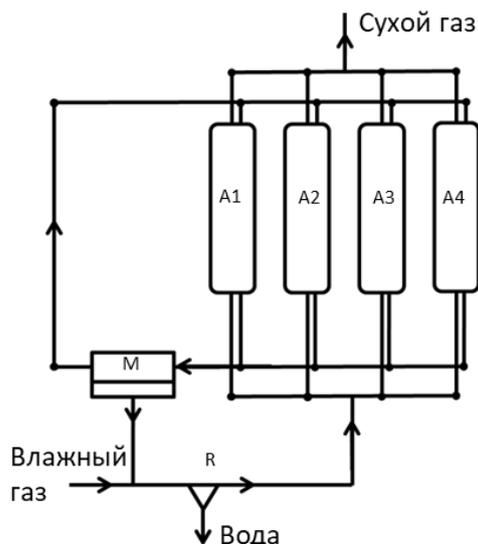


Рисунок 1 Принципиальная схема гибридной системы осушки компримированного газа

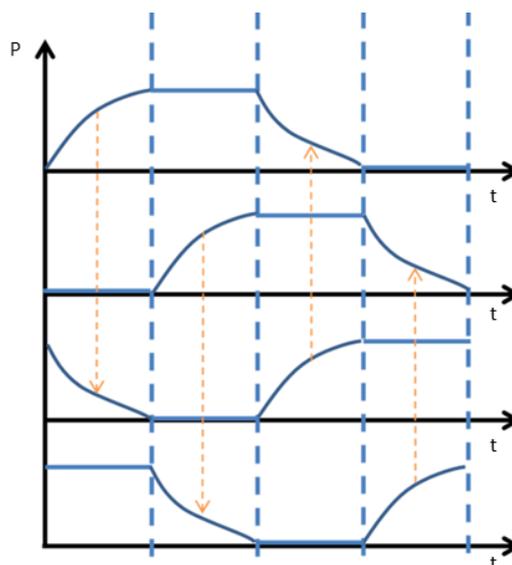


Рисунок 2 Циклограмма работы PSA ступени системы осушки

Работа 4-х адсорбционной PSA ступени системы осушки организована следующим образом. На первый адсорбер подается газ, предварительно осушенный в рефрижераторном блоке системы, в адсорбере достигается глубокая осушка газа и сухой газ выводится из системы. В это время второй адсорбер проходит стадию регенерации цеолита при атмосферном давлении с помощью сухого газа поступающего из мембранного модуля, третий адсорбер закончивший стадию вытеснения на предыдущем шаге цикла проходит стадию уравнивания с четвертым адсорбером для сокращения времени заполнения адсорбера и времени цикла в целом. После уравнивания газ из третьего адсорбера поступает в мембранный модуль для удаления влаги, а четвертый адсорбер заполняется до рабочего давления, после чего адсорберы меняются функциями.

Таким образом, предложенная гибридная схема способна обеспечить осушенным воздухом промышленные объекты со средними и малыми объемами потребления сухого воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение №14.576.21.0097. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57617X0097.

Список литературы:

1. Tishin A.A., Gurkin V.N., Laguntsov N.I., Kurchatov I.M. Study of Separation Characteristics of a Hybrid Membrane–Sorption System // Petroleum Chemistry, 2018, Vol. 58, No. 2, pp. 55–60.

**ГИБРИДНЫЙ МЕМБРАННО-АДСОРБЦИОННЫЙ ГЕНЕРАТОР КИСЛОРОДА**

Карасева<sup>1,2</sup> М.Д., Тишин<sup>1,2</sup> А.А., Гуркин<sup>1,2</sup> В.Н., Курчатов<sup>2</sup> И.М., Лагунцов<sup>2</sup> Н.И.

<sup>1</sup>НИЯУ МИФИ, <sup>2</sup> ПАО «АКВАСЕРВИС»

E-mail: aquaserv@mail.ru

В последние годы одной из актуальных задач является разработка гибридных мембранно-адсорбционных систем для решения задач газоразделения, в частности для повышения энергоэффективности процессов разделения воздуха на компоненты, сокращения массогабаритных характеристик при сохранении производительностей оборудования. Чаще всего для разделения воздуха используется один из трех методов [1]: криогенный, адсорбционный и мембранный. В последние годы особый интерес стал уделяться гибридным системам разделения воздуха. Системы, обладающие преимуществами одновременно нескольких методов мембранного и адсорбционного, мембранного и криогенного, адсорбционного и криогенного, за счет взаимной компенсации недостатков каждого из методов в отдельности имеют довольно высокий потенциал в промышленности и медицине.

Применение гибридных мембранно-адсорбционных газоразделительных систем позволяет существенно снизить энергопотребление установок [2], а также нивелировать такие недостатки как загрязненность продуктового потока продуктами истирания сорбентов, за счет применения высокоселективной полимерной мембраны, и ограничение на концентрацию кислорода при использовании одной мембранной ступени, за счет использования ее после адсорбционной ступени. Практический интерес представляет разработка портативного генератора кислорода, пригодного для питания аппаратов искусственной вентиляции легких, на основе гибридных мембранно-адсорбционных газоразделительных систем.

Требования, предъявляемые к сорбенту: высокая селективность по паре азот/кислород, высокая прочность и сорбционная емкость по азоту. Исследования [3, 4] показали, что наиболее подходящими сорбентами под эти параметры являются цеолиты А и X групп, а так же их производные.

В настоящей работе проведены исследования сорбционных свойств цеолитов, в частности исследованы цеолиты NaX, CaX, NaA, CaA и HF-512O их сорбционные емкости по азоту и кислороду, селективность по паре азот-кислород. Проведено исследование фронта адсорбции кислорода на цеолите HF-512O при различных скоростях вытеснения. Зависимость времени вытеснения газа от расхода для различных концентраций кислорода в продуктивном потоке КЦА ступени представлена на рисунке 1.

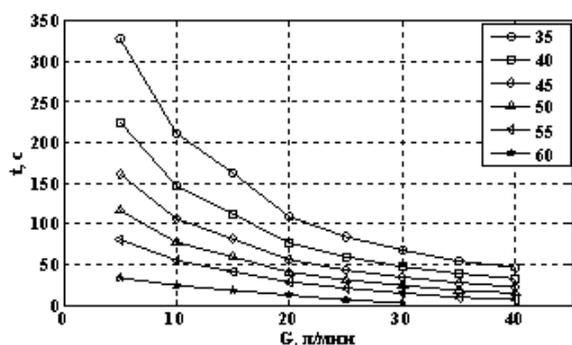


Рис. 1. Зависимость времени вытеснения газа от расхода для различных концентраций кислорода в продуктивном потоке КЦА ступени.

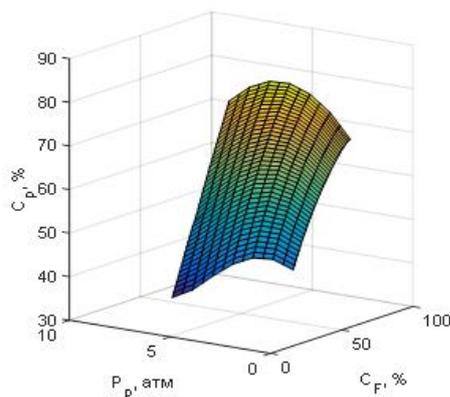


Рис. 2. Трёхмерный график зависимости концентрации кислорода потока отбора гибридной системы от давления потока отбора и концентрации кислорода в продуктивном потоке PSA ступени.

По результатам экспериментального исследования сорбционных свойств цеолита была рассчитана циклограмма работы PSA ступени гибридной мембранно-адсорбционной системы, определены длительности циклов. На основе рассчитанных и определённых данных предложена схема гибридной мембранно-адсорбционной системы и создан макетный образец гибридной системы, проведены экспериментальные исследования макетного образца. Кроме того в работе проведено численное исследование гибридной мембранно-сорбционной системы и численно оценены перспективы ее развития при внедрении в схему противоточной продувки и стадии уравнивания (рисунок 2).

Таким образом, предложенная схема позволяет повысить концентрацию продуктового кислорода, получаемую PSA методом без использования противоточной продувки и стадии уравнивания почти в 2 раза с 35% до 70%.

#### Список литературы.

1. Smith A.R., Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes // Fuel processing technology. 2001. Т. 70. № 2. С. 115–134.
2. Лагунцов Н.И., Курчатов И.М., Королев М.В. Эффективность рециркуляционных мембранно-сорбционных систем получения воздуха, обогащенного кислородом // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 3. С. 217–217.
3. Алехина М. Б., Конькова Т. В. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2011. – №. 2. – С. 67-74.
4. Tishin A.A., Gurkin V.N., Laguntsov N.I., Kurchatov I.M. Study of Separation Characteristics of a Hybrid Membrane–Sorption System // Petroleum Chemistry, 2018, Vol. 58, No. 2, pp. 55–60.

**ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ ТИПОВ Y И ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ АРГОН-КИСЛОРОД**Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Дудолодов А.О., Губайдуллина Г.Ф.

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,

Москва

E-mail: mbalekhina@yandex.ru

Основным ограничением применимости адсорбционных генераторов кислорода является недостаточная чистота продуктового кислорода (не выше 95 об. %), главной примесью является аргон, из-за схожести адсорбционных свойств кислорода и аргона [1]. Для удаления аргона (и выделения его в концентрированном виде на стадии регенерации) актуальным является поиск высокоактивных в отношении аргона пористых наноструктурированных материалов. Создание адсорбента, способного селективно сорбировать аргон из кислородно-аргоновой смеси для получения кислорода с концентрацией 99 об. % и более, значительно увеличит возможности применения адсорбционных генераторов кислорода.

В работе была поставлена задача по модифицированию поверхности цеолитов, с целью ослабить специфическую (ориентационную) составляющую сил взаимодействия кислорода при адсорбции. В этом случае молекула аргона, обладающая большей массой, чем молекула кислорода, будет сорбироваться сильнее за счет дисперсионных сил.

Отбор прекурсоров проводили среди высококремнистых цеолитов. Высококремнистые цеолиты типов Y и ZSM-5 достаточно широко применяются в промышленности, имеют высокую стабильность кристаллической решетки и относительно высокую ионообменную емкость. Модифицирование их поверхности с помощью введения наночастиц (НЧ) металлов - одно из перспективных направлений для изменения их адсорбционных свойств по благородным газам. Как показано Л.Д. Беляковой с коллегами [2], вклады специфических взаимодействий полярных соединений на сорбентах, содержащих НЧ металлов, меньше, чем на исходном образце. Авторы объяснили этот факт экранированием наночастицами металлов активных центров поверхности адсорбента (-ОН-групп). Снижение размера частиц металла в цеолите обусловлено наноразмерными порами в каркасе цеолита, которые позволяют контролировать размер частиц и иметь равномерное распределение металла на внутренней и внешней поверхности адсорбента [3].

В работе проводили исследования по модифицированию образцов цеолитов типов Y и ZSM-5 НЧ переходных металлов двумя различными способами: первый – взаимодействие с дисперсией наночастиц кобальта или серебра в обратномицеллярном растворе (ОМР) и второй, который заключался в ионном обмене с растворами солей переходных металлов (серебра, церия) с последующим восстановлением ионов до частиц с нулевым зарядом в жидких средах под действием ультразвука. В качестве сред использовали дистиллированную воду и изопропиловый спирт.

Как показали результаты, наибольшей селективностью в отношении аргона обладали образцы цеолитов типа Y с наночастицами серебра, полученные обоими способами: модифицированием путем взаимодействия с дисперсией наночастиц серебра в ОМР и модифицированием путем ионного обмена с раствором  $\text{AgNO}_3$  и последующим восстановлением  $\text{Ag}^+$  до нейтральных частиц в изопропиловом спирте под действием ультразвука (коэффициенты разделения 1,6 и 1,5, соответственно).

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение по размерам в образцах цеолита после модифицирования.

Сопоставление результатов модифицирования показало, что введение наночастиц переходного металла путем ионного обмена катионов натрия в цеолите на ионы металла из раствора с последующим их восстановлением до нейтральных частиц более эффективно, так как приводит к удалению активных центров сорбции кислорода (катионов натрия), находящихся в больших полостях и экранированию в порах цеолита необменных ионов натрия.

#### Список литературы.

1. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. Москва: КолосС, 2009, 184 с.
2. Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Буланова А.В. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием  $\gamma$ -облучения, по данным газовой хроматографии //Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 177-182.
3. Talebi J., Halladj R., Askari S. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate // Journal of materials science. 2010. Vol. 45. № 12. P. 3318–3324.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Каримова А.Р., Хамзин Ю.А., Гаекулова Г.К., Денисенко К.В., Салимова М.Р.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа*

E-mail: albena90@mail.ru

На эффективность процессов нефтепереработки и нефтехимии, главным образом, влияет активность используемого катализатора. Вследствие образования кокса на поверхности катализаторов, блокируются их активные центры и снижается эффективность процесса. Для того, чтобы катализатор вновь стал активным, его нужно регенерировать.

В промышленности существуют два основных метода регенерации катализаторов – термоокислительный способ и регенерация в специальных установках. Первый обладает рядом недостатков, основным из которых является спекание каталитически активного компонента и, как следствие, уменьшение удельной поверхности. Второй способ позволяет более полно регенерировать катализатор, но установок регенерации катализаторов в России мало.

Альтернативой существующим методам является применение сверхкритических флюидных технологий [1], т.к. вещества в сверхкритическом состоянии способны экстрагировать кокс из пор катализатора. Так, использование смеси сверхкритического CO<sub>2</sub> с 2-метилбутаном при регенерации катализатора гидрооблагораживания позволяет восстановить глубину обессеривания до 99 %, среднетемпературной изомеризации – конверсию до 69,89 %, селективность до 94,14 %. Также, за счет того, что данный метод не меняет структуры катализатора, увеличивается его срок службы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что регенерация катализаторов нефтепереработки и нефтехимии в сверхкритических условиях является перспективным [2] и более оптимальным методом по сравнению с традиционными.

### Список литературы.

1. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии // СОЖ. – 1999. - № 10. – С. 36-41.
2. Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Вильданов Ф.Ш., Ипатов Е.А., Рахимов М.Н., Теляшев Э.Г., Абдюшев Р.Р., Дойницына Л.С., Хакимов В.Р. Экстрактивная регенерация СКФ-растворителем суперкислотных катализаторов переработки нефтезаводских газов // Химия и технология топлив и масел. – 2015. - № 6 (592). – С. 40-42.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗО-АЛКАНОВ СИНТЕЗОМ ФИШЕРА – ТРОПША НА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПИЛЛАР-ГЛИНАХ**

Каримова А.Р., Мурзабекова А., Шерстобитова А.К., Тарасенко И.М.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа*

E-mail: albena90@mail.ru

Основная цель синтеза Фишера – Тропша – получение синтетического заменителя нефти для использования в качестве компонентов моторных топлив или смазочных материалов. В промышленности синтезом Фишера – Тропша получают длинноцепные линейные алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации [1, 2]. Авторами проведены синтез ряда бифункциональных катализаторов на основе монтмориллонита и исследованы закономерности синтеза Фишера – Тропша на разработанных катализаторах в процессе получения углеводородов изо-строения [3, 4].

Бифункциональный катализатор готовился интеркалированием исходного монтмориллонита поливалентным катионом циркония, пропиткой нитратом кобальта, промотированием органометаллсилоксаном – рутенийцирконофенилсилоксаном. Химический состав катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав катализаторов

Серия 1									
1	2			3			4		
Компоне нты	К1			К2			К3		
ZrO <sub>2</sub>	15,8			19,1			25,4		
SO <sub>4</sub>	8,8			15,3			12,1		
Серия 2									
Компоне нты	K1.1	K1.2	K1.3	K2.1	K2.2	K2.3	K3.1	K3.2	K3.3
ZrO <sub>2</sub>	15,8	15,8	15,8	19,1	19,1	19,1	25,4	25,4	25,4
SO <sub>4</sub>	8,8	8,8	8,8	15,3	15,3	15,3	12,1	12,1	12,1
CoO	1,2	5,6	9,4	1,2	5,6	9,4	1,2	5,6	9,4
Серия 3									
Компоне нты	K2.1. 1	K2.1. 2	K2.1. 3	K2.2. 1	K2.2. 2	K2.2. 3	K2.3. 1	K2.3. 2	K2.3. 3
ZrO <sub>2</sub>	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
SO <sub>4</sub>	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3
CoO	1,2	1,2	1,2	5,6	5,6	5,6	9,4	9,4	9,4
ZrRu-R	0,25	0,6	1	0,25	0,6	1	0,25	0,6	1

Катализатор K2.2.2, полученный интеркалированием исходного монтмориллонита поливалентным катионом циркония в количестве 19,1 % масс., пропиткой нитратом кобальта

## СД-К02

в количестве 5,6 % масс., промотированием рутенийцирконофенилсилоксаном в количестве 0,6 % масс., проявил наибольшую активность в синтезе Фишера – Тропша. Синтез проводился в интервале температур 150 – 300 °С, при давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч<sup>-1</sup>. Так, выход углеводородов C<sub>1</sub> составил 4,21 % масс., C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub> – 2,54 % масс., C<sub>5</sub> – C<sub>7</sub> – 20,31 % масс., C<sub>8</sub> – 39,44 % масс., C<sub>9</sub> – C<sub>12</sub> – 19,88 % масс., C<sub>12</sub> – C<sub>16</sub> – 9,2 % масс., C<sub>16+</sub> – 4,42 % масс., при этом выход изо-парафинов C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> составил 58,4 % масс.

Также катализаторы К2.1.2, К2.2.2, К2.3.1, проявившие наибольшую активность в рамках своей серии, были испытаны в течение 600 часов. Длительное испытание подтвердило, что наилучшим катализатором из синтезированных является катализатор К2.2.2.

### Список литературы.

1. Рахманкулов Д. Л., Долматов Л.В., Николаева С. В., Латыпова Ф. Н., Шавшукова С. Ю., Удалова Е. А., Вильданов Ф. Ш. Товароведение нефтяных продуктов. Том 5, Книга 1. Новые источники топлива, энергии и химического сырья как альтернатива нефти. – М.: «Интер». – 2010. – 530 с.
2. Миначев Х.М., Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Современное состояние процесса синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> // Химическая технология топлив. – 1993. – №3. – С.7-19.
3. Каримова А.Р. Суперкислотные катализаторы на основе кислотно активированного монтмориллонита в синтезе Фишера – Тропша / Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Мурзабекова А.Б. // Нефтегазохимия, 2017, № 3, с. 52-55.
4. Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р., Хамзин Ю.А., Абдюшев Р.Р. Нецеолитные катализаторы синтеза Фишера – Тропша модифицированные органометаллсилоксаном // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка - 2015». – 2015. – С. 223-224.

## ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ

Хамзин<sup>1,2</sup> Ю.А., Гаеткулова<sup>1,2</sup> Г.К., Ширязданов<sup>1,2</sup> Р.Р., Давлетшин<sup>1,2</sup> А.Р.

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа

<sup>2</sup> ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», Уфа

E-mail: yunirkh@bk.ru

Катализаторы на основе сильных кислот обладают существенными недостатками. На сегодняшний день поиск новых высокооктановых катализаторов для процесса алкилирования изобутана олефинами продолжает оставаться актуальным.

Цеолиты являются наиболее перспективными материалами для создания катализаторов алкилирования. Благодаря их специфическим свойствам (отсутствие коррозионной активности, соответствие экологическим требованиям) каталитические материалы на их основе нашли применение в реакции алкилирования [1,2].

В настоящей работе представлены результаты модифицирования цеолита NaY основанного на декатионировании, деалюминировании, а также ионном обмене на катион лантана. Для синтеза катализатора  $\text{LaNH}_4\text{-USY}$  в качестве исходного материала был использован цеолит NaY производства ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», обладающий 100% кристалличностью, мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,2$ , содержанием  $\text{Na}_2\text{O} - 13,1\%$  масс.

Так, в ходе испытания образца катализатора ( $\text{LaNH}_4\text{-USY}$ ) химического состава  $\text{C}_{\text{Na}_2\text{O}} - 0,25\%$  масс.,  $\text{C}_{\text{La}_2\text{O}_3} - 11,32\%$  масс., и фазового состава  $a - 24,26 \text{ \AA}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,3$  была определена каталитическая активность при температуре  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , давлении  $2,0 \text{ МПа}$  и объемной скорости подачи бутиленов  $0,01 \text{ ч}^{-1}$ . В процессе алкилирования изобутана бутиленами на пилотной установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме, в течении 50 часов, выход алкилата изменяется от 2,02 до 1,79 г/г бутена.

Полученные результаты исследования свидетельствуют об эффективности модифицирования цеолита. Результаты показали, что изменение фазового и химического состава цеолита позволяет достичь высоких показателей выхода алкилата в процессе алкилирования.

*Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 10.1448.2017/4.6*

Список литературы.

### **СД-К03**

1. G. S. Nivarthi, A. Feller, K. Seshan and J. A. Lerther: Alkylation of isobutane with light olefins catalyzed by zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials* 35 - 36 (2000), 75 - 87.
2. Yigong He and Yufeng He: The effect of trace amounts of promoter on the selectivity of catalyst in the solid acid alkylation. *Applied Catalysis A: General* 268 (2004), 115 - 119.

## СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ И ГЕПТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Восмериков А.В., Величкина Л.М., Барбашин Я.Е.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск*

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Вовлечение неэффективно используемых углеводородных газов – алканов  $C_1-C_4$  – в совместную переработку с углеводородами бензинового интервала кипения снижает интенсивность протекания побочных реакций крекинга и гидрогенолиза алифатических компонентов бензинов при одновременном увеличении селективности образования высокооктановых компонентов моторного топлива, что приводит к улучшению его эксплуатационных и экологических характеристик. Необходимыми условиями осуществления совместного превращения газообразных и жидких углеводородов является присутствие в катализаторах высокодисперсной платины и создание давления водорода в зоне реакции [1, 2], что приводит к удорожанию технологии.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса совместной конверсии пропан-бутановой фракции (ПБФ) и н-гептана на высококремнеземных цеолитах семейства пентасил, не содержащих благородных металлов, при атмосферном давлении и без использования водорода.

Для проведения исследований методом гидротермального синтеза получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Его принадлежность к семейству пентасил и степень кристалличности определены с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Методом сухого механического смешения цеолита с порошками никеля и циркония со средним размером частиц 50 нм и рения со средним размером частиц 770 нм приготовлены металлсодержащие цеолитные катализаторы (концентрация металла – 0,5 % мас.). Удельная поверхность образцов и параметры их пористой структуры определены методом низкотемпературной адсорбции азота, кислотные свойства – методом термопрограммированной десорбции аммиака. Показано, что введение в цеолит металлов снижает величину удельной поверхности и объём пор катализаторов в следующем ряду: ZSM-5>Re/ZSM-5>Zr/ZSM-5>Ni/ZSM-5. Зависимость изменения кислотных свойств цеолитного катализатора от природы введенного в цеолит металла совпадает с рядом изменения его структурных характеристик.

Исследование процесса совместной конверсии пропан-бутановой фракции и н-гептана проводили на стендовой установке проточного типа в интервале температур 300-550 °С, при

## СД-К04

объёмных скоростях подачи ПБФ и н-гептана соответственно  $100 \text{ ч}^{-1}$  и  $2 \text{ ч}^{-1}$  и атмосферном давлении. Объём катализатора, загружаемого в реактор, составлял  $5 \text{ см}^3$ . Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на хроматографический анализ осуществляли через один час работы катализатора при каждой температуре процесса. Для оценки активности исследуемых катализаторов определяли степень превращения н-гептана, выход газообразных и жидких продуктов реакции, а также рассчитывали селективность образования изоалканов и ароматических углеводородов.

Показано, что, в отличие от конверсии н-гептана, при совместном превращении ПБФ и н-гептана в составе газообразных продуктов повышается содержание н-алканов, алкенов и снижается концентрация изоалканов, а также увеличивается выход жидкого продукта с повышенным содержанием в нем изоалканов. Добавление к цеолиту модифицирующих элементов приводит к снижению в образующихся жидких продуктах концентрации н-алканов и алкенов с одновременным повышением доли изо- и циклоалканов, аренов. При превращении н-гептана на исходном ZSM-5 селективность образования изоалканов ниже, чем при совместной конверсии ПБФ и н-гептана. Модифицирование цеолита рением и цирконием значительно повышает селективность образования изоалканов, а добавление никеля существенно увеличивает селективность образования ароматических углеводородов.

Таким образом, проведение процесса совместной конверсии пропан-бутановой фракции и прямогонного бензина на цеолитсодержащих катализаторах, содержащих дисперсные частицы металлов, будет способствовать расширению области квалифицированного использования углеводородных газов и увеличению образования высокооктанового моторного топлива с улучшенными качественными показателями.

### Список литературы.

1. Останина Н.В., Голинский Д.В., Белый А.С., Пашков В.В., Удрас И.Е., Восмерилов А.В., Гуляева Т.И. Исследование каталитической активности высококремнеземных цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии бутана и гексана // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. № 6. С. 625-631.
2. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. Неокислительное превращение метана и н-пентана на алюмоплатиновом катализаторе // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 508-515.

**ВЛИЯНИЕ РЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ  
Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ  
МЕТАНА**

Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмери́ков А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск*

E-mail: stepanov153@yandex.ru

Разработка процессов превращения природного и попутного нефтяного газов в ценные химические продукты, а не сжигание в факельных установках на месторождениях приведет не только к уменьшению негативного воздействия на окружающую среду, но и к предотвращению потери ценного углеводородного сырья, основным компонентом которого является метан. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, которые по своей активности в данном процессе располагаются в следующем ряду: Mo>W>Fe>V>Cr [1]. Основной проблемой катализаторов неокислительной конверсии метана является быстрая их дезактивация в ходе процесса. Целью данной работы являлось исследование влияния Re на активность и стабильность Mo/ZSM-5 катализатора в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Катализатор Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения H-формы цеолита ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ) и наноразмерного порошка (НПП) Mo в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Затем полученную смесь прокаливали при температуре 540 °С в течение 4 ч и добавляли к ней НПП Re путем перемешивания в вибромельнице в течение 2 ч. Содержание Mo в цеолите составляло 4,0 % мас., а концентрацию Re в каталитической системе изменяли от 0,1 до 2,0 % мас.

Результаты по изучению влияния концентрации НПП Re на активность катализатора 4,0 % Mo/ZSM-5 в процессе превращения метана при температуре 750 °С показали, что с её ростом от 0,5 до 0,7 % увеличивается конверсия метана (рис. 1). Так, конверсия метана за 20 мин реакции на катализаторе 0,5 % Re-4,0 % MoZSM-5 достигала 14,8 % по сравнению с катализатором 4,0 % MoZSM-5, на котором она составляла 13,5 %. Дальнейшее увеличение концентрации Re в катализаторе 4,0 % MoZSM-5 приводит к снижению его активности в конверсии метана. Степень превращения метана на катализаторе 2,0 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 за первые 20 мин реакции составляет не более 12 %. Для всех исследуемых Re-Mo/ZSM

## СД-К05

катализаторов наблюдается снижение конверсии метана с ростом продолжительности процесса.

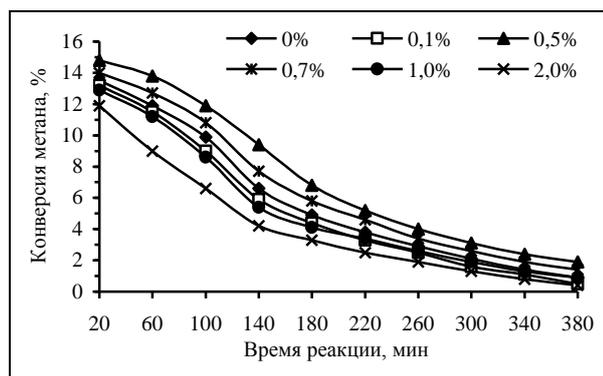


Рис. 1. Изменение конверсии метана на катализаторах Re-4,0 % Mo/ZSM-5, содержащих различное количество Re, со временем их работы

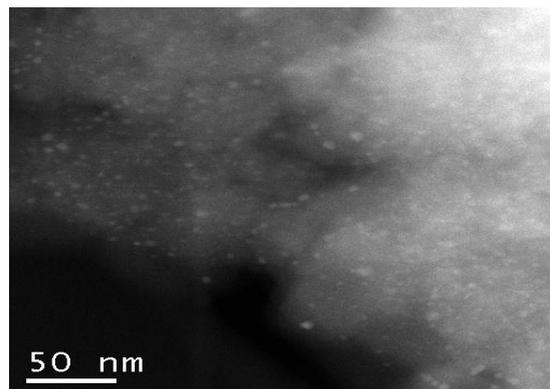


Рис. 2. STEM-НАADF-изображение катализатора 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5, обработанного метаном в течение 340 мин

Анализ продуктов превращения метана показал, что в их составе содержатся водород, этан, этилен, бензол, толуол и нафталин. Наибольший суммарный выход этана и этилена наблюдается на катализаторе 0,7 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 и составляет 1,3 %. Наибольшее количество бензола (7,5 %) и нафталина (4,7 %) образуется на катализаторе 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5 в первые 20 мин реакции.

Исследования методом электронной микроскопии катализатора 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5, проработавшего в процессе конверсии метана 340 мин, показали, что он содержит больше всего Re-Mo кластеров с размерами менее 1 нм, локализованных в каналах и полостях цеолита (рис. 2). При агрегировании этих кластеров образуются более крупные частицы (2-5 нм), расположенные во внутренних крупных полостях и на внешней поверхности цеолита. По-видимому, наличие Re-Mo-кластеров приводит к увеличению его активности и стабильности в процессе дегидроароматизации метана.

Таким образом, наибольшей активностью и стабильностью в процессе неокислительной конверсии метана характеризуется катализатор 0,5 % Re-4,0 % Mo/ZSM-5. Увеличение активности катализатора обусловлено уникальными свойствами рения, выполняющего как гидрирующую, так и дегидрирующую функцию.

### Список литературы.

1. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions // Catal. Lett. 1993. V. 21. P. 35-41.

**СИНТЕЗ *N*-[(1*E*)-(4-БРОМФЕНИЛ)МЕТИЛИДЕН]АНИЛИНА  
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОΡФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ**

Костылева<sup>1</sup> С.А., Гатаулин<sup>1</sup> А.Р., Хазипова<sup>1</sup> А.Н., Аглиуллин<sup>1,2</sup> М.Р., Григорьева<sup>1,2</sup> Н.Г.,  
Кутепов<sup>1,2</sup> Б. И.

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

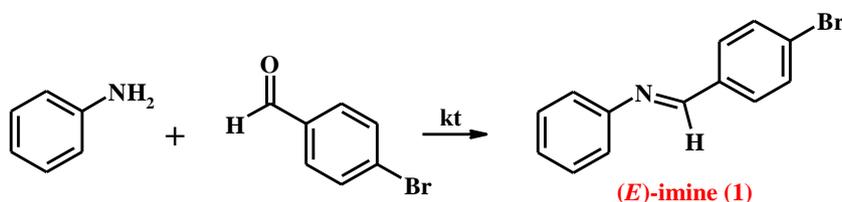
E-mail: skostyleva\_89@mail.ru

Имины являются ключевыми строительными блоками в синтезе *N*-содержащих биологически активных соединений и широко используются при производстве красителей, ароматизаторов, фунгицидов [1, 2].

Один из наиболее известных методов получения иминов - взаимодействие ароматических аминов с ароматическими альдегидами под действием кислот.

Цель данной работы - разработка методов синтеза иминов на гетерогенных катализаторах на основе цеолитов с микро- (H-Beta), микро-мезо-макропористой структурой (H-Y-mmm, H-Beta-mmm) и мезопористого алюмосиликата ASM.

Каталитические свойства цеолитных катализаторов и алюмосиликата ASM изучали в реакции анилина с *n*-бром-бензальдегидом. Опыты проводили в автоклаве в присутствии 20% катализатора, 60°C, 6 ч, (схема).



Показано, что (*E*)-имин (1) селективно образуется на всех исследованных катализаторах, но наиболее активен в реакции цеолит H-Ymmm (92%). Пониженная, по сравнению с цеолитами, активность алюмосиликата ASM, объясняется, по-видимому, меньшей кислотностью катализатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ-DST № 16-43-02010. Структурные исследования (*E*)-имины 1 проведены в ЦКП «Агидель» при ИНК УФИЦ РАН.*

Список литературы

1. Rapport ZJ, Liebman F (2009) The chemistry of hydroxylamines oximes and hydroxamic acids. Wiley, New York, p 609.
2. Hadjipavlou-Litina DJ, Geronikaki AA (1998) Drug Des Discov 15:199–206.

## СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ(АРИЛ)-1H-БЕНЗИМИДАЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бикбаева В. Р.<sup>2</sup>, Хасанова А.Н.<sup>2</sup>, Костылева С.А.<sup>1</sup>, Григорьева Н. Г.<sup>1,2</sup>,  
Просочкина Т.Р.<sup>2</sup>, Кутепов Б. И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа*

<sup>2</sup> *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

E-mail: vera706@mail.ru

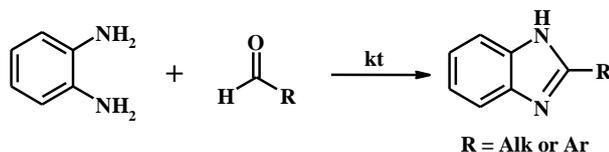
Бензимидазол и его производные являются ключевыми строительными блоками препаратов, широко используемых в агрохимии, медицине («Омепразол», «Дибазол» и др.), а также входят в состав высокотемпературных полимерных материалов – полибензимидазолов для авиационной, космической и военной промышленности [1].

Один из основных подходов к синтезу 1H-бензимидазолов заключается в кислотнокатализируемом (Yb(OTf)<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, HfCl<sub>4</sub>) взаимодействии 1,2-фенилендиамина с альдегидами [2]. Основным недостатком этих классических методов является использование дорогостоящих катализаторов, нейтрализация реакционной смеси и большое количество сточных вод.

Цель данной работы – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов получения 1H-бензимидазолов под действием цеолитных катализаторов.

В работе исследованы каталитические свойства цеолитов с микро- (H-Y, H-Beta) и микро-мезопористой (H-Beta-mmm, H-Y-mmm) структурой в реакции фенилендиамина с альдегидами.

Синтез 2-алкил(арил)-1H-бензимидазолов проводили при мольных соотношениях 1,2-фенилендиамин:альдегид = 1:1-2, 25-200°C, 2-24 ч, в присутствии 10-100% катализатора.



Показана высокая активность и селективность цеолитов с микро-мезопористой структурой в синтезе 2-алкил(арил)-1H-бензимидазолов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ-DST 16-43-02010. Структурные исследования 2-алкил(арил)-1H-бензимидазолов проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.*

Список литературы.

1. Grimmett MR (1999) J Chem Educ 76: 1345.
2. Alaqeel SI (2017) J Saudi Chem Soc 21:229–237.

## СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ИЗОБУТИЛЕНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Чистов<sup>1</sup> Д.Л., Пономарева<sup>1,2</sup> О.А., Коц<sup>1</sup> П.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup>ИНХС РАН, Москва

E-mail: oaronomareva@phys.chem.msu.ru

В настоящее время в промышленности изопрен, являющийся мономером многотоннажных процессов синтеза изопреновых каучуков, получают из формальдегида и изобутилена в две стадии. Недостатками этого процесса являются наличие двух стадий, низкая селективность по изопрену, использование серной кислоты в качестве катализатора на первой стадии процесса, ведущее к коррозии оборудования и экологическим проблемам. Актуальной и важной задачей является разработка одностадийного процесса получения изопрена с использованием гетерогенных катализаторов. Перспективными катализаторами данного процесса являются цеолиты, которые обладают форм-селективными свойствами, регенерируются, их кислотно-основные свойства могут быть легко модифицированы.

Целью настоящей работы было изучение одностадийного газофазного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах, исследование влияния природы и содержания активных центров на физико-химические и каталитические свойства полученных образцов.

В качестве катализаторов исследовали AlBEA с различным содержанием алюминия (Si/Al = 12, 25, 75, 150), ZrBEA, SnBEA, NbBEA, полученные методами изоморфного замещения и пропитки из раствора деалюминированного цеолита AlBEA (Si/Zr, Si/Sn = 200, Si/Nb = 25, 33, 50, 100, 200). Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, ИКС адсорбированного СО, рентгеновского флуоресцентного анализа, ТПД аммиака, СЭМ, РФА. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 300 °С, массовой скорости подачи сырья  $i\text{-C}_4\text{H}_8 = 3,85$  г/ч,  $\text{CH}_2\text{O} = 1,09$  г/ч, мольном отношении формальдегид: изобутилен 1:5.

По данным ИКС адсорбированного Ру в изоморфнозамещенных цеолитах количество кислотных центров Бренстеда (БКЦ) увеличивается в ряду AlBEA>NbBEA>SnBEA≈ZrBEA, при этом количество кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) изменяется в обратной последовательности.

По данным ТПД  $\text{NH}_3$ , количество активных центров в серии алюминий-содержащих цеолитов прямо пропорционально количеству алюминия в катализаторе; в случае ниобия

## СД-К08

данная зависимость имеет максимум, что может быть связано с агломерацией частиц, содержащих ниобий, на поверхности цеолита. Данные ТПД  $\text{NH}_3$  согласуются с результатами ИКС  $\text{CO}$ , где максимальная интенсивность полосы  $2191 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей адсорбции  $\text{CO}$  на ЛКЦ, наблюдается на образце с  $\text{Si/Nb} = 33$ .

Каталитические исследования показали, что съем изопрена увеличивается в ряду  $\text{ZrBEA} < \text{SnBEA} < \text{NbBEA} < \text{AlBEA}$ , что коррелирует с содержанием БКЦ в образцах, тогда как образование основного побочного продукта оксида углерода (II), образующегося при разложении формальдегида, растет с увеличением количества ЛКЦ.

Изучение образцов с разным отношением  $\text{Si/Nb}$ , полученных методом пропитки из раствора, показало, что наиболее активным оказался образец с  $\text{Si/Nb} = 33$ , обладающий наибольшим количеством кислотных центров. Конверсия формальдегида на нем составила 45% при этом селективность по изопрену не превышала 10%, что согласуется с данными ИК адсорбированного  $\text{CO}$ , из которых следует, что этот образец обладает наибольшим количеством ЛКЦ, ответственных за разложение формальдегида с образованием  $\text{CO}$ . Наиболее селективным оказался образец с  $\text{Si/Nb} = 50$ , селективность по изопрену на котором составила 20 % мольн.

Для  $\text{AlBEA}$  активность катализаторов растет при увеличении количества алюминия в структуре, что коррелирует с ростом количества БКЦ в образцах.

Сравнение каталитических свойств  $\text{Al}$ - и  $\text{Nb}$ -содержащих  $\text{BEA}$  показало, что при близких конверсиях формальдегида селективность образования изопрена выше на  $\text{Al}$ -содержащих  $\text{BEA}$ .

Таким образом, наиболее эффективными катализаторами одностадийного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена являются  $\text{Al}$ - и  $\text{Nb}$ -содержащие цеолиты. Причиной высокой активности этих цеолитов является наличие БКЦ; найдена корреляция между концентрацией БКЦ и производительностью катализаторов по изопрену. Наиболее активным в получении изопрена оказался  $\text{AlBEA}$  с  $\text{Si/Al} = 12$ , на котором конверсия формальдегида составила 50%, селективность по изопрену 31 мольн.%.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

**РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО  
АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ  
ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ**

Павлов<sup>1</sup> М.Л., Эрштейн<sup>1</sup> А.С., Шавалеев<sup>2</sup> Д.А., Басимова<sup>1</sup> Р.А.

<sup>1</sup>ООО «Научно-технического центра Салаватнефтеоргсинтез», Салават

<sup>2</sup>ФБГУН Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева

Российской академии наук, Москва

ershteyn@gmail.com

Основную часть всего вырабатываемого этилбензола (ЭБ) получают в процессе алкилирования бензола этиленом.

Синтезируя принципиально новый катализатор возможно подобрать более доступное и дешевое сырье для производства ЭБ, снизить энергетические затраты на блоке газоразделения продуктов пиролиза углеводородов и увеличить выход этилбензола.

Для получения катализатора USY-BC разработанный нами [1] цеолит NaY-BC, не содержащий связующих веществ, с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (модулем) 5,5 переводили в кислотную  $\text{H}^+$ - форму. Для этого проводили декатионирование цеолита путем ионообменных обработок (ИО) в растворе нитрата аммония. ИО проводили при температуре 70°C в течение 1,0 ч. Каждую ИО обработку чередовали с термопаровой обработкой (ТПО) при температуре 540°C в течение 3 ч. Таким образом один цикл деалюминирования цеолита при получении катализатора USY-BC включал две ИО обработки с промежуточной ТПО.

Проведение одного цикла деалюминирования приводит к увеличению модуля от 5,5 (цеолит NaY-BC) до 7,9 у катализатора USY-BC. Если в исходном цеолите содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет 12,5 % мас., то после одного цикла деалюминирования оно снижается до 0,5 % мас. Таким образом, одновременно с деалюминированием цеолита происходит его декатионирование. Кислотность цеолита коррелирует с числом атомов алюминия в его кристаллической решетке, поэтому при деалюминировании наблюдается закономерное снижение кислотности катализатора.

В таблице приведены результаты изучения реакции алкилирования бензола этиленом полимеризационной чистоты (99,9% об. этилена) и гидрированной этан – этиленовой фракцией (ЭЭФ) пиролиза углеводородов (80% об. этилена и 20% об. этана) с использованием синтезированного катализатора USY-BC. Исследования проводили на пилотной установке оборудованной реактором проточного типа в непрерывном режиме испытаний в течение 104 ч. Условия испытаний моделировали промышленные: температура 200 °C; давление 2,5 МПа; объемная скорость по бензолу 5 ч<sup>-1</sup>; мольное соотношение

## СД-К09

бензол/этилен 5/1. Мольное соотношение бензола к ЭЭФ составляло 6,6/1 или в пересчете на 100% этилен 5/1.

Таблица – Результаты изучения свойств USY-БС в реакции ЖФА бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза углеводородов

Показатели	Алкилирующий агент	
	Этилен	ЭЭФ
1. Углеводородный состав алкилата, % мас.:		
Неароматические углеводороды	0,27	0,35
Бензол	81,21	79,04
Толуол	0,02	0,02
Этилбензол	14,10	15,94
Σ пропилбензолов	0,25	0,21
Σ диэтилбензолов	2,58	2,87
С11 и выше (полиалкилбензолы)	1,57	1,57
Всего	100,00	100,00
2. Конверсия бензола, %	13,8	16,1
3. Селективность по ЭБ, %	76,2	77,4

Использование гидрированной ЭЭФ приводит к увеличению концентрации ЭБ в алкилате на 13% отн. и селективности его образования на 1,6% отн. Все показатели неизменны в течение всего периода испытаний.

Таким образом, синтезирован перспективный для промышленного внедрения катализатор для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и ЭЭФ пиролиза углеводородов в этилбензол, который представляет собой декатионированный цеолит USY-БС.

### Список литературы.

1. Пат. 2553876 Российской Федерации, МПК В01J29/08. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ / Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И.; ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» - № 2014113770/05; заявл. 08.04.14; опуб. 10.06.15. – бюл.17. – 14 с.

## ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-2,3-ДИГИДРО-1H-1,5-БЕНЗОДИАЗЕПИНА

Хасанова<sup>1</sup> А.Н., Бикбаева<sup>1</sup> В.Р., Костылева<sup>2</sup> С.А., Григорьева<sup>1,2</sup> Н. Г., Просочкина<sup>1</sup> Т.Р.,  
Кутепов<sup>1,2</sup> Б.И.

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: albinahasanova10@gmail.com

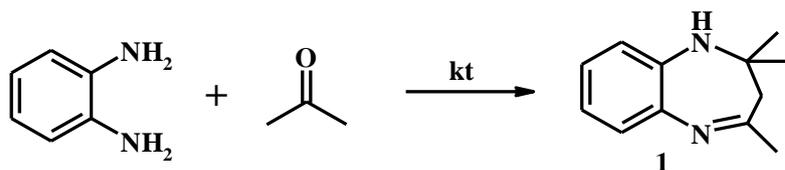
Бензодиазепины – важный класс биологически активных соединений, используемых в качестве противовоспалительных, противосудорожных, противовирусных, противогрибковых, антибактериальных, седативных и др. средств [1].

1,5-Бензодиазепины обычно получают конденсацией *o*-фенилендиамина с  $\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями,  $\beta$ -галогенкетонами или кетонами в присутствии гомогенных кислотных катализаторов [2]. Описанные гетерогенные катализаторы, такие как SiO<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, PVP-FeCl<sub>3</sub> и др. [3], имеют ряд недостатков: длительное время реакции, низкий выход продуктов.

В этой связи целью данной работы является разработка эффективных способов получения 1,5-бензодиазепинов под действием цеолитных катализаторов.

В работе исследованы каталитические свойства цеолитов с микро-(H-Beta) и микро-мезопористой структурой (H-Beta mmm, H-Y-mmm) в реакции *o*-фенилендиамин с ацетоном.

Синтез 2,2,4-триметил-2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепина **1** проводили при мольных соотношениях 1,2-фенилендиамин:ацетон=1:1-10, 25-130°C, 5-24 ч, в присутствии 10-50% катализатора (схема).



Показана высокая активность и селективность цеолитов с микро-мезопористой структурой в синтезе бензодиазепина **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ-DST 16-43-02010. Структурные исследования бензодиазепина **1** проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Список литературы.

1. Aastha P, Navneet K, Anushu A, Pratima S, Dharma K. Res J Chem Sci. 2013; 3:90-103.

**СД-К10**

2. Imamoto, in: *Comprehensive Organic Synthesis*, (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol. 4, pp. 231-250;
3. R. G. Jacob, C. S. Radatz, M. B. Rodrigues et al., *Heteroatom Chemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 180–185, 2011.

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА

Серебренников<sup>2</sup> Д.В., Бубеннов<sup>1</sup> С.В., Хазипова<sup>1</sup> А.Н., Бадикова<sup>2</sup> А.Д.,

Григорьева<sup>1</sup> Н.Г., Кутепов<sup>1</sup> Б.И.,

<sup>1</sup> ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, Уфа

E-mail: d25c25@yandex.ru

Олигомеры амиленов используются в качестве высокооктановых компонентов топлив, присадок, растворителей, пластификаторов и др. [1].

Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикафосфатные [2], имеющие серьезные недостатки: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизации. Поэтому были разработаны катализаторы олигомеризации низших олефинов на основе цеолита ZSM-5 (процесс MOGD фирмы Mobil Oil). Отметим, что основная часть исследований по олигомеризации легких олефинов относится к превращениям пропилена и бутилена [3,4], в то время, как олигомеризация олефинов C<sub>5</sub> на гетерогенных катализаторах изучена недостаточно.

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка способа олигомеризации фракции олефинов C<sub>5</sub> в присутствии микропористых цеолитов.

В работе использовали фракцию углеводородов C<sub>5</sub> (ОАО "Синтез-каучук", г. Стерлитамак). В качестве катализаторов исследовали цеолиты, отличающиеся кислотными свойствами и структурой кристаллической решетки: H-Beta (молярное соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> M=18 и 40), H-MOR (M=10 и 24), H-Y (M=5), H-OFF (M=8), H-ZSM-12 (M=34), H-ZSM-5 (M=27).

Образцы катализаторов охарактеризованы при помощи рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, термопрограммируемой десорбции аммиака, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO.

Олигомеризацию осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах при 60-110°C, массовое содержание цеолитного катализатора 10-30%.

Количественный анализ реакционной массы осуществляли методами ГХ, ГЖХ, ВЭЖХ. Идентификацию продуктов осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C-ЯМР –спектроскопии.

## СД-К11

Установлено, что под действием цеолитных катализаторов амиленовая фракция превращается в олигомеры с числом мономерных звеньев  $n=2-4$ . В составе олигомеров 80-95% приходится на долю димеров амиленов. Активность изученных цеолитных катализаторов в реакции олигомеризации уменьшается в ряду: H-Beta (M=18) > H-Y > H-ZSM-12 > H-Beta (M=40) > H-MOR (M=10) > H-OFF > H-MOR (M=24) > H-ZSM-5.

В результате изучения влияния реакционных условий (температура, количество катализатора) на конверсию амиленов показано, что степень их превращения увеличивается с повышением температуры и концентрации катализатора. При этом в олигомерной фракции уменьшается количество димеров и возрастает содержание три- и тетрамеров.

В составе димеров, образующихся на цеолитах с 3-мерной структурой (H-ZSM-12, H-Y, H-Beta), присутствуют, как правило, четыре изомера децена. В присутствии одномерных цеолитных катализаторов (MOR и OFF) преимущественно образуются два изомера децена.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект №СП-2137.2018.1. Структурные исследования проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН*

### Список литературы.

1. J. Ceska, N.Zilkova, P. Nachtigall. Industrial Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – V. 158. – P.1201–1212.
2. Ipatieff V.N. Industrial and Engineering Chemistry. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1067–1069.
3. O'Connor C.T., Kojima M. Catalysis today. – 1990. – V. 6. – № – P. 329–349.
4. E. Kriván, S. Tomasek, J. Hancsók. Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – 2014. – V. 58. – № 2. – P. 149–156

**ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦЕОЛИТОВ МТТ И МFI  
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ  
ЭТИЛЕНА В АЦЕТАЛЬДЕГИД**

Лазарева С.В., Пирютко Л.В., Чернявский В.С., Харитонов А.С.

*Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: ksv@catalysis.ru

Цеолиты разных типов (А, Х, Y, MFI и др.) проявляют активность в реакциях изомеризации эпоксидов в карбонильные соединения. Изомеризация окиси этилена (ОЭ) в ацетальдегид (АА) может быть интересной для промышленного органического синтеза в случае создания высокоселективного катализатора. Цеолиты ZSM-5 (структура MFI) и ZSM-23 (МТТ) имеют каналы близкого диаметра (около 5 Å), при этом их конфигурационная селективность сильно различается. В отличие от ZSM-5, каналы в ZSM-23 одномерны. В ряде реакций изомеризации одномерные цеолиты проявляют высокую селективность [1,2]. В то же время, важную роль в реакциях изомеризации играют присущие цеолитам кислотные свойства. Изоморфное замещение Al на Fe приводит к снижению силы кислотных центров (КЦ) цеолита, не влияя на его конфигурационную селективность.

В данной работе сопоставлены каталитические свойства ZSM-5 и ZSM-23 алюмосиликатного (Si/Al=40 и 50) и железосиликатного (Si/Fe=40 и 55) составов. Изучено влияние кислотности и топологии цеолита на изомеризацию ОЭ в АА. Образцы исследовали методами РФА, СЭМ, АЭС-ИСП, ТПД NH<sub>3</sub>, низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1). Адсорбционные измерения показали, что S<sub>вет</sub> и V<sub>микропор</sub> ZSM-23 примерно в 2 раза меньше, чем у ZSM-5.

Таблица 1. Текстуальные и кислотные характеристики MFI и МТТ цеолитов.

Образец	РФА	Текстуальные свойства		Данные ТПД NH <sub>3</sub>				Si/Al или Si/Fe
		S <sub>вет</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>микропор</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sup>1</sup> <sub>max</sub> , °C	C мкмоль/г	T <sup>2</sup> <sub>max</sub> , °C	C мкмоль/г	
ZSM-5	MFI	424	0.175	214	174	439	97	40
ZSM-23	МТТ	227	0.09	215	140	465	48	50
Fe-ZSM-5	MFI	400	0.150	203	174	369	150	40
Fe-ZSM-23	МТТ	190	0.07	201	117	383	73	55

Цеолиты структуры МТТ, независимо от химического состава матрицы, обладают более сильными КЦ, по сравнению с цеолитами MFI (табл. 1). В то же время T<sup>2</sup><sub>max</sub> десорбции аммиака на Fe-Si на 70-80 °C ниже T для аналогичного пика в Al-Si. Концентрация и сила КЦ средней силы (T<sup>1</sup><sub>max</sub>=200-215 °C) близки для всех образцов.

## СД-К12

На основании данных ТПД  $\text{NH}_3$  образцы можно расположить в следующем порядке:

- по концентрации КЦ  $\text{Fe-ZSM-5} > \text{ZSM-5} > \text{Fe-ZSM-23} > \text{ZSM-23}$

- по силе сильных КЦ  $\text{ZSM-23} > \text{ZSM-5} > \text{Fe-ZSM-23} > \text{Fe-ZSM-5}$

Каталитические эксперименты проводили в проточной установке с on-line хроматографическим анализом газовой фазы. Как в начале эксперимента (0.5 ч), так и через 4 часа реакции (рис. 1) ZSM-23 проявляет большую селективность (90 и более %) по АА в сравнении с цеолитом ZSM-5. В первый час реакции на ZSM-5 наблюдается сильное закоксовывание катализатора. В качестве побочных продуктов образуются продукты альдольной конденсации (кетоновый альдегид и кетоспирт), циклизации (диоксан) и деструкции АА (легкие углеводороды).

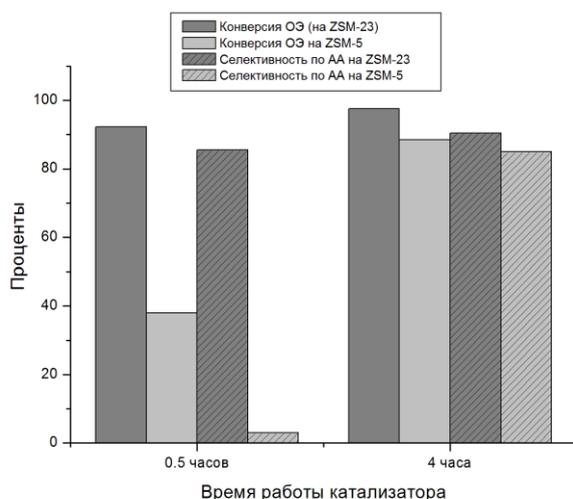


Рис. 1. Каталитические свойства цеолитов структуры MFI и MTT в реакции изомеризации ОЭ в АА (10 % об. ОЭ, 90 % об. Не, время контакта 0.5 с,  $T = 350^\circ\text{C}$ ).

- активность в изомеризации ОЭ  $\text{ZSM-23} > \text{ZSM-5} > \text{Fe-ZSM-23} > \text{Fe-ZSM-5}$

- селективность превращения ОЭ в АА  $\text{Fe-ZSM-23} > \text{ZSM-23} > \text{Fe-ZSM-5} > \text{ZSM-5}$

Высокая конфигурационная селективность цеолита ZSM-23 и изоморфное замещение Al на Fe способствуют снижению вклада реакций альдольной конденсации и крекинга, тем самым повышая селективность по АА. Это позволяет считать, что Fe-ZSM-23 может стать основой эффективного катализатора синтеза АА из ОЭ.

Список литературы.

1. R. Kumar, P. Ratnasamy. Isomerization and formation of xylenes over ZSM-22 and ZSM-23 zeolites. *J. Catal.*, 116 (1989) 440-448.
2. C.L. Oyoung, R.J. Pellet, D.G. Casey, J.R. Ugolini, R.A. Sawicki. Skeletal isomerization of 1-butene on 10-member ring zeolite catalysts. *J. Catal.*, 151 (1995) 467-469.

**Cu-ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**Таран<sup>1,2</sup> О.П., Яшник<sup>1</sup> С.А., Болтенков<sup>1</sup> В.В., Бабушкин<sup>1,3</sup> Д.Э., Пармон<sup>1,3</sup> В.Н.<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: yashnik@catalysis.ru

Многообразие форм стабилизации катионов Cu(II) в Cu-замещенных цеолитах, контролируемое методами синтеза и определяющее окислительно-восстановительные и каталитические свойства катализатора в целом [1], делает Cu-ZSM-5 цеолиты привлекательными не только для экологического катализа [1-3], но и для решения сырьевых и энергетических проблем человечества, например через реакцию селективного окисления метана [4].

Целью данной работы является выявление влияния структуры активных центров цеолитов Cu(Fe)-ZSM-5 на их способность к образованию пероксокомплексов, к разложению пероксида водорода, каталитические свойства и селективность в реакции парциального пероксидного окисления метана в метанол и муравьиную кислоту.

В работе изучены катализаторы на основе цеолита HZSM-5, содержащие 1 мас. % Cu в виде изолированных гексааква- и тетрааммино- комплексов Cu(II), би- и полиядерных комплексов Cu(II) с внекаркасным кислородом, стабилизированных в каналах цеолита. Электронное состояние иона Cu(II) доказывали методами ЭСДО, ЭПР, ТПВ-Н<sub>2</sub>.

Способность к образованию пероксокомплексов изучалась ЭСДО и сопоставлялась со скоростью разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, измеренной волнометрическим методом. Показано, что максимальной склонностью к образованию устойчивых пероксокомплексов меди обладает образец CuZSM-5, содержащий тетраамминокомплексы меди. Он после добавления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> бурно выделял кислород, в ЭСДО появлялась ППЗ L-M 22800 и 26700 см<sup>-1</sup> пероксокомплексов с двумя ионами Cu(II), связанными через терминальную ООН-группу или мостиковую ОО-группу, соответственно.

Пероксидное окисление метана на Cu-ZSM-5 цеолитах изучалась в автоклаве высокого давления. С помощью Н<sup>1</sup> ЯМР, ВЭЖХ, ГХ, изучена кинетика накопления продуктов (оксигенатов) и изменения селективностей от времени реакции в кислой и щелочной среде. Установлены интермедиаты, такие как: метилгидропероксид, метиленгликоль и надмуравьиная кислота, образование последней в ходе данного процесса до сих пор не описано в литературе. Полученные результаты позволили выдвинуть предположения о существующих маршрутах превращения интермедиатов в основные продукты реакции:

## СД-К13

метанол, муравьиная кислота и  $\text{CO}_2$ . Установлено, что основным первичным продуктом окисления метана является метилгидропероксид, селективность по которому достигает максимума в начале реакции, затем снижается для всех катализаторов независимо от состояния ионов  $\text{Cu(II)}$ . Далее происходит разветвление маршрутов. Метилгидропероксид превращается либо в метанол, либо в гидратированный формальдегид (метиленгликоль), который окисляется до муравьиной кислоты. Если в катализаторе без меди образование муравьиной кислоты происходит преимущественно по маршруту через формальдегид, то введение в состав катализатора меди в виде изолированных ионов приводит к смещению равновесия в сторону образования метанола. Значительное влияние на ход реакции оказывает кислотность среды, благодаря образованию устойчивых пероксокомплексов меди. Введение в состав катализатора меди в виде аммиачных комплексов и/или подщелачивание реакционной среды приводит к образованию устойчивых пероксокомплексов меди, которые замедляют второй маршрут превращения метилгидропероксида в метиленгликоль и способствуют его накоплению.

Таблица. Пероксидное окисление метана на  $\text{Cu}$ -содержащих цеолитах типа ZSM-5 (50 °С, 30 бар, 30 мин., 1 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2.7 г/л катализатора).

№	Катализатор	$\text{pH}_{\text{нач.}}$ $\text{pH}_{\text{фин.}}$	Конв. $\text{H}_2\text{O}_2$	Конв. · $\text{CH}_4$	Селективность, %					
					$\text{CH}_3\text{OOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_2(\text{OH})_2$	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOOOH}$	$\text{CO}_2$
1	H-ZSM-5	3.0/2.5	54.5	1.9	1	7	3	75	3	11
2	1%Cu-ZSM-5	4.0/2.6	59.3	1.3	3	9	4	72	1	11
3	1%Cu(NAc)ZSM-5	5.0/3.0	56.9	1.4	3	9	6	70	0	12
4	1%Cu-ZSM-5	5.0/3.0	39.3	1.1	3	9	6	67	3	12
5	1%Cu(NAc)ZSM-5	4.0/2.7	44.4	1.3	2	8	4	74	2	10
6	1%Cu-ZSM-5	9.0/8.1	55.3	0.09	27	10	30	30	0	3
7	1%Cu(NAc)ZSM-5	9.0	76.5	0.05	52	5	14	24	0	5

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 17-73-30032.*

Список литературы.

1. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. B. 2015. V. 170-171. P. 241.
2. Matsumoto S. // Catal. Today 1996. V. 29. P. 43.
3. Torre U.D., Pereda-Ayo B., Moliner M., Gonzalez-Velasco J. R., Corma A. // Appl. Catal. B 2016. V.187. P.419.
4. Smeets P. J., Groothaert M.H., Schoonheydt R.A. // Catal. Today. 2005. V. 110. P.

## О СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ И ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Жмылев В.П., Остроумова В.А., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: gmylev@ips.ac.ru

Стабильная активность цеолитных катализаторов алкилирования и трансалкилирования бензола характеризует их каталитические свойства в условиях длительной эксплуатации. Прямую оценку стабильности на лабораторных установках, воспроизводящих условия промышленных установок производств этилбензола и кумола, на практике осуществить трудно, так как это требует длительного многомесячного испытания. Данная проблема усугубляется при необходимости выбора из серии катализаторов наиболее активного, селективного и стабильного образца. Нами предлагается лабораторная оценка стабильности катализаторов, основанная на одновременном воздействии на исследуемый образец постоянных дезактивирующих факторов, какими для цеолитного катализатора алкилирования и трансалкилирования являются низкое (атмосферное) давление и повышенная объемная скорость подачи сырья (уменьшение времени контакта). На основании построения кривых, отражающих процесс снижения активности различных цеолитных катализаторов в зависимости от длительности работы, находятся зависимости, коррелирующие со снижением активности промышленных катализаторов, которое на практике происходит постепенно при их длительной эксплуатации.

Эксперименты по алкилированию бензола пропиленом проводили на проточной установке с интегральным реактором. Условия: температура 205 °С, давление атмосферное, отношение бензол:пропилен в сырье 8:1, объемная скорость подачи сырья по олефинам 80 ч<sup>-1</sup>, длительность опыта – 4 часа.

На рисунке 1 представлены кривые дезактивации нескольких образцов катализаторов, полученных в описанных выше условиях. Из приведенных данных видно, что предлагаемая методика оценки стабильности различных образцов катализаторов позволяет достаточно четко дифференцировать их по устойчивости к воздействию дезактивирующих факторов и получить корреляцию по результатам каждого образца при эксплуатации в оптимальных условиях на промышленной установке. Образец «А», имея сравнительно низкую начальную активность, в дальнейшем демонстрирует высокий и постоянный уровень стабильной активности. Катализатор «Б» при достаточно высокой начальной активности имеет большую тенденцию к дезактивации, нежели образец «А». Образец «В» также, несмотря на высокое

## СД-К14

значение первоначальной активности в начальный период, на промышленной установке уже будет склонен к существенному снижению показателей.

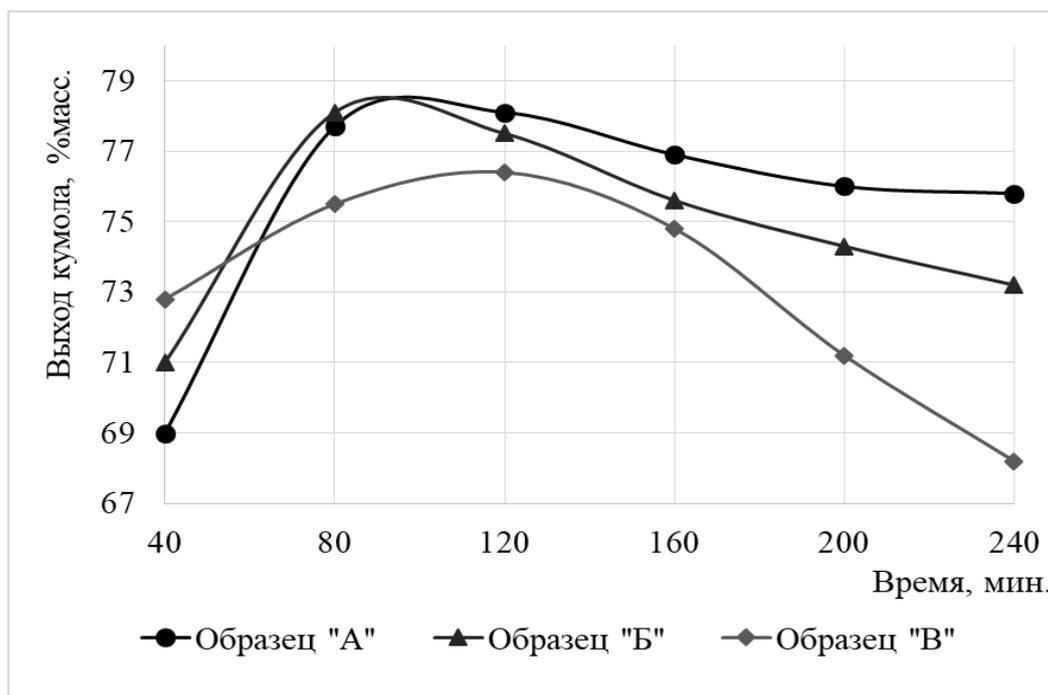


Рисунок 1. Дезактивация различных образцов катализаторов алкилирования бензола пропиленом во времени

Таким образом, из испытанных образцов катализатор «А» более предпочтителен для промышленной эксплуатации.

Предлагаемая методика прошла успешную апробацию при выборе оптимального катализатора для процесса трансалкилирования бензола диэтилбензолами на АО «Газпром Нефтехим Салават».

*Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.610.21.0009, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI61017X0009).*

**ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОТАЛЬЦИТОВ К ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМУ  
КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СО И NO<sub>x</sub> В ГАЗАХ  
РЕГЕНЕРАЦИИ**

Дмитриев<sup>1</sup> К.И., Потапенко<sup>1,2</sup> О.В., Бобкова<sup>1</sup> Т.В., Сорокина<sup>1</sup> Т.П., Доронин<sup>1,2</sup> В.П.

<sup>1</sup> *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>2</sup> *Омский государственный технический университет, Омск*

E-mail: kidxix83@rambler.ru

Процесс каталитического крекинга является основным источником получения из нефтяного сырья высокооктанового бензина и легких олефиновых углеводородов (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), которые являются ценным сырьём для нефтехимии. В качестве активного компонента катализатора крекинга используется цеолит типа Y в НРЗЭ-форме. В процессе крекинга в лифт-реакторе на поверхности катализатора образуются углеродистые отложения, в составе которых присутствуют азот и сера. При регенерации катализатора углеродистые отложения сгорают с образованием СО, окислов NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub>. Снижение СО без использования котлов-утилизаторов и компонентов выброса окислов NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub> является первоочередной задачей, в связи с постоянным ростом мощностей установок каталитического крекинга.

На нефтеперерабатывающих предприятиях для снижения СО используются специальные добавки к катализатору крекинга, активным компонентом которых являются благородные металлы платина или палладий [1]. Основным недостатком данных добавок является их высокая цена. Из литературных источников известно, что для создания активного катализатора окисления СО до СО<sub>2</sub> нередко используют гидротальциты содержащие медь, кобальт, церий [2]. Для снижения выброса окислов NO<sub>x</sub> используются системы на основе цеолита ZSM-5 модифицированного медью либо железом.

В данной работе представлены результаты испытаний цеолитсодержащего катализатора крекинга в процессе регенерации с добавками на основе гидротальцитов.

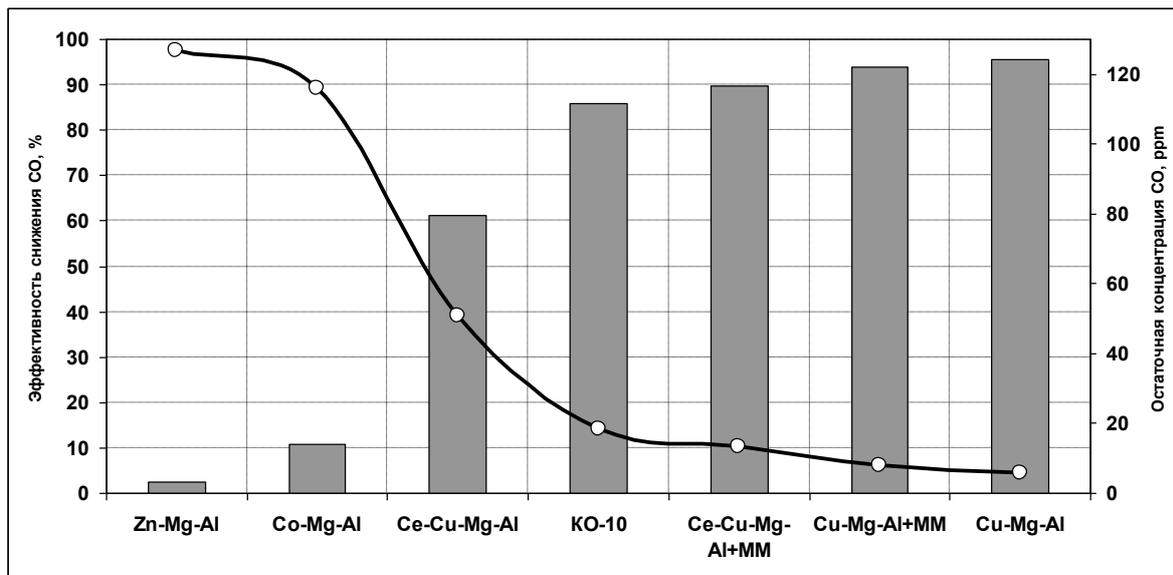
В качестве экспериментальных образцов использовали две серии по 4 и 2 образца соответственно:

- серия из 4-х образцов цеолитсодержащих катализаторов крекинга с добавками смешанных оксидов Zn-Mg-Al, Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al и Ce-Cu-Mg-Al в количестве 10 % (масс.) в составе самой композиции катализатора;

- серия из 2-х образцов цеолитсодержащих катализаторов с добавками 10 % (масс.), полученные механическим смешением катализатора и добавки. Состав добавки: 25% смешанные оксиды Cu-Mg-Al, Ce-Cu-Mg-Al и 75% - монтмориллонит (ММ).

## СД-К15

Для имитации условий регенератора исследования по регенерации закоксованного катализатора проводили при температуре 600°C в реакторе с псевдоожиженным слоем. В качестве окисляющего агента использовали кислород атмосферного воздуха, время контакта составляло 0,1 сек. В газах регенерации определяли содержание CO, CO<sub>2</sub> (анализатор «Costech international» API300, метод ИКС) и NO<sub>x</sub> (анализатор «Costech international» API200, хемиллюминесцентный метод). Эффективность снижения CO экспериментальных образцов сравнивали с промышленной добавкой на основе платины КО-10. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.



	Zn-Mg-Al	Co-Mg-Al	Ce-Cu-Mg-Al	КО-10	Ce-Cu-Mg-Al+MM	Cu-Mg-Al+MM	Cu-Mg-Al
η, %	2,6	10,9	61,1	85,9	89,7	93,9	95,5
C <sub>ост.</sub> , ppm	126,6	115,8	50,6	18,3	13,4	7,9	5,9
C <sub>NOx.</sub> , ppb	412,0	641,5	610,9	514,0	605,0	590,8	647,3

Рисунок 1 – Эффективность снижения CO добавками на основе гидротальцитов

Использование добавок на основе гидротальцитов меди и церия к цеолитсодержащему катализатору крекинга, для снижения содержания CO в газах регенерации, по эффективности сопоставимо с добавкой на основе благородных металлов КО-10. При использовании всех образцов наблюдался рост содержания окислов NO<sub>x</sub>.

### Список литературы.

1. Letsch W. Fluid Catalytic Cracking (FCC) in Petroleum Refining // Living Reference Work Entry Handbook of Petroleum Processing. – 2014 – с. 1-48
2. Pat. 20040086442 (US) – Publ. 06.05.2004.

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА Pt-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Cu И Zn

Пономарев<sup>1</sup> А.Б., Смирнов<sup>2</sup> А.В., Шостаковский<sup>1</sup> М.В.

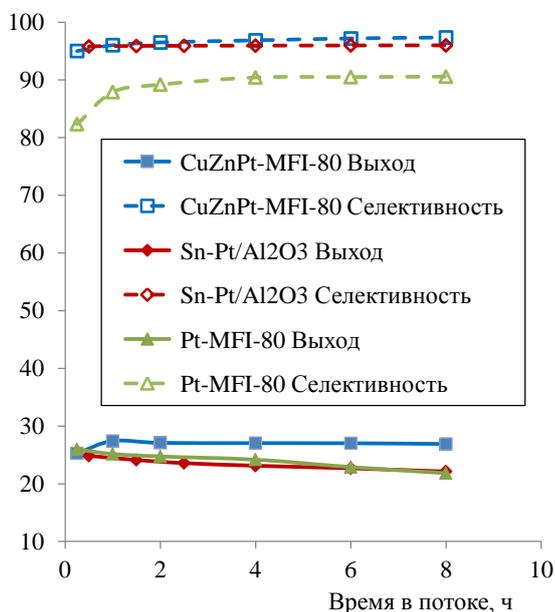
<sup>1</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

E-mail: avsmirnov@phys.chem.msu.ru

Для приготовления цеолитных катализаторов дегидрирования пропана была использована идея общего метода модифицирования цеолитов, которая была опубликована авторами ранее [1], а сам метод назван многостадийным кластерным синтезом (МКС). При изготовлении образцов варьировались структурный тип цеолита, мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите, активный металл, количество активного металла, металл- или металлы-модификаторы, количество металлов-модификаторов, условия проведения стадии ионного обмена (температура, время, концентрация, соотношение цеолит-раствор), реагент для фиксации металлов-модификаторов, условия фиксации металлов-модификаторов (температура, время, концентрация, соотношение цеолит-раствор), последовательность



введения металлов, количество стадий МКС, реагент для подавления кислотности, условия обработки реагентом для подавления кислотности, тип связующего, стадия введения связующего, температура прокаливания на воздухе и скорость нагрева, температура обработки водородом и скорость нагрева.

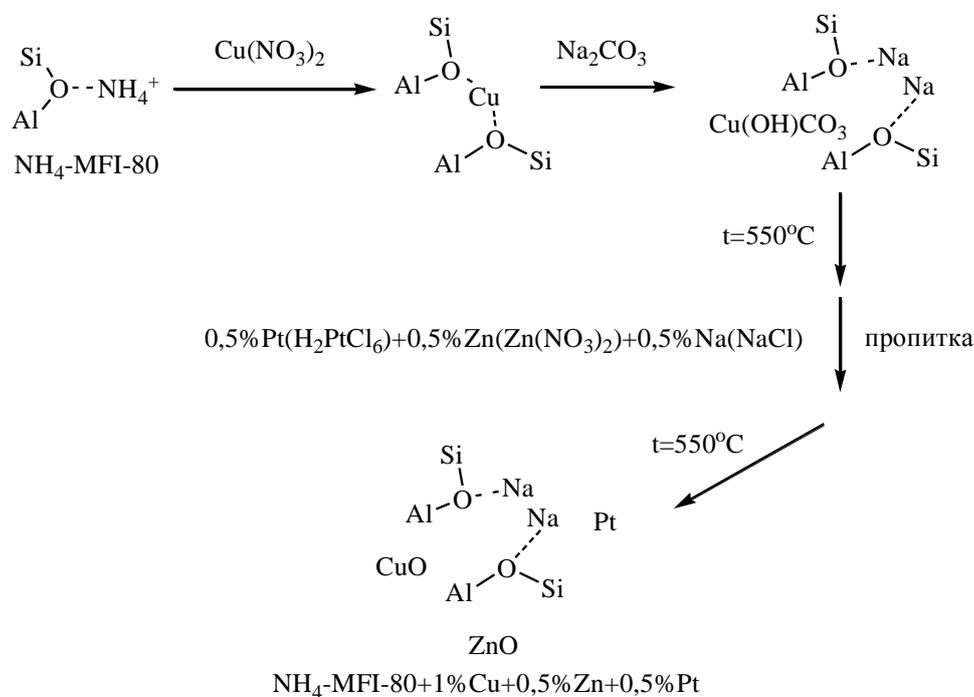
Наиболее эффективными оказались катализаторы на основе цеолитов структуры MFI (ZSM-5) с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  80-130. Введение Zn и Cu в цеолит оказывает промотирующее влияние на катализатор. Цинк

увеличивает селективность образования пропилена, но является летучим в восстановительной среде, а медь в отсутствие цинка приводит к преобладанию процессов гидрогенолиза с образованием метана и этана. В присутствии же цинка введение меди увеличивает селективность и стабильность катализатора при том же уровне активности. Оказалось, что введение меди до введения цинка и платины дает значительно более селективный катализатор. При совместном использовании Zn и Cu в платиносодержащих

## СД-К16

катализаторах предпочтительными концентрациями этих металлов являются 0,5-1,0%, а медь необходимо вводить первой методом МКС. Количество циклов МКС для введения Cu, Zn, как правило, должно составлять 1-2. Например, при мольном отношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите MFI, равном 130, введение меди двумя стадиями МКС дает более селективный и стабильный катализатор, чем приготовленный с использованием 1 или 3 стадий МКС.

Для подавления кислотных центров цеолитов в образцы вводили Na или K в количестве 1,5-2-кратный избытка по отношению к Al. При этом введение Na или K предпочтительно разбить на 2 этапа: на первом его необходимо ввести либо ионным обменом, образуя натриевую форму цеолита, или в виде противокатиона при фиксации дополнительного металла; на втором этапе натрий предпочтительно вводить в небольшом количестве вместе с платиной. Ниже приведена схема получения одного из самых активных, стабильных и селективных цеолитных катализаторов CuZnPt/MFI-80.



При проведении дегидрирования пропана ( $550^\circ\text{C}$ ,  $3,5\text{ч}^{-1}$ ,  $0,1\text{МПа}$ ) на образце CuZnPt/MFI-80, полученном по приведенной выше схеме синтеза и содержащем 1% Cu, 0,5% Zn и 0,5%Pt, была достигнута конверсия пропана 29% при селективности по пропилену 96%.

Список литературы.

1. А.Б.Пономарев и др. Неорганические материалы, 2010, 46(8), 1-8.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ  
НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ  
ЦИНКА**

Джалилова С.Н

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*

E-mail: dzhalilovasn@mail.ru

Вопрос эффективного и рационального использования попутного нефтяного газа (далее – ПНГ), который является побочным продуктом нефтедобычи, обсуждается и решается на самом высоком уровне ещё с 90-х годов прошлого века. ПНГ имеет сложный химический состав, который меняется во времени и в зависимости от температуры окружающей среды. Сжигание нефтяного газа происходит на газогорелочном устройстве в детонированном режиме с низким КПД, протекает неполное сгорание газа и большой выброс загрязняющих веществ в атмосферу. Это приводит к выбрасыванию большого количества парниковых газов, которые влияют на климат планеты. К парниковым газам относятся водяной пар, метан, вещества содержащие хлор, диоксид углерода и другие. Также нерациональное использование попутного нефтяного газа неизбежно связаны с огромными экономическими потерями.

Для выполнения принятых в соответствии с Киотским протоколом обязательств, Правительство РФ 8 января 2009 года приняло Постановление №7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» которое требует предусматривать утилизацию не менее 95% попутно добываемого нефтяного газа при разработке нефтяных месторождений [1].

Одно из направлений повышения уровня использования попутного нефтяного газа является процесс превращения газов в жидкость, позволяющая получать из углеводородных фракций ПНГ химические продукты с высокой добавленной стоимостью.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса превращения пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах в высокооктановые бензины, модифицированных оксидом цинка.

Микропористые цеолиты синтезировали из щелочных алюмокремнегелей при 170-175°C в течение 4 суток с применением спиртовой фракции по методике, описанной в [2]. Модифицирование цеолита Н-ЦКЕ-ХМ оксидом цинка в количестве 1–5 мас. % проводили методом пропитки по влагоемкости цеолита. Гранулы цеолита (2 x 3 мм) пропитывали водным раствором  $Zn(NO_3)_2$  по влагоемкости цеолита, затем сушили 4 ч при 110°C и прокаливали 6 ч при 600°C.

## СД-К17

В активную форму Н-ЦКЕ-ХМ переводили путем обработки цеолита 1М водным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с последующим высушиванием и прокалкой при  $600^\circ\text{C}$ .

Конверсию пропан-бутановой фракции состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 масс. % на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе проводили по методике, описанной в [3].

В работе проводились исследования каталитической активности промышленного цеолитсодержащего катализатора Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированного оксидом цинка. Мерой каталитической активности катализатора, является количество образующихся аренов. На рисунке 1 представлена зависимость выхода жидкой фазы от температуры процесса конверсии. Наибольший выход продуктов катализата наблюдается на катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ(3%ZnO) и составляет 82,4% при  $525^\circ\text{C}$  и 71,0% при  $600^\circ\text{C}$ , что обусловлено условиями протекания процесса и эксплуатацией катализатора (меньшая каталитическая активность образца).

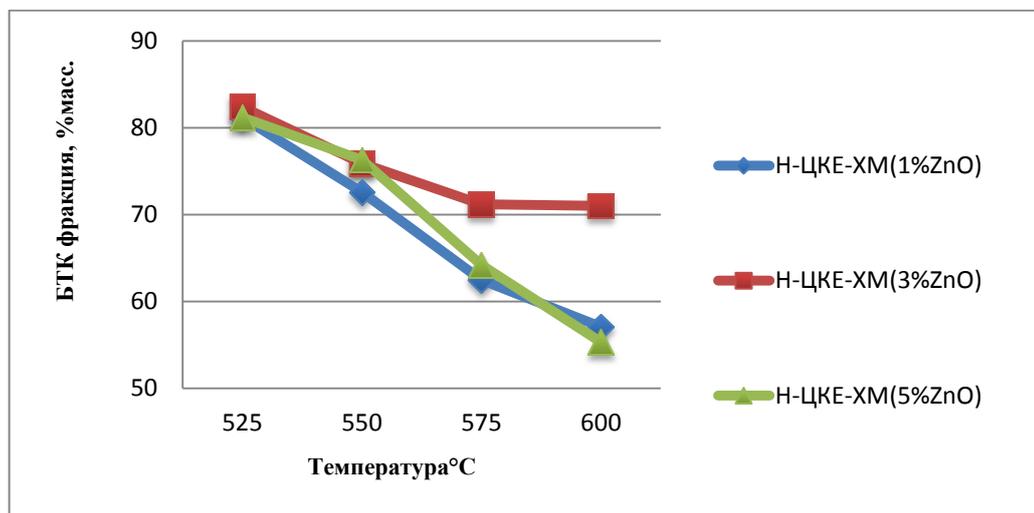


Рисунок 1 - Влияние температуры процесса на выход жидкой фазы на катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированном оксидом цинка.

(БТК фракция – бензол, толуол, ксилол фракция)

Таким образом, наибольший выход продуктов катализата наблюдается на катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ(3%ZnO) и составляет 82,4% при  $525^\circ\text{C}$  и 71,0% при  $600^\circ\text{C}$ , что обусловлено условиями протекания процесса и эксплуатацией катализатора а также подтверждает большую каталитическую активность образца.

Список литературы.

1. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России № 2313486. 2007. Опубл.: 27.12.2008.
2. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Успехи современного естествознания, 2017, №7, С. 7-11.

**ГИДРОКРЕКИНГ Н-ГЕКСАДЕКАНА В СЛАРРИ РЕАКТОРЕ НА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ ЦЕОЛИТАХ ТИПА FAU**

Павлов<sup>1</sup> В.С., Коннов<sup>1</sup> С.В, Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

E-mail: pavlov@ips.ac.ru

Гидрокрекинг вакуумного газойля, тяжелых остатков, а также тяжелых углеводородов, полученных в процессе Фишера-Тропша на бифункциональных катализаторах, в настоящее время привлекает много внимания исследователей, поскольку является экологичным и экономически выгодным путем получения автобензиновых компонентов и дизельных фракций.

Одним из перспективных путей осуществления такого процесса является проведение реакции в сларри реакторе. В настоящее время сларри технологию рассматривают как наиболее прогрессивный способ проведения гетерогенно-каталитических реакций с участием газообразного сырья. Ее основными преимуществами являются простота конструкции промышленных установок и более низкие капитальные затраты на строительство крупномасштабных реакторов, хороший контроль температуры, превосходный тепло- и массоперенос и высокая производительность каталитического процесса. В сларри реакторе тонкодисперсный гетерогенный катализатор диспергирован в инертной жидкости, и реакция реализуется в трехфазной проточной системе (газ-жидкость-твердый катализатор).

Целью настоящей работы является исследование особенностей гидрокрекинга н-алканов в сларри реакторе на цеолитных катализаторах типа фожазита.

В качестве катализатора в данном процессе был использован цеолит Y производства фирмы Zeolyst International (CBV-712). Катализатор был модифицирован платиной 0.5 масс. % методом пропитки по влагоемкости, окислен в токе сухого воздуха при 400 °С в течение 3 часов и восстановлен в токе водорода при 400 °С в течение 3 часов. В качестве модельного сырья для проведения процесса и одновременно среды для диспергирования катализатора был выбран н-гексадекан. В стандартном эксперименте 1 г катализатора в форме порошка диспергировали в 50 мл (38 г) гексадекана, полученную суспензию помещали в проточный сларри реактор автоклавного типа фирмы «УНИСИТ», снабженный механическим перемешиванием и оборудованием для отбора жидких и газообразных проб в ходе эксперимента. Навеску катализатора варьировали от 1 до 4 г на 50 мл сырья.

## СД-К18

Было показано, что проведение гидрокрекинга *n*-гексадекана в сларри реакторе в широком интервале температур, давлений, подачи водорода и масс загруженного катализатора сопровождается дезактивацией. Ключевым фактором, влияющим на активность и скорость дезактивации катализатора, является температура реакции. Варьирование температуры реакции в области 220-280 °С показало, что оптимальной температурой проведения реакции является 240 °С. При температуре 220 °С катализатор не активен, в то время как при температуре выше 260 °С наблюдается стремительная дезактивация катализатора, при этом максимальная степень превращения *n*-гексадекана падает.

Другим параметром, влияющим на скорость дезактивации и глубину превращения *n*-гексадекана, является концентрация катализатора в суспензии. Увеличение массы катализатора с 1 до 4 грамм на 50 мл *n*-гексадекана приводит к повышению активности и снижению скорости дезактивации катализатора. При этом активность катализатора остается постоянной при увеличении навески выше 2 грамм.

Показано, что повышение давления приводит к резкому падению вклада продуктов крекинга и увеличению продуктов изомеризации состава C<sub>16</sub>. Данный эффект хорошо согласуется с данными, приведенными в литературе для экспериментов, проводимых в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Поскольку, согласно механизму реакции, повышение давления в системе способствует более быстрому гидрированию алкена до алкана, и реакция изомеризации является более быстрой, по сравнению с крекингом, повышение давления приводит к увеличению вклада гидроизомеризации по сравнению с гидрокрекингом. Высокая селективность по продуктам изо-C<sub>16</sub> приводит к резкому снижению вклада вторичных процессов, приводящих к дезактивации катализатора. В результате, повышение давления, также, способствует более стабильной работе катализатора во времени.

Таким образом, варьирование условий проведения реакции гидрокрекинга в сларри реакторе показало, что наиболее подходящими условиями проведения эксперимента являются давление 2 МПа и температура 240 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного фонда (грант 15-13-00104).*

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ПОДЛОЖКИ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА Pt-Sn/Beta**

Иванушкин<sup>1</sup> Г. Г., Смирнов<sup>1</sup> А. В., Пономарев<sup>2</sup> А.Б., Иванова<sup>1</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: jas.spou@gmail.com

Процесс каталитического дегидрирования пропана постоянно находится в центре внимания исследователей из-за увеличения спроса на пропилен, который является сырьем для производства полипропилена, акролеина, полиакрилонитрила, акриловой кислоты и др. В качестве активной фазы катализаторов чаще всего выступают оксид хрома или платина, нанесенная на оксид алюминия. Перспективными подложками для катализаторов дегидрирования пропана являются цеолитные системы, позволяющие создавать высокую дисперсность нанесенных активных компонентов и промоторов, что обеспечивает высокую активность катализаторов. Однако кислотные центры цеолитов в условиях реакции способствуют процессу ароматизации, поэтому контроль за кислотностью подложки имеет первостепенное значение для повышения селективности по целевому продукту – пропилену [1].

В настоящей работе исследованы катализаторы дегидрирования пропана, представляющие собой Pt (дегидрирующий компонент) и Sn (промотор), нанесенные на цеолит типа Beta ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ ). Платину и олово наносили последовательно методом пропитки по влагоемкости из этанольных растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{SnCl}_4$  соответственно, из расчета содержания в катализаторе по 0,5 масс. %.

Дегидрирование пропана проводили в проточном реакторе при температуре 550°C и объемной скорости подачи 3,5 ч<sup>-1</sup> с хроматографическим анализом продуктов реакции.

Катализатор Pt-Sn/Beta, полученный нанесением Pt и Sn на исходный цеолит, как и ожидалось, показал низкую селективность в образовании пропилена; основным направлением реакции была ароматизация (рис. 1а), при этом наблюдалась быстрая дезактивация образца (рис. 1б).

Для уменьшения кислотности подложки было проведено последовательное двукратное деалюминирование, которое, по данным термопрограммированной десорбции аммиака, привело к снижению количества кислотных центров с 745 до 50 мкмоль/г. Третий этап деалюминирования уже не давал изменения кислотности, т.е. часть атомов алюминия, отвечающих за создание кислотных центров, оказалась недоступной для извлечения из

## СД-К19

цеолитной структуры данным методом. Для подавления оставшихся кислотных центров был проведен ионный обмен на  $\text{Na}^+$  из раствора нитрата натрия, затем на такую подложку были нанесены Pt и Sn. В дегидрировании пропана образец Pt-Sn/(Na)Beta показал существенное увеличение селективности по пропилену (рис. 1а), однако в продуктах по-прежнему наблюдалось до 3,3 % ароматических соединений.

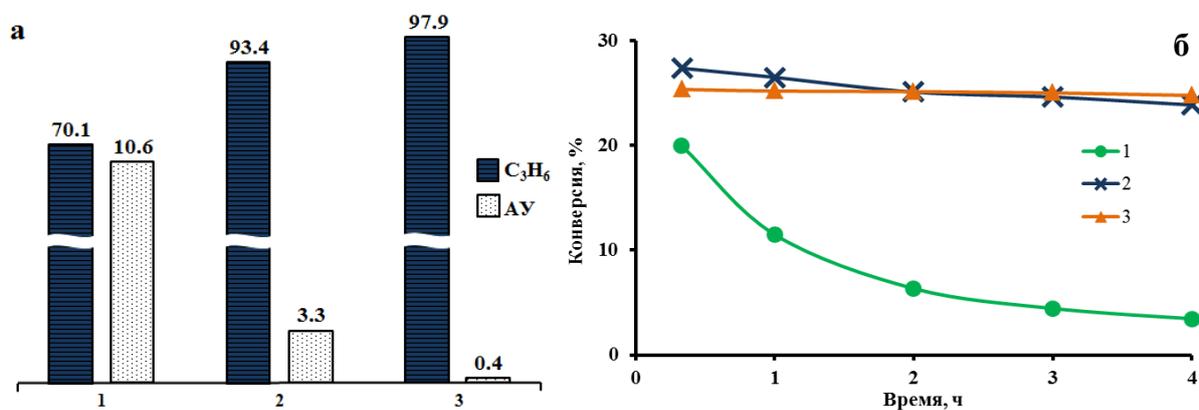


Рис. 1. Селективность катализаторов по пропилену и ароматическим углеводородам (а); дезактивационные кривые (б); где 1 – Pt-Sn/Beta, 2 – Pt-Sn/(Na)Beta, 3 – Pt-Sn/(Na,NaCl)Beta.

Дальнейшая модификация подложки заключалась в дополнительной пропитке деалюминированного и прошедшего ионный обмен образца 1М раствором NaCl. Эта обработка позволила на катализаторе Pt-Sn/(Na,NaCl)Beta увеличить селективность по пропилену до 98%, при этом возросла стабильность работы катализатора. Анализ количества коксовых отложений на образце после 4 часов работы показал наличие 0,8 % кокса, что в 2 раз меньше, чем на промышленном катализаторе Pt,Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).*

### Список литературы:

1. Zhang S. et al. Effect of K addition on catalytic performance of PtSn/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation //Catalysis letters. – 2010. – Т. 135. – №. 1-2. – С. 76-82.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ НА СИСТЕМЕ МЕДЬ-МОРДЕНИТ

Туркин А.А., Смирнов А.В., Попов А.Г., Иванова И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: aturkinx@gmail.com

Исследования в области прямого низкотемпературного превращения метана в ценные продукты, в частности, в метанол, в последнее время вызывают все больший научный интерес. Связан он, в первую очередь, с эффектом низкотемпературной активации метана на цеолитных системах, содержащих в ионообменных позициях железо, цинк или медь. В качестве матрицы, стабилизирующей центры парциального окисления метана, использовались цеолиты типа MFI, MOR, FER, BEA и ряд других цеолитных и цеолитоподобных материалов.

Процесс конверсии метана в метанол осуществляется, как правило, в несколько стадий. Сначала металл-содержащий цеолит подвергается окислению при температурах 450-500°C, затем при 100-200°C проводится обработка образца метаном, после чего продукты окисления удаляются с поверхности образца при контакте с водой. Далее цикл может многократно повторяться.

Следует отметить, что, несмотря на достаточно большое количество научных работ в этой области, до настоящего времени нет точного понимания процессов, происходящих на каждой стадии. Так, достоверно не определено, какими характеристиками должны обладать оксо-центры, способные к активации и парциальному окислению метана, а также каков механизм образования целевых и побочных продуктов.

В настоящей работе изучалась низкотемпературная конверсия метана в метанол на образце Cu-MOR. Данная система, согласно литературным данным, является одной из наиболее активных в превращении метана в метанол. Образец был приготовлен методом трехкратного ионного обмена цеолита с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$  с использованием раствора нитрата меди. Процесс конверсии метана проводили в проточном кварцевом трубчатом реакторе, анализ продуктов осуществляли с использованием масс-спектрометрии.

Окислительная обработка образца Cu-MOR (250 мг) проходила в токе воздуха при 500°C, затем образец охлаждался в токе гелия. Взаимодействие с метаном проводили в потоке при подъеме температуры от комнатной до 200°C со скоростью 5°C/мин и выдерживании при этой температуре в течение 30 мин.

## СД-К20

Удаление продуктов реакции с поверхности образца осуществляли при температуре 200°C парами воды в потоке гелия либо непосредственно в потоке метана. Выделение метанола определяли по изменению ионного тока для иона  $m/z=31$ . Помимо метанола, в потоке на выходе из реактора были обнаружены моно- и диоксид углерода ( $m/z=28$  и 44, соответственно), при этом основным побочным продуктом был СО. В случае десорбции метанола в потоке гелия, содержащего пары воды, количество выделившегося метанола отнесенное к количеству меди в образце составило 0,028 мкмоль/моль. При проведении эксперимента в потоке метана этот показатель увеличился более чем на 20%. Согласно литературным данным, вода, необходимая для гидролиза метокси-групп и выделения метанола, может служить мягким окислителем, регенерируя медные оксо-центры, участвующие в парциальном окислении метана. Таким образом, в последнем случае удастся вовлечь в процесс парциального окисления дополнительное количество молекул метана.

Для более детального понимания процессов, происходящих на поверхности образца Cu-MOR при взаимодействии с метаном и удалении продуктов реакции, был использован метод ИК-спектроскопии. Эксперименты проводились как при адсорбции на образце Cu-MOR метана, так и метанола. В ИК-спектрах обнаружены полосы, соответствующие адсорбированному метанолу и СО, а также метокси- и формиатным группам. Установлено, что формиаты могут легко образовываться из метанола уже при комнатной температуре. По динамике изменения интенсивности полос при различных температурах можно предположить, что именно формиатные структуры служат источником побочных продуктов – моно- и диоксида углерода, что ранее наблюдалось в экспериментах в потоке.

При изучении окислительно-восстановительных свойств Cu-MOR методом термопрограммируемого восстановления водородом было обнаружено, что поглощение  $H_2$  начинается уже при комнатной температуре. Кривая ТПВ существенно отличается от профиля восстановления неактивных в парциальном окислении метана оксида меди (II) и Cu-Y, где поглощение водорода происходит выше 200°C. Можно предположить, что легкость восстановления связанных с медью оксо-центров должна коррелировать с их способностью к активации метана.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).*

## ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CsNaFAU(Y) С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕЗИЯ

Пономарева<sup>1,2</sup> О.А., Шапошник<sup>1</sup> П.А., Касьянов<sup>1</sup> И.А., Добрякова<sup>1</sup> И.В., Коннов<sup>2</sup> С.В.,  
Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup>ИНХС РАН, Москва

E-mail: oaronomareva@phys.chem.msu.ru

Содержание и локализация ионообменных катионов в основных цеолитах определяют адсорбционные и каталитические свойства образцов, поэтому получение фожазитов с высокой степенью обмена является важной задачей.

При ионном обмене в водном растворе в FAU(Y) только 68% катионов натрия могут быть заменены на катионы цезия [1]. Достижение больших степеней обмена требует специальных трудоемких методик с использованием вакуумного оборудования, которые могут быть применены только в лабораторных условиях для изготовления небольших партий образцов [2, 3].

В данной работе предложена методика ионного обмена катионов натрия на катионы цезия при повышенных температурах, позволяющая получать образцы CsNaY со степенью обмена до 85%, исследовано влияние кратности ионных обменов на содержание и локализацию катионов цезия в структуре фожазита при последовательном замещении катионов натрия на цезий в ходе ионного обмена, а также на физико-химические и каталитические свойства полученных образцов.

Образцы Cs-содержащих FAU(Y) получали одно-, двух – и трехкратным ионным обменом с CsCl в автоклаве при температуре 200 °С (CsNaY/1, CsNaY/2, CsNaY/3). Полученные образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновского флуоресцентного анализа, <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na и <sup>133</sup>Cs ЯМР ВМУ. Каталитические свойства CsNaY, модифицированных CsOH пропиткой по влагоемкости в количестве 10 мас% в расчете на Cs<sub>2</sub>O, исследовали в реакции алкилирования анилина метанолом, являющейся индикатором на основные и кислотные центры, поскольку на основных центрах протекает алкилирование по атому азота, а на кислотных - по атому углерода бензольного кольца. Алкилирование анилина метанолом проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 400 °С, массовой скорости подачи сырья 1,8 г/г·ч, мольном отношении анилин:метанол:N<sub>2</sub> = 1:5:3.

По данным физико-химических исследований одно-, двух – и трехкратным ионным обменом были получены CsNaY образцы со степенью обмена катионов натрия на катионы

## СД-К21

цезия 66, 78 и 85 %. По данным РФА и  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ увеличение кратности ионного обмена не приводило к изменения фазового состава образцов, при этом кристалличность образцов незначительно снижалась. Обмен катионов натрия на катионы цезия сопровождается уменьшением объема пор. Так объем пор NaY после первого ионного обмена уменьшился на 31%, после второго – на 39%, после третьего – на 42%, что вероятно связано с тем, что размер катионов цезия значительно больше катионов натрия. По данным  $^{23}\text{Na}$  и  $^{133}\text{Cs}$  ЯМР ВМУ все катионы натрия в образцах, полученных ионным обменом, замещены катионами цезия, за исключением натрия, расположенного в гексагональных призмах.

Алкилирование анилина метанолом исследовали на образцах NaY/CsOH, CsNaY/1/CsOH, CsNaY/2/CsOH, CsNaY/3/CsOH. На NaY/CsOH основным продуктом реакции является п-МА, селективность его образования 47,6 мольн%, который образуется на слабых Льюисовских кислотных центрах, обусловленных наличием в структуре фожазита катиона натрия. Увеличение степени обмена приводит к росту количества и силы основных центров, при этом выход продуктов N-алкилирования проходит через максимум, который составляет 81% на CsNaY/1/CsOH со степенью обмена 66%. Наличие максимума выхода продуктов N-алкилирования при увеличении степени ионного обмена может быть связано с уменьшением объема пор при введении в фожазит крупных катионов цезия, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота, что приводит к снижению доступности активных центров в образцах с большим содержанием цезия.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

### Список литературы.

1. Sherry H.S. // J.Phys.Chem. 1966. V.70. P.1158.
2. Norby P., Poshni P.A., Gualtieri A.F. et al. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 839.
3. Concepcion-Heydorn P., Jia C., Herein D. et al. // J. Molec. Catal. A. 2001. V. 162. P.227.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ ТИТАНА НА ИЗОМЕРИЗУЮЩЮЮ  
АКТИВНОСТЬ Ni- КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТАГАНСКОГО  
МОНТМОРРИЛОНИТА**

Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Жумадуллаев Д.А

*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского. Алматы*

E-mail: n\_korn77@mail.ru

Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин - природных алюмосиликатов. Это слоистый минерал с расширяющейся решеткой, его структурные, текстурные, кислотные и ионообменные характеристики можно варьировать различными способами в широком диапазоне [1]. Благодаря своим уникальным свойствам монтмориллонит (ММ) был выбран в качестве носителя Ni-катализаторов в процессе изомеризации n-алканов. Цель настоящей работы - изучение текстурных, кислотных и каталитических свойств Ni-катализаторов, нанесенных на активированный ММ, модифицированный TiO<sub>2</sub> и синтетическим морденитом (НМ), в реакции изомеризации n-гексана.

Была изучена каталитическая активность и определены физико-химические характеристики следующих образцов: 1) 5%/Ni/TiNaНММ, где TiNaНММ пилларированный титаном ММ, 2) 5%/Ni/NaНММ+TiO<sub>2</sub>, где титан вводился путем добавления TiO<sub>2</sub>; 3) 5%/Ni/NaНММ+TiO<sub>2</sub>+НМ- состав идентичный предыдущему с добавлением 15% НМ. Все катализаторы были исследованы методами БЭТ, РФА, и ТПД NH<sub>3</sub> до работы и после работы в реакции изомеризации n-гексана в течение 6 часов.

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота ( $S_{уд.}$ ,  $V_{адс.}$ , R) было показано, что на 5%/Ni/TiNaНММ удельная поверхность и эффективный объем пор растут при пилларировании титаном. Максимальная  $S_{уд.}$  наблюдается на образце с НМ, которая составляет 156,2 м<sup>2</sup>/г. После работы в течение 6 часов удельная поверхность всех образцов незначительно снижается.

На катализаторе 5%/NiNaНММ+TiO<sub>2</sub> распределение между микро- и мезопорами практически равное 51,5 и 48,5%. На двух других образцах наблюдаются преимущественно мезопоры - 64,8 и 67,7%. После работы катализатора в течение 6 часов на всех образцах фиксируется увеличение количества микропор и уменьшение количества мезопор.

По данным ТПД NH<sub>3</sub> показано, что при введении Н-морденита наблюдается максимальное количество кислотных центров, равное 219,7 мкмоль NH<sub>3</sub>/г. Основная часть кислотных центров распределена, на всех изученных образцах между слабыми и средними. Количество сильных к.ц. колеблется от 11 до 15%.

## СД-К22

По результатам РФА в зависимости от состава образца идентифицированы монтмориллонит;  $TiO_2$  –анатаз и морденит. Раздвижение слоев ММ сохраняется независимо от того, каким методом вводился титан в монтмориллонит. После тестирования образцов интенсивность рефлексов остается без существенных изменений.

Из данных элементного анализа следует, что кислотная активация NaMM приводит к полному удалению натрия из ММ.

Исследование образцов в реакции изомеризации н-гексана показало, что конверсия н-гексана на  $Ni/NaHMM+TiO_2+HM$  с повышением температуры от 250 до 350<sup>0</sup>С растет от 32 до 36,2%, селективность по  $C_6$ - изомерам от 65 до 70%, выход 2,2-диметилбутана от 13 до 16% при селективности по  $C_{4+}$  - изомерам 95 и 93,6%, соответственно. Наиболее высокие значения конверсии на всех образцах наблюдаются при температуре 350<sup>0</sup>С. В изомеризате обнаружены как моно, так и дизамещенные  $C_6$ -изомеры и незначительные количества газов  $C_1$ - $C_3$ . Показано, что введение  $TiO_2$  в катализаторы не приводит к снижению изомеризирующей способности образцов по сравнению с пилларированными.

В ходе исследований выявлены корреляции между удельной поверхностью, количеством мезопор, силой кислотных центров и изомеризирующей активностью никелевых бесцеолитных и цеолитсодержащих катализаторов.

### Список литературы.

1. В.П. Финевич, Н.А. Аллерт, Т.Р. Карпова. В.К. Дуплякин. Композитные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. Рос. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. LI, № 4, С. 69-74.

**РЕАКЦИИ АДАМАНТИЛ- И ДИАМАНТИЛБРОМИДОВ С  
ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

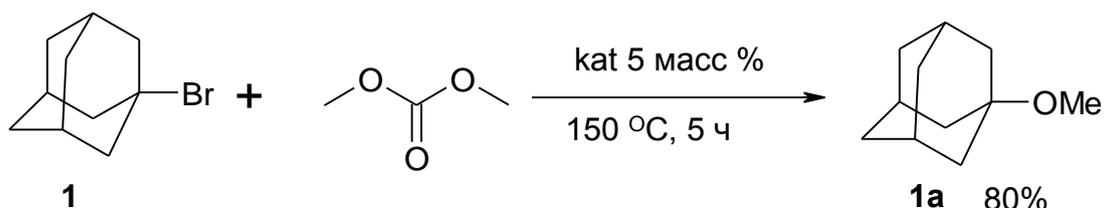
E-mail: inklab4@gmail.com

Характерные особенности адамантилалкиловых эфиров – их высокая термостабильность, устойчивость к действию света и к гидролизу, а также антимикробные свойства. Простые эфиры адамантана и диамантана зарекомендовали себя как эффективные добавки, повышающие окислительную стабильность смазочных масел, гидравлических и трансмиссионных жидкостей при одновременном улучшении их реологических характеристик.

Известные методы синтеза адамантилалкиловых эфиров сложны, что ограничивает возможность их практического применения. Один из первых методов синтеза адамантилалкиловых эфиров основан на фотолизе смеси 1-хлор- и 1-бромадантанов со спиртами – метанолом, этанолом и 2-пропанолом при комнатной температуре в течение 24 ч.[1]. Выходы эфиров высокие- 83-95%. В работе [2] адамантилалкиловые эфиры получают по реакции 1-хлорадантанана со спиртами в присутствии стехиометрического количества перхлората серебра. Из-за дороговизны  $\text{AgClO}_4$  этот метод имеет лишь препаративное значение.

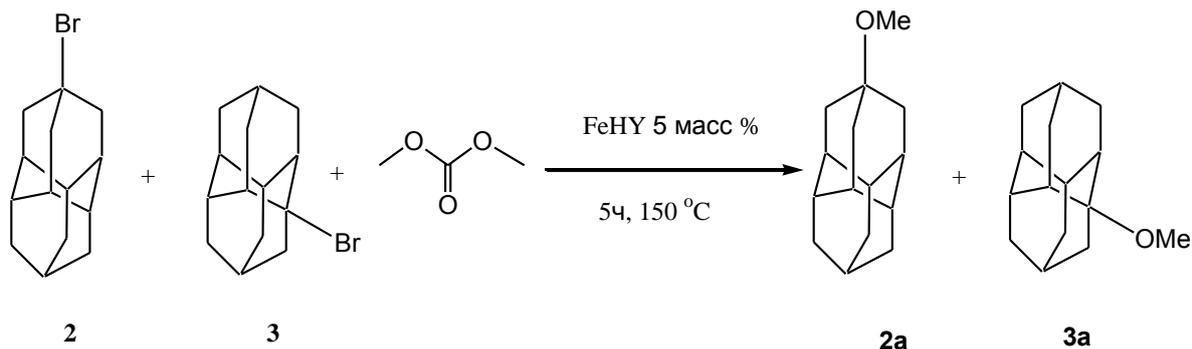
Мы разработали новый метод синтеза 1-адамантилметилового (**1a**), 1- и 4-диамантилметилового эфиров (**2a**, **3a**) реакцией 1-бромдиамантана (**1**), 1- и 4-бромдиамантанов (**2,3**) с реагентом «зеленой химии» – диметилкарбонатом (ДМК) в присутствии микро-, макро- и мезопористых цеолитов без связующих веществ, промотированных соединениями железа( $\text{FeHYmmm}$ ) и никеля( $\text{NiHYmmm}$ ). Указанные катализаторы приготовлены методом пропитки цеолита  $\text{HYmmm}$ .

На примере взаимодействия 1-бромадантанана(**1**) с ДМК определены оптимальные условия реакции: 150°C, 5 ч. Диметилкарбонат использовали в избытке  $[(1)]:[\text{ДМК}]=1: 5\div 50$ , т.к. он играет роль реагента и растворителя. Выход 1-адамантилметилового эфира (**1a**) достигает 80%.



kat = NiHY, FeHY

В аналогичную реакцию в выбранных условиях вступают 1-(**2**) и 4-бром диамантаны (**3**), которые превращаются в диамантилметилловые эфиры (**2a**, **3a**) с выходом 75 %.



[**2,3**]:[ДМК]: [FeHY] = 1 : 20-50 : 0,05

Строение эфиров ((**1-3**)**a**) установлено на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопий, хроматомасс-спектрометрии и сравнением с известными образцами.

Применение цеолитных катализаторов для метилирования 1-бромадамантиана(**1**) и 1- и 4-бромдиамантианов(**2,3**) с помощью диметилкарбоната имеет ряд существенных преимуществ: легкость отделения катализатора, доступность. Кроме того, они не теряют своей каталитической активности при 4-х кратном использовании.

Список литературы.

1. Kropp P.J., Porindexter G. T., Pienta N. J., Hamilton D.C.// J. Am. Chem. Soc. 1976. V 98. P.8135
2. Kevill D.N ., Kolwyck K.C., Wette F.L.// J. Am. Chem. Soc. 1970. V 92. P. 7300.

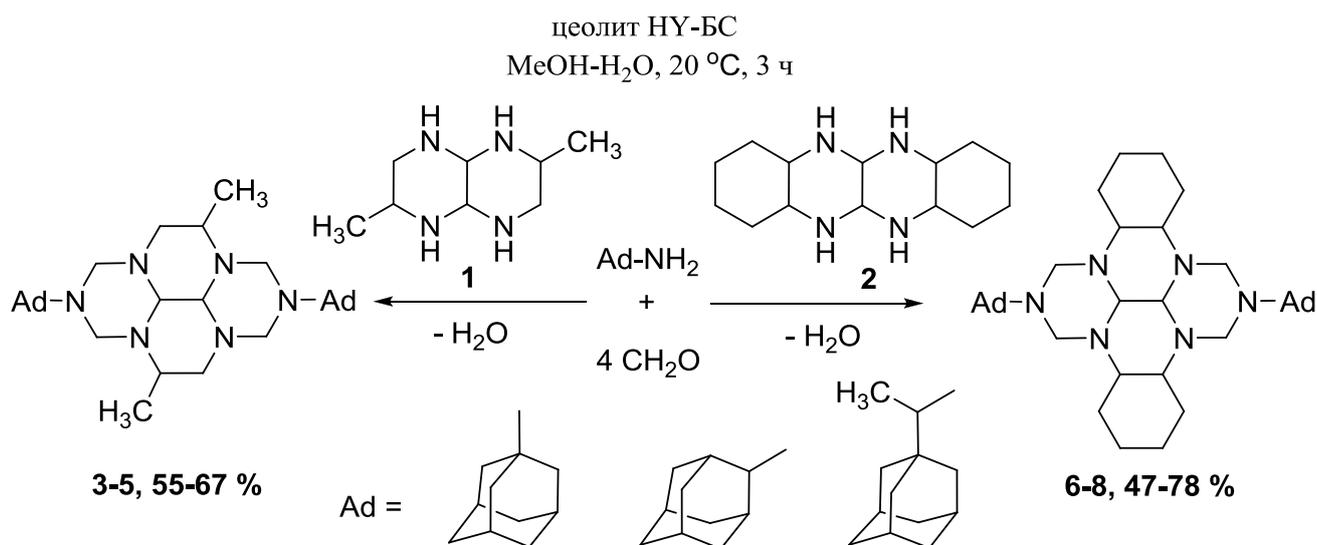
**СИНТЕЗ БИС-АДАМАНТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАЗАПОЛИЦИКЛОВ  
С УЧАСТИЕМ ЦЕОЛИТА НУ-БС В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА**

Кирсанов В.Ю., Яныбин В.М., Рахимова Е.Б., Ибрагимов А.Г.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

E-mail: rakhimovaelena@mail.ru

Широкий спектр биологического действия адамантилзамещенных гетероциклических систем привлекает внимание исследователей к разработке эффективных методов синтеза новых каркасных соединений, которые представляют интерес в качестве перспективных прекурсоров для разработки современных лекарственных препаратов. В продолжение проводимых исследований в области каталитического синтеза аннелированных полиазаполициклов [1-3], мы изучили возможность одnoreакторного конструирования ранее неописанных бис-адамантилзамещенных 4,9-диметил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексазапергидропиренов и 2,3а,7b,9,10а,14b-гексазапергидрибензотетраценов. Установили, что катализируемая цеолитом НУ-БС [4] одnoreакторная мультикомпонентная конденсация адамантиламинов (1-адамантиламин, 2-адамантиламин, 1-(1-адамантил)этиламин) с формальдегидом и 2,6-диметил-1,4,5,8-тетраазадекалином **1** (или пергидротетраазатетраценом **2**) в оптимальных условиях реакции (MeOH-H<sub>2</sub>O 20 °С, 3 ч) проходит с селективным образованием бис-адамантилзамещенных 4,9-диметил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексазапергидропиренов (**3-5**) с выходами 55-67% и 2,3а,7b,9,10а,14b-гексазапергидрибензотетраценов (**6-8**) с выходами 47-78%, соответственно.



Отнесение сигналов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C для бис-адамантилзамещенных 4,9-диметил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексазапергидропиренов (**3-5**) и 2,3а,7b,9,10а,14b-гексазапергидрибензотетраценов (**6-8**) проведено на основании двумерных гомо- (COSY,

## СД-К24

NOESY) и гетероядерных (HSQC, HMBC) экспериментов ЯМР. Предложенные структуры подтверждаются регистрацией молекулярных пиков в масс-спектрах MALDI TOF/TOF с матрично индуцированной лазерной десорбцией положительных ионов.

Можно предположить, что продуктом конденсации адамантиламинов с формальдегидом являются имины, образующиеся *in situ* в условиях реакции. Возможный маршрут реакции циклоконденсации с участием 2,6-диметил-тетраазадекалина **1** (или пергидротетраазатетрацена **2**) включает координацию атома азота ими́на с каталитически активным центром, расположенным во внутренних полостях цеолита HY-BC, нуклеофильное присоединение вторичного атома азота 2,6-диметил-тетраазадекалина (или пергидротетраазатетрацена) к образующемуся карбокатиону и последующую гетероциклизацию, приводящую к *бис*-адамантилзамещенным полиазаполициклам **3–8**.

*Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (ИНК РАН) по теме «Металлокомплексный катализ в синтезе гетеро- и металлогетероциклов» № Гос. регистрации АААА-А17-117012610060-7 (2017–2019), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-00528 мол\_а). Структурные исследования соединений **3–8** проведены в Центре коллективного пользования "Агидель" при ИНК РАН.*

*Авторы выражают огромную благодарность заведующему лабораторией приготовления катализаторов ИНК РАН д.х.н., профессору Кутепову Б.И. за предоставленный цеолит HY-BC.*

### Список литературы.

1. Rakhimova E.B., Ismagilov R.A., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Tetrahedron Lett. 2014, 55, 46, 6367.
2. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Zainullin R.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Hindawi J Chem. 2016, Article ID 8406172.
3. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kutepov B.I., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Tetrahedron. 2017, 73, 49, 6880.
4. Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Хазипова А.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л. Журнал прикладной химии, 2015, 88, 1, 70.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДАЧИ ВСГ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ АРОМАТИЗАЦИИ СЫРЬЯ РИФОРМИНГА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Муниров Т. А., Амангельдиев Д.М., Мунирова А. А.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

E-mail: daua95@mail.ru

В сравнении с США и Западной Европой мощность каталитического риформинга в России высока: доля риформатов в суммарном фонде бензиновых компонентов составляет около 50 об. %, при этом доля бензинов каталитического крекинга, изомеризации, алкилата и оксигенатов мала: 20; 1,5; 0,3; 0,2 % соответственно.

Традиционно процесс риформинга реализуется на бифункциональных катализаторах, представляющих собой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диспергированной по всему объему платиной с промоторами. Однако дороговизна платины, неустойчивость к воздействию каталитических ядов и необходимость проведения процесса под давлением водорода, что создает дополнительные затраты, способствуют поиску альтернативы существующим промышленным катализаторам каталитического риформинга.

На современных установках каталитического риформинга процесс осуществляется в каскаде из 3-4 реакторов, причем в первом реакторе преимущественно протекают реакции дегидрирования нафтенов, но предварительная подача ВСГ ограничивает выход высокооктановых аренов равновесием. Поэтому исследование процесса каталитического риформинга без применения водорода и подбор оптимальных условий для проведения данного процесса имеет важное практическое значение.

Нами была исследована возможность применения цеолитного катализатора в процессе предварительной безводородной ароматизации сырья риформинга. Для оценки влияния на ход протекания процесса наличия в системе избыточного водорода проведена ароматизация сырья риформинга при пониженном давлении ВСГ чем в классическом риформинге. Исследования проводились на пилотной установке, в реакторе объемом 10 см<sup>3</sup>, объем катализатора 10 см<sup>3</sup>. В качестве сырья был использован прямогонный гидроочищенный бензин. Температура процесса варьировалась от 300 до 400 °С, давление - 5 атм, объемная скорость сырья – 1 ч<sup>-1</sup>. Состав сырья, % об.: н-алканы – 25,0; изоалканы – 31,3; циклоалканы – 34,1; арены – 9,6.

Углеводородный состав продуктов, полученных при проведении процесса ароматизации сырья риформинга с предварительной подачей водородсодержащего газа и без приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Углеводородный состав продуктов, полученных при проведении ароматизации сырья риформинга в безводородной среде и с предварительной подачей ВСГ

Температура процесса, °С	Состав продуктов, полученных при проведении безводородного риформинга, % об.				
	н-алканы	изоалканы	нафтены	арены	олефины
300	23,0	30,4	34,6	10,7	0,7
350	13,6	31,5	33,5	18,0	1,0
400	21,7	31,0	32,8	12,7	0,8
Температура процесса, °С	Состав продуктов, полученных при проведении риформинга в избыточной среде водорода, % об.				
	н-алканы	изоалканы	нафтены	арены	олефины
300	19,1	33,3	32,0	12,1	2,7
350	23,3	33,3	29,6	12,1	0,8
400	13,1	37,5	30,6	16,2	1,7

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования цеолитного катализатора в процессе каталитического риформинга на стадии предварительной ароматизации сырья. Как можно заметить в таблице 1, наибольшее увеличение содержания ароматических углеводородов составило в продуктах, полученных при проведении безводородной ароматизации сырья риформинга при температуре 350 °С. При ароматизации сырья в избытке водорода наиболее оптимальные результаты были получены при температуре 400 °С (прирост аренов составил 6,6 %). На основе полученных результатов эксперимента можно заметить, что содержание нафтенов в сырье и продуктах практически не различаются, тогда как содержание алканов резко снижается (снижение алканов в продуктах по сравнению с сырьем составило 11,4 и 11,9 % об. в случаях наибольшего прироста аренов в продуктах соответственно). Это позволяет сделать вывод о том, что ароматизация гидроочищенного прямогонного бензина на исследуемом цеолитном катализаторе происходит за счет дегидроциклизации н-алканов. Полученные результаты демонстрируют протекание реакций ароматизации сырья как с предварительной подачей ВСГ, так и без, что свидетельствует о многофункциональности катализатора.

**ОСОБЕННОСТИ КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПОЛИСТИРОЛА В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ НА РАЗЛИЧНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Дементьев К.И., Бабкин Ю.А., Паланкоев Т.А., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва.*

E-mail: iurii.msk@ips.ac.ru

Интенсивно развивается область по деполимеризации отходов полимеров в средах с использованием цеолитных катализаторов [1]. Применение цеолитов позволяет увеличить эффективность процесса с помощью повышения конверсии и селективности полимера, уменьшения коксования и интенсификации реакций переноса водорода [2]. Поэтому нахождение катализатора с подходящими параметрами является актуальной задачей.

В работе было проведено изучение влияния соотношения катализатор/полимер для выяснения предела работы катализатора. Для этого проводили последовательную подачу импульсов раствора полистирола в ТГ в реактор на цеолитные катализаторы крекинга FAU (цеолит Y), MFI (цеолит ZSM-5) и BEA (цеолит Beta) без их промежуточной регенерации. С увеличением номера импульса (уменьшением соотношения сырье/катализатор), пропущенного через катализатор, крекирующая и изомеризирующая активность кислотных центров цеолита снижалась практически до нуля.

Данные ИК-спектроскопии дезактивированных катализаторов коррелируют с результатами каталитических экспериментов. Во всех случаях на катализаторах найдены углеродистые отложения, содержащие ароматические кольца. Вместе с тем, соотношение алифатический углерод/ароматический углерод для всех катализаторов различно. Кокс на цеолите FAU содержит метиленовые группы, на MFI наблюдаются полизамещенные ароматические структуры, что в целом соответствует наблюдаемым продуктам деполимеризации. Углеродистые отложения на цеолите BEA метильных и метиленовых групп практически не содержат. По всей видимости, цеолиты дезактивируются за счет необратимой сорбции продуктов; на цеолите BEA также интенсивно протекают реакции dealкилирования и трансалкилирования.

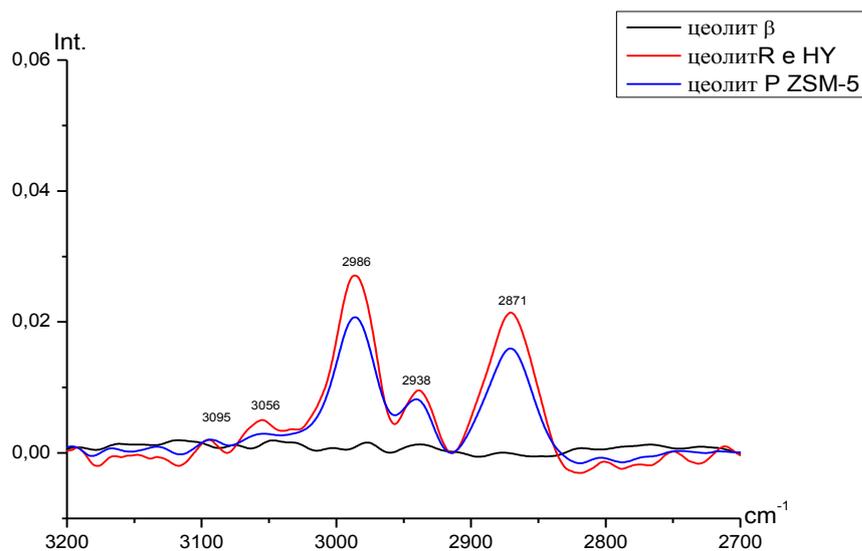


Рисунок 1 - Спектры поверхности цеолитов (после эксперимента) в области поглощения связей С-Н.

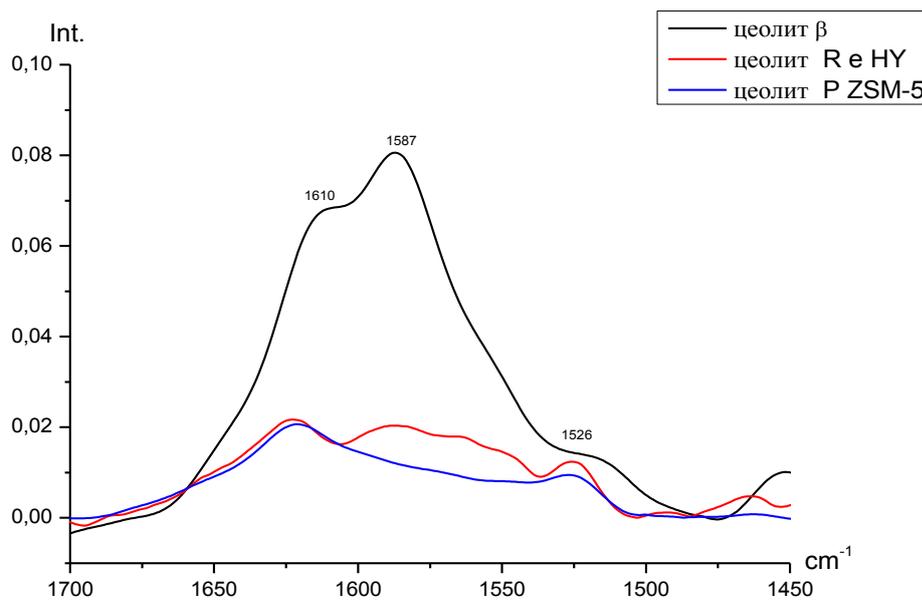


Рисунок 2 - Спектры поверхности цеолитов (после эксперимента) в области поглощения скелетных колебаний ароматических колец.

Список литературы.

1. Пахманова О.А., Антонов С.В., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Нефтехимия, Т. 52, № 6, С. 432-441 (2012).
2. K. Lee, S. Lee, Y. Jun, M. Choi, Journal of Catalysis, 347, 222-230 (2017).

## СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НОРБОРНЕНА И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Байбуртли А.В., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа

E-mail: alsu.vaidovna@mail.ru

Разработка новых эффективных экологически безопасных путей синтеза практически важных простых и сложных эфиров является важной и актуальной. Эти соединения находят широкое применение в парфюмерии, в медицине, в пищевой промышленности, при получении типографических красок и др. [1, 2].

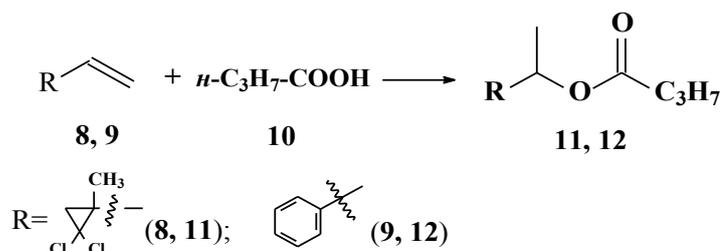
Известные на сегодняшний день методы синтеза простых эфиров норборнена и сложных эфиров масляной кислоты [3, 4] характеризуются низкой конверсией реагентов и неселективностью продуктов, включают использование дорогих растворителей, а также сопровождаются образованием побочных продуктов и сточных вод.

В этой связи нами разработаны экологически безопасные способы получения указанных простых и сложных эфиров в присутствии гетерогенного катализатора, в частности, цеолитного катализатора типа Y CBV-720.



Установлено, что присоединение к норборнену **1** спиртов **2-4** в присутствии цеолита CBV-720 в жидкой фазе при температуре 60-80°C приводит к образованию простых эфиров с высокой селективностью до 80 % (с полной конверсией олефина **1**).

Стирол **9** и 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропан **8** при 90°C за 4 часа (с полной конверсией олефинов **8, 9**) образуют соответствующие сложные эфиры **11, 12** в присутствии цеолита CBV-720.



Структура полученных соединений доказана методами ЯМР  $\text{H}^1$  и  $\text{C}^{13}$  спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Список литературы

1. Хейфиц, Л.А. Душистые вещества и другие продукты парфюмерии /Л.А. Хейфиц, В.М. Дашунин // Химия. 1994. С. 73.
2. Мамедов, М.К. Синтез и превращения норборниловых эфиров акриловой кислоты / М.К. Мамедов, Е.К. Набиева, Э.Н. Джафаров //Журнал органической химии. 2001. Т. 37. Вып. 12. С.1781.
3. H. Qian. Platinum-Catalyzed Intramolecular Hydroalkoxylation of  $\gamma$ - and  $\delta$ -Hydroxy Olefins to Form Cyclic Ethers / H. Qian, X. Han, R.A. Widenhoefer // J. Am. Chem. Soc. – 2004. - № 126. – P. 9536.
4. V.H. Grant and B. Liu, Tetrahedron Lett. – 2005. – 46. – P. 1237.

## КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ MFI

Локтев А.С., Мухин И.Е., Караваяев А.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И.

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

E-mail: imuhin@mail.ru, genchem@gubkin.ru

Синтез-газ (СГ) - важный полупродукт ряда процессов нефтехимии, в настоящее время производимый преимущественно с использованием высокозатратного эндотермического процесса парового риформинга метана. Получаемый СГ с соотношением  $H_2/CO > 3$ , требует дальнейшей переработки для использования в синтезах метанола и Фишера-Тропша, в процессах оксосинтеза. СГ приемлемого для указанных процессов состава  $H_2/CO = 2$  или меньше, удастся получить, используя реакции кислородной конверсии метана (ККМ) или углекислотной конверсии метана (УКМ). Широко известные Ni катализаторы ККМ и УКМ склонны к дезактивации из-за зауглероживания или образования неактивных соединений никеля с носителями. Нами разработаны активные и селективные катализаторы ККМ и УКМ на основе Ni, Co, и Ni+Co, нанесенных на цеолит MFI, полученный гидротермально-микроволновым методом, или промышленно производимый цеолит MFI. Суммарное содержание металлов в катализаторах (2% масс.) существенно ниже, чем у описанных в литературе аналогичных катализаторов ККМ и УКМ, не содержащих металлов платиновой группы. Установлено, что Ni и Ni+Co катализаторы, нанесенные на цеолит MFI, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, показывают близкий к 100% выход синтез-газа в процессе ККМ, а те же металлы, нанесенные на каждый из использованных цеолитов, эффективны и в УКМ. Совместное присутствие Ni и Co в катализаторе на основе цеолита, синтезированного гидротермально-микроволновым методом, обеспечивает получение контакта, устойчивого к зауглероживанию в процессе УКМ, тогда как Ni катализатор образует значительное количество углеродных отложений. Полученные результаты могут быть использованы для практической реализации процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01007П), Президиума РАН и Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания «Ведущие исследователи на постоянной основе», проект 4.6718.2017/6.7 (анкета № 1422).*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ОЛЕФИНОВ

Афокин М.И., Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: m\_afokin@ips.ac.ru

Катализаторы синтеза олефинов из диметилового эфира (ДМЭ) представляют собой каталитические системы, основой которых служит цеолит ZSM-5. Особенностью использования такого типа цеолита является его быстрая дезактивация в результате закупорки поверхности углеродистыми отложениями, образованными в ходе протекания процесса. Ранее исследователями была установлена корреляция между временем работы катализатора и кислотностью применяемого цеолита. Так, для достижения высокого времени пробега между регенерациями необходимо использовать цеолитные системы с низкой кислотностью и высоким модулем. Добиться снижения кислотности низкомодульных промышленных цеолитов возможно химическими (обработка кислотами или щелочами) или физическими методами, наиболее простым из которых является гидротермальная обработка. Поэтому актуальной задачей является определение оптимальных условий гидротермальной обработки низкомодульных каталитических систем с точки зрения их стабильности и активности в процессе синтеза олефинов из ДМЭ.

В ИНХС РАН были проведены исследования по определению оптимальных условий предварительной гидротермальной обработки цеолитного катализатора синтеза олефинов Mg-HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с точки зрения активности и стабильности. Обработку катализатора осуществляли водяным паром при различных условиях: атмосферное давление, температура 400 и 500°C, длительность 6 и 12 ч. Тестирование полученных образцов проводили в процессе синтеза олефинов из ДМЭ в реакторе проточного типа при температуре 320°C в среде азота. На основе экспериментальных данных были построены зависимости конверсии ДМЭ от времени работы катализатора и определены оптимальные условия его обработки для сохранения высокой активности в течение длительного времени. Полученные результаты были сопоставлены с данными физико-химических исследований образцов: ЯМР, РФА, ТПД аммиака, ИК-спектроскопия диффузного отражения. Установлено, что активность и стабильность катализатора зависит не только от кислотности цеолита, но также от распределения активных центров.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.*

## ЦЕОЛИТЫ ZSM-5 В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Кипнис М. А., Белостоцкий И.А., Волнина Э. А., Маршев И.И.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kipnis@ips.ac.ru

На основе коммерческого метанольного катализатора Мегамакс 507 синтезирован ряд бифункциональных катализаторов синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа. В качестве дегидратирующего компонента использовали коммерческие цеолиты ZSM-5 в H-форме с силикатным модулем 23, 80, 307 (Zeolyst International), и активный гамма-оксид алюминия. Использованные цеолиты и оксид существенно различаются по кислотности, оцененной по термопрограммированной десорбции аммиака (рис. 1).

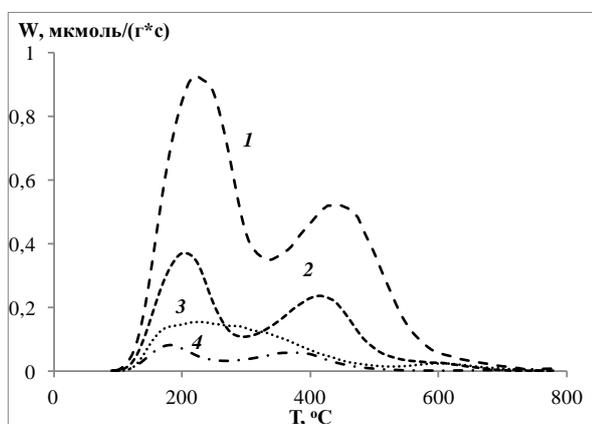


Рис. 1. Спектры ТПД аммиака для цеолитов (1, 2, 4) и оксида алюминия (3). 1 - CBV-2314, 2 - CBV-8014, 4 - CBV-30014G.

Образцы бифункциональных катализаторов готовили смешением порошков катализатора Мегамакс 507 и оксида алюминия или прокаленных цеолитов, согласно [1]. Активность катализаторов в прямом синтезе

ДМЭ изучена на микрокаталитической проточной установке при давлении 3 МПа, при нагрузках до  $30000 \text{ л} \cdot (\text{кг кат} \cdot \text{час})^{-1}$  по синтез-газу, состава, об. %: CO – □ 21, CO<sub>2</sub> – □ 6, H<sub>2</sub> – □ 67, N<sub>2</sub> – ост. Предварительно проводили активацию, нагревая образец в токе смеси 2-3 об. % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> до 200-220°C с контролем поглощения H<sub>2</sub>. Восстановленный образец нагревали далее до 260°C и на следующий день, заменяя восстановительную смесь на синтез-газ, проводили эксперименты по оценке активности. Влияние нагрузки на конверсию образующегося метанола в ДМЭ представлено на рис. 2.

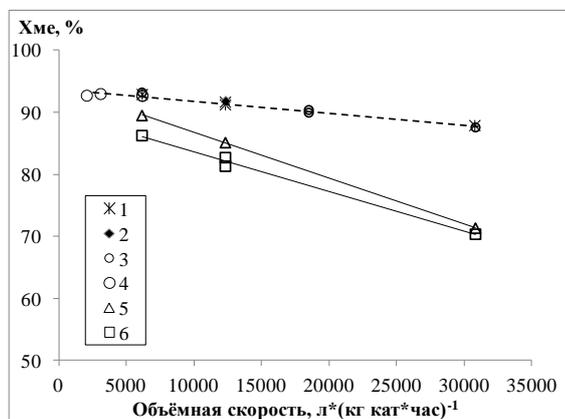


Рис. 2. Влияние объёмной скорости и типа дегидратирующего компонента на конверсию метанола в ДМЭ. Условия реакции: 260°C, 3 МПа. Дегидратирующий компонент: CBV-2314 (1, 2), CBV-8014 (3, 4), CBV-30014G (5), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6); величина навески 0,8 г (1, 3, 5, 6), 1,2 г (2), 2,4 г (4). Цифры в скобках отвечают нумерации на рисунке.

## СД-К30

Как видно из рис. 2, конверсия метанола в ДМЭ с ростом нагрузки падает, но темп падения различен для разных образцов. Так, в случае использования таких дегидратирующих компонентов, как СВV-2314 и СВV-8014, конверсия метанола высока и эти цеолиты ведут себя идентично: экспериментальные значения располагаются на одной прямой. При малых нагрузках (образец с СВV-8014, навеска 2,4 г) конверсия метанола составила  $\approx 93\%$ , то есть достигла практически равновесной величины. При росте нагрузки примерно на порядок конверсия в случае образцов с СВV-2314 и СВV-8014 снижается незначительно (до  $\approx 88\%$ ), что говорит о высокой активности использованных цеолитов. Оксид алюминия близок по активности к цеолиту СВV-30014G, хотя из данных по термодесорбции аммиака следует, что кислотность оксида алюминия почти вдвое выше. Снижение конверсии метанола при увеличении объёмной скорости связано, по нашему мнению, с соответствующим снижением парциального давления образующегося метанола. Содержание углеводородов максимально в случае образца с СВV-2314 при объёмной скорости 6150 л\*(кг кат\*час): 0,05 об. % этилена и 0,014 об. % пропилена. С ростом объёмной скорости содержание олефинов  $C_2$ - $C_3$  снижается. Для образца с СВV-8014 содержания  $C_2$ ,  $C_3$  примерно втрое ниже, а для образцов с СВV-30014G и оксидом алюминия этилен и пропилен не наблюдаются.

С учетом полученных результатов высокомодульный цеолит СВV-30014G представляется более перспективным объектом для введения в бифункциональный катализатор прямого синтеза ДМЭ, чем низкомолекулярные цеолиты.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046) на базе ИНХС РАН.*

### Список литературы.

1. Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. с. 8.

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ МАГНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ЕГО КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Обухова Т.К., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Бондаренко Г.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: obukhova@ips.ac.ru

Растущие с каждым годом крупномасштабные производства полиэтилена, полипропилена и других полиолефинов являются предпосылкой к поиску новых способов получения низших олефинов. В настоящее время большой интерес вызывает вариант получения олефинов  $C_2-C_4$  из синтез-газа через диметилвый эфир (ДМЭ) [1]. При создании катализаторов селективного превращения ДМЭ в низшие олефины традиционным является модифицирование их различными элементами, в результате которого меняется кислотность катализаторов и распределение продуктов превращения. Не менее важным фактором, определяющим селективность по низшим олефинам, его активность и стабильную работу является размер частиц цеолитов, а также равномерность распределения модификатора по поверхности.

Повышение дисперсности активного элемента, вводимого в состав цеолитного катализатора, является сейчас весьма актуальной задачей, поскольку модифицирование цеолитов различными металлами приводит, как правило, к возникновению неоднородностей химического и фазового составов, что отражается на свойствах катализаторов на их основе. Для получения многокомпонентных продуктов в однофазном состоянии используют разные методы химической гомогенизации в том числе ультразвуковую обработку (УЗО) при пропитке носителя солями активных элементов [2], что приводит к их высокодисперсному активному состоянию.

В ИНХС РАН разработан способ получения низших олефинов из ДМЭ в присутствии цеолитных катализаторов на основе ZSM-5, модифицированных различными активными элементами [3,4]. Ранее нами было установлено, что наибольшей эффективностью в процессах конверсии в низшие олефины обладают цеолитные катализаторы ZSM-5, модифицированные магнием.

В данной работе было изучено влияние УЗ обработки на различных стадиях модифицирования цеолита ZSM-5 соединениями магния, с целью создания наноразмерности цеолита и повышения дисперсности активного элемента.

## СД-КЗ1

Были протестированы каталитические системы на основе промышленного цеолита типа ZSM-5 с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37$ , модифицированные магнием и обработанных ультразвуком до, после и во время введения магния в состав катализатора.

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора проточного типа при температуре  $320^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении и скорости подачи сырья  $W_{\text{ДМЭ}}=1\text{ч}^{-1}$ . В качестве исходного сырья использовали смесь состава 10% об. ДМЭ и 90% об.  $\text{N}_2$ . Продукты реакции анализировали методом ГЖХ.

Каталитические свойства полученных образцов были сопоставлены с их кислотными характеристиками, которые исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака, а распределение кислотных центров изучали с использованием метода инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) в режиме *in situ*. Анализ полученных данных показал, что УЗО образца после введения Mg привела к повышению доли кислотных центров Бренстеда средней силы, при этом концентрация сильных Бренстедовских центров снизилась. Кроме того, было установлено, что с повышением доли средних кислотных центров увеличивается конверсия ДМЭ.

В ходе УЗО структура цеолитов сохраняется. Адсорбционный объем существенно не изменяется

### Список литературы.

1. С. Н. Хаджиев, Н. В. Колесниченко, Е. Н. Хиврич, Е. Е. Колесникова, Т. И. Батова Стабильность цеолитного катализатора La-Zr-HZSM-5 / $\text{Al}_2\text{O}_3$  конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2013. Том 53. №. 4. С. 225.
2. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. «Сонохимический синтез неорганических материалов», Успехи химии, 2007, 76 (2), 147-168
3. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В. Конверсия диметилового эфира в олефины C2-C4 на цеолитных катализаторах, «Нефтехимия», 2009, Т.49, №1, с.45-49
4. Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н. «Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия», Нефтехимия, 2011, Т.51, № 1, с.56-61

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ДЕОКСИГЕНАЦИИ НЕПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Никульшин<sup>1</sup> П.А., Красильникова<sup>1</sup> Л.А., Гуляева<sup>1</sup> Л.А., Шмелькова<sup>1</sup> О.И., Битиев<sup>1</sup> Г.В.,  
Ишутенко<sup>2</sup> Д.И.

<sup>1</sup>АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

E-mail: krasilnikoval@vniinp.ru

В настоящее время актуальной задачей является расширение сырьевой базы производства среднестиллятных топлив, отвечающих современным требованиям, за счет вовлечения в переработку возобновляемых источников растительного происхождения. Одним из перспективных возобновляемых сырьевых источников являются непищевые растительные масла, представляющие собой сложные эфиры глицерина и непредельных жирных кислот C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>.

Биотоплива, полученные из возобновляемого растительного сырья технологией переэтерификации триглицеридов жирных кислот спиртами, практически не содержат серы, азота, ароматических углеводородов, но присутствие в них кислородсодержащих и непредельных соединений неблагоприятно действует на устойчивость топлива к окислению, а наличие высокомолекулярных n-алканов отрицательно влияет на низкотемпературные характеристики базового топлива.

Для улучшения эксплуатационных свойств биотоплив применяется гидрокрекинг непищевых растительных масел с преобладанием реакции деоксигенации сложных эфиров жирных кислот с образованием длинноцепочечных нормальных парафинов с числом атомов углерода в цепи, равным кислотному остатку, входящего в состав исходного эфира, с последующей гидроизомеризацией. получаемых n-алканов [1,2].

В данной работе представлены результаты предварительных исследований процесса гидроизомеризации на модельном сырье с использованием цеолитсодержащих катализаторов. В качестве модельного сырья был выбран гексадекан, являющийся основным компонентом продуктов гидродеоксигенации непищевых растительных масел. В качестве цеолитных носителей были использованы кристаллические алюмосиликаты ZSM-23, морденит, Beta и силикоалюмофосфат SAPO-11, характеристика которых представлена ниже. С целью улучшения каталитической активности, снижения диффузионного торможения были использованы бикомпонентные смеси: (Beta+ZSM-23), (Beta +MOR), (Beta+SAPO-11).

Цеолит	Тип	Размерность структуры	Количество членов в кольцевом канале	Размеры входных окон, Å	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
Beta	BEA	3	12	6.6x6.7; 5.6x5.6	720
Морденит	MOR	1	12	7.0x6.5; 2.6x5.7	1150
ZSM-23	MTT	1	10	4.5x5.5	793
SAPO-11	AEL	1	10	4.0x6.5	500

Исследование влияния структурных характеристик цеолитов на каталитические свойства катализаторов, приготовленных на основе благородного металла (Pt), на активность и селективность превращения модельного высокомолекулярного парафина в среде водорода проводили на проточной установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур 260-380°C при давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, отношении водород/сырье 1000 ноб/об.

В результате проведенных экспериментальных исследований было показано, что наибольшую селективность по изогексадекану показал катализатор на основе бикомпонентной системы, включающей цеолиты с одномерной и трехмерной структурой каналов (Beta+SAPO-11) и обладающих наименьшей концентрацией кислотных центров. В случае использования систем, состоящих из смеси высококремнеземных цеолитов, отмечено протекание в большей степени реакции крекинга с образованием углеводородных газов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

*Данная работа была выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 14.574.21.0139 от 26.09.2017 г. о предоставлении субсидии, уникальный идентификатор RFMEF157417X0139).*

#### Список литературы:

1. Лопаткин, С.В. Гидроизомеризация н-гексадекана на бифункциональных катализаторах с цеолитами различной структуры / С.В. Лопаткин, К.Г. Ионе // Нефтехимия. – 2002. – Том 42, №3. – С.214-221.
2. Герасимов, Д.Н. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов. Механизм и катализаторы / Д.Н. Герасимов, В.В. Фадеев, А.Н. Логинова, С.В. Лысенко // Катализ в промышленности - 2015.- №1.- С.27-53.

**ПРИРОДА, СИЛА И КОНЦЕНТРАЦИЯ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ БРЕНСТЕДА В  
ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ВЕА**

Сушкевич<sup>1</sup> В.Л., Коц<sup>1</sup> П.А., Якимов<sup>1</sup> А.В., Колягин<sup>1</sup> Ю.Г., Иванова<sup>1</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва*

E-mail: pavelkots@gmail.com

Металлосиликаты со структурой цеолитов и катализаторы на их основе широко применяются в реакциях органического синтеза и переработки биомассы. В частности, оловосодержащий цеолит со структурным типом ВЕА (Sn-ВЕА) является перспективным катализатором процессов переработки биомасс в сырьё, производства биоразлагаемых полимеров и ряда процессов тонкого органическим синтезом. Активность Sn-ВЕА связывают с наличием тетраэдрически координированных атомов олова, изоморфно замещающих кремний в структуре цеолита. Центры, образованные этими атомами, проявляют Льюисовские кислотные свойства, в то время как гидрофобная система пор цеолита обеспечивает преимущественную адсорбцию субстратов, по сравнению с водой, которая часто применяется как растворитель в жидкофазных процессах [1]. Поэтому существующие исследования часто пренебрегают взаимодействием воды и катионов олова в структуре [2]. Последние результаты, напротив, указывают на сильную хемосорбцию воды в Sn-ВЕА.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось установление природы, оценка силы и концентрации протонных кислотных центров, возникающих в Sn-ВЕА вследствие взаимодействия с водой. Для исследований использовались методы ИК-спектроскопии в режиме пропускания и диффузного отражения, спектроскопия ЯМР твёрдого тела на ядрах <sup>1</sup>H, а также каталитические испытания в проточном реакторе. В качестве основных титрантов были использованы пиридин, аммиак, ацетонитрил и СО.

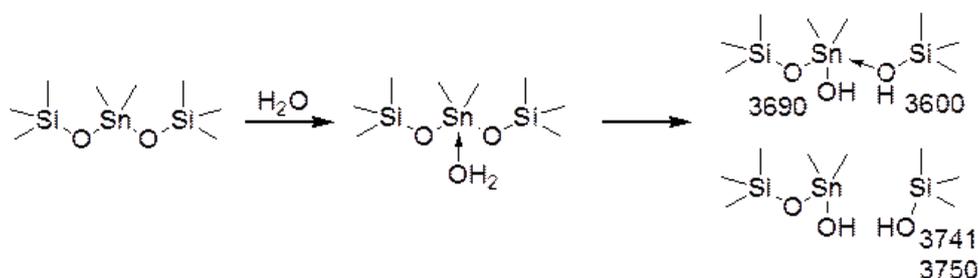


Рис. 1. Схема гидролиза структурных катионов олова с образованием кислотных центров Брёнстеда. Частоты колебаний указаны рядом с соответствующими группами.

В ходе работы было показано, что небольшая часть (около 2-5%) оловянных центров взаимодействует с водой мгновенно при комнатной температуре с образованием

## СД-М01

Брэнстедовских кислотных центров. Реакция остальных центров с водой протекает гораздо дольше, однако также приводит к образованию протонных центров (рис. 1). В ходе каталитических испытаний было установлено, что добавки воды в поток изобутилена приводят к росту конверсии за счёт увеличения выхода продуктов олигомеризации (рис. 2).

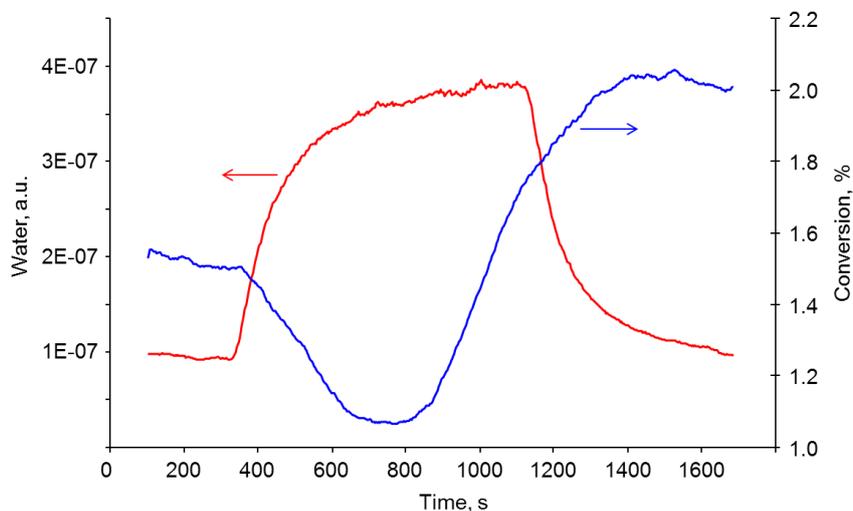


Рис. 2. Зависимость конверсии изобутилена от времени при добавлении в сырье воды.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).*

### Список литературы.

1. Y. Romn-Leshkov, M. Moliner, J.A. Labinger, M.E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 8954-8957.
2. A.V. Yakimov, Y.G. Kolyagin, S. Tolborg, P.N.R. Vennestrøm, I.I. Ivanova, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120 (49), pp 28083–28092.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ЦЕОЛИТА MWW

Шкуропатов<sup>1</sup> А.В., Князева<sup>1,2</sup> Е.Е., Добрякова<sup>1</sup> И.В., Колягин<sup>1,2</sup> Ю.Г., Пономарева<sup>1,2</sup> О.А.,  
Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup>ИНХС РАН, Москва

E-mail: alexandershkuropatov@gmail.com

В настоящее время цеолит со структурой MWW используется в промышленных процессах получения кумола. Преимуществами этого цеолита по сравнению с катализаторами на основе цеолитов FAU и BEA является его низкая олигомеризующая способность, что позволяет снизить содержание олефина в сырье при алкилировании бензола пропиленом в 2-3 раза. Уменьшение разбавления пропилена бензолом приводит к уменьшению энергозатрат на рециркуляцию бензола в технологической схеме.

Перспективы увеличения эффективности катализаторов на основе MWW в процессе получения кумола могут быть связаны с созданием материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой, сочетающих высокую кислотность и уникальную молекулярную стереоселективность цеолитов с транспортными характеристиками мезопористых материалов, позволяющими снизить диффузионные ограничения и увеличить доступность активных центров.

Данная работа посвящена получению микро-мезопористого цеолита MWW с использованием метода рекристаллизации [1] и изучению влияния параметров синтеза на его физико-химические свойства.

Цеолит MWW с Si/Al 12 получали методом гидротермального синтеза с использованием гексаметиленмина в качестве темплата при температуре 150 °С в течение 7 суток. Рекристаллизацию цеолита проводили в два этапа в соответствии с [2]. Глубину рекристаллизации исходного цеолита MWW варьировали путем изменения концентрации щелочи.

Исходные и рекристаллизованные образцы исследовали методами <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si ЯМР ВМУ, низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программированной десорбции аммиака, рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии.

По данным СЭМ, в результате рекристаллизации происходит фрагментация овальных плоских кристаллов исходного цеолита MWW размером 1,5-2 мкм с образованием плоских частиц неправильной формы размером 0,3-0,5 мкм.

## СД-М02

Методом низкотемпературной адсорбции азота было показано, что на изотермах рекристаллизованных образцов присутствует подъем при  $p/p_0=0,3-0,4$ , соответствующий наличию однородных мезопор размером 30-40 Å. С увеличением степени рекристаллизации объем пор микро-мезопористого материала может быть увеличен в 2-4 раза по сравнению с исходным цеолитом MWW. Спектры ТПД  $\text{NH}_3$  продемонстрировали, что увеличение глубины рекристаллизации приводит к изменению профиля кислотного спектра: от характерного для микропористого цеолита MWW до характерного для мезопористого материала со структурой типа MCM-41. Изменения спектров соответствуют снижению доли сильных центров, увеличению вклада центров средней силы и уменьшению их общего количества.

Согласно данным ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{27}\text{Al}$  в рекристаллизованных цеолитах отсутствует сигнал около 0 ppm, соответствующий алюминию в октаэдрическом окружении, что может быть связано с обратимым встраиванием алюминия в цеолитный каркас.

Таким образом, впервые показано, что методом рекристаллизации могут быть получены иерархические цеолиты MWW. Установлено, что варьирование концентрации щелочи позволяет изменять степень рекристаллизации и вклад мезопор в структуру MWW.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).*

### Список литературы.

1. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // Chem.Soc. Rev. 2013. V.42. P.3671.
2. Патент РФ № 2 282 587, 2005.

## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕЗОПОР В ХОДЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Виноградов<sup>1</sup> Н.А., Касьянов<sup>1</sup> И.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И., Кукин<sup>3</sup> В.Н., Волков<sup>3</sup> Р.Л.,  
Боргардт<sup>3</sup> Н.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

E-mail: nikkodym@gmail.com

Рекристаллизация цеолитов является одним из наиболее эффективных способов формирования вторичной системы мезопор при получении микро-мезопористых цеолитных катализаторов (ММЦК). Данная методика позволяет увеличить доступность активных центров в цеолитном кристалле за счёт создания транспортных пор для крупных молекул реагентов или продуктов. Однако на сегодняшний день наблюдается существенный недостаток в понимании механизма формирования мезопор внутри кристаллов цеолитов с низким отношением Si/Al.

Целью данной работы было установление механизма рекристаллизации низкомолекулярного цеолита Y. В качестве исходного цеолита использовали цеолит CBV100 с Si/Al = 2,5. Рекристаллизацию цеолита Y осуществляли в 2 этапа. На 1<sup>ом</sup> этапе проводили мягкое деалюминирование раствором лимонной кислоты; на 2<sup>ом</sup> этапе деалюминированный цеолит обрабатывали раствором щелочи в присутствии структурообразующего агента СТАВ (бромиды цетилтриметиламмония) в гидротермальных условиях. Для установления механизма рекристаллизации варьировали следующие параметры синтеза: длительность рекристаллизации, количество кислоты в ходе предобработки, наличие органического темплата в реакционной смеси, порядок добавления основания и темплата в реакционную смесь. Промежуточные и конечные продукты анализировали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ПЭМ (рисунок 1), рентгенофлуоресцентного анализа и спектроскопии ЯМР твёрдого тела на ядрах <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si.

Изучение процесса деалюминирования цеолита Y лимонной кислотой (I этап) показало, что независимо от количества кислоты происходит частичное удаление атомов алюминия из тетраэдрических позиций структуры цеолита и образование т.н. «пентакоординированных» атомов алюминия в местах образования дефектов. На снимках ПЭМ деалюминированного цеолита (рисунок 1б) видны аморфные кремний- и алюминийсодержащие фрагменты, образованные в результате кислотной обработки. Для получения более контрастных снимков и оценки доступности формируемых мезопор для молекул реагентов было использовано

### СД-М03

осаждение и разложение комплексов платины из газовой фазы. В ходе рекристаллизации в щелочном растворе (II этап) аморфные фрагменты растворяются, и на их месте происходит формирование мезопор благодаря действию структурообразующего агента (рисунок 1в).

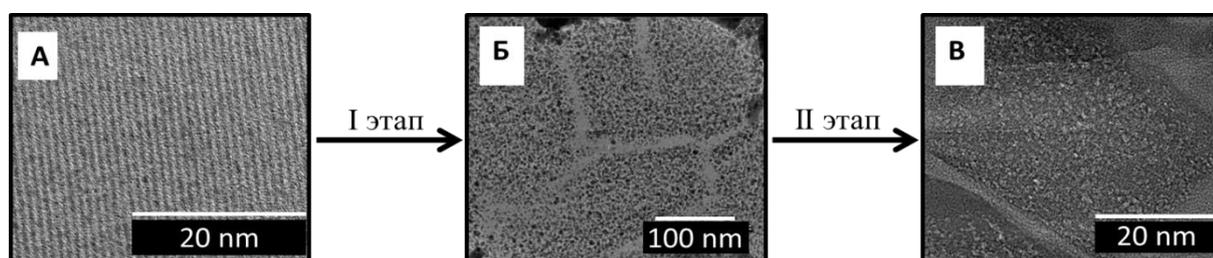


Рисунок 1. Микроснимки образцов, полученных в ходе различных этапов обработки: исходный цеолит CBV100 (А); образец после кислотной обработки с дефектами цеолитной структуры (Б); образец после нескольких часов гидротермальной обработки (В).

Варьирование длительности гидротермальной обработки позволило установить, что процессы разрыва Si-O-Si связей в цеолите и увеличение общего объема пор происходят в первые часы гидротермальной обработки и далее эти параметры изменяются незначительно, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Рекристаллизация без органического темплата приводит к менее выраженному увеличению объема пор и не сопровождается образованием транспортных пор единого размера, а добавление органического темплата до щёлочи препятствует десилилированию.

В результате исследования было установлено, что проведение рекристаллизации цеолита Y с отношением Si/Al = 2,5 без кислотной предобработки невозможно, что, вероятно, связано с отсутствием дефектов структуры и прочностью связей Si-O-Al. Образование транспортных пор, формируемых по методике рекристаллизации, начинается в дефектах цеолитных кристаллов, присутствующих изначально или созданных в ходе кислотной обработки. Кроме того, для образования вторичной системы пор необходимы источники кремния в реакционной смеси, полученные при аморфизации исходного цеолита.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного фонда (проект №14-23-00094).*

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСТОЧНИКА АЛЮМИНИЯ НА КИНЕТИКУ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОФОСФАТА  $AlPO_4-11$**

Аглиуллин<sup>1</sup> М.Р., Хайруллина<sup>2</sup> З.Р., Файзуллин<sup>1</sup> А.В.,  
Петров<sup>2</sup> А.И., Бадретдинова<sup>2</sup> А.А.

<sup>1</sup>*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа,*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа,*

E-mail: Maratradikovich@mail.ru

Из-за наличия одномерной канальной структуры с размером пор  $0.40 \times 0.65$  нм и возможности изоморфного внедрения в кристаллическую решетку атомов металлов переменной валентности алюмофосфат  $AlPO_4-11$  представляет собой значительный интерес в качестве матриц для создания одноцентровых катализаторов жидкофазного окисления [1-3]. Однако, несмотря на большое количество публикаций по его синтезу [4,5], все еще остается недостаточно изучено влияния природы источника алюминия на кинетику кристаллизации, фазовую чистоту и степень кристалличности упомянутого выше алюмофосфата.

В данной работе исследовано влияние природы источника алюминия и температуры кристаллизации на кинетику, фазовый состав и степень кристалличности алюмофосфата  $AlPO_4-11$ .

Алюмофосфат  $AlPO_4-11$  синтезировали из геля состава  $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot 1.0DPA \cdot 50H_2O$  в интервале от 180 до 200 °С по методике, описанной в [6]. В качестве источника Al и P использовали изопропоксид (ИПА), псевдобемит Sasol SB (ПБ), бемит ООО “ИСХЗК” (БМ) и  $H_3PO_4$  (85%), соответственно. В качестве структурообразующего агента служил дипропиламин (DPA).

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР спектроскопии  $^{27}Al$ ,  $^{31}P$ , сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Показано, что скорость кристаллизации алюмофосфата  $AlPO_4-11$  сильно зависит от реакционной способности источника алюминия и убывает в ряду ИПА>ПБ>БМ. При 200 °С степень кристалличности, близкая 100%, достигается для всех источников Al уже через 3 ч. Уменьшение температуры кристаллизации на 20 °С приводит к снижению скорости кристаллизации в 5-7 раз. Показано, что при увеличении продолжительности кристаллизации более 4 суток наблюдается превращение  $AlPO_4-11$  в непористый тридимит.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол\_а 18-33-00077.*

## СД-М04

Список литературы.

1. Gopinathan Sankar et al. *Catalysis Letters* 55 (1998) 15–23
2. John Meurig Thomas et al. *Nature* 398 (1999) 227–230
3. Ulf Schuchardt et al. *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 1–17
4. Minkee Choi et al. *Chem. Commun.* (2006) 4380–4382
5. Xinhong Zhao et al. *Microporous and Mesoporous Materials* 242 (2017) 160–165
6. Lok B. M. et al. U. S. Patent, 4440871. 1984.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА МОРДЕНИТА НА ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Никифоров А.И., Тябликов И.А., Иванова И.И., Князева Е.Е., Пономарёва О.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: alexandernikiforov@mail.ru

Морденит относится к цеолитам с двумерной системой пор, образованной параллельными главными каналами размером  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ , которые соединены между собой так называемыми “латеральными карманами” (side – pockets) размером  $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ . Благодаря таким свойствам, как развитая поверхность, контролируемая кислотность, высокая термическая стабильность и кислотоустойчивость, морденит нашел широкое распространение в качестве катализатора большого количества важных технологических процессов, таких как гидроизомеризация, алкилирование, диспропорционирование [1].

Морденит обычно кристаллизуется в виде длинных призматических кристаллов, ориентированных вдоль оси *c*, их размер варьируется в зависимости от условий синтеза. Поскольку поры  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$  ориентируются вдоль оси, а латеральные карманы недоступны для большинства веществ, то длина призматического кристалла определяет диффузионный путь молекулы реагента и, соответственно, доступность внутреннего объема цеолита для реакции. Целью данного исследования являлось исследование влияния условий синтеза морденита на морфологию и размер образующихся кристаллов. Для этих целей в ходе синтеза морденита варьировали параметры, приведенные в таблице 1.

Табл.1. Варьируемые параметры синтеза морденита.

Стадия синтеза	Варьируемые параметры
Приготовление реакционной смеси	последовательность смешения исходных реагентов
	температура
	длительность
	источник $\text{SiO}_2$
	состав и pH реакционной смеси
Кристаллизация	введение кристаллической заправки
	температура
	длительность
	Перемешивание
	метод кристаллизации (традиционный, двухстадийный, парофазная кристаллизация)

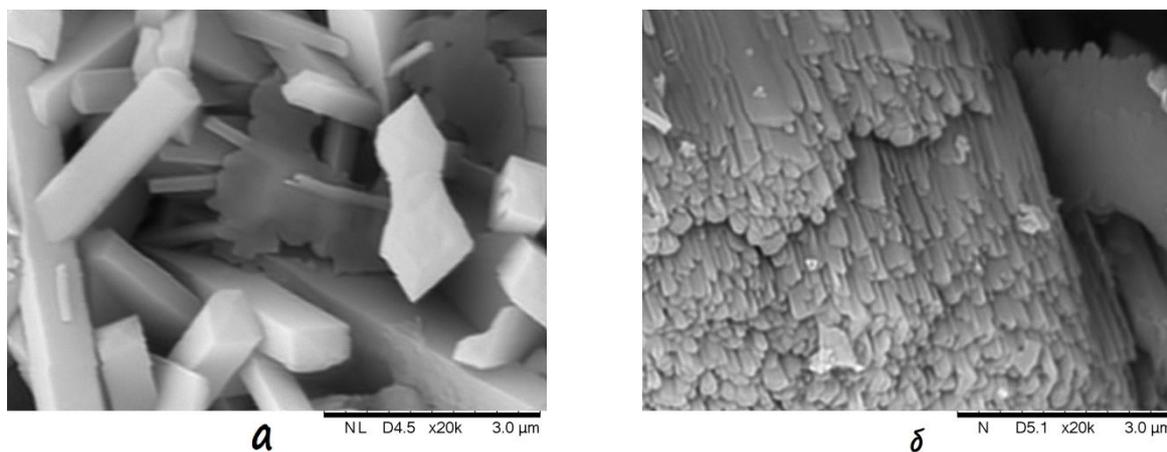


Рис. 1 – Влияние перемешивания реакционной смеси при кристаллизации на морфологию образующегося морденита при прочих равных условиях. а) при перемешивании  
б) без перемешивания

Обнаружено, что наибольшее влияние на уменьшение размера кристаллов имеют следующие факторы: перемешивание реакционной смеси, использование кристаллической затравки, концентрирование реакционной смеси, уменьшение времени и длительности гидротермальной обработки. Установлено, что использование парофазной кристаллизации значительно увеличивает скорость кристаллизации морденита по сравнению с традиционным гидротермальным синтезом. Показана возможность регулирования выхода твердой фазы морденита путём варьирования pH реакционной смеси.

*Исследования выполнены в рамках Соглашения №14.610.21.0009 Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61017X0009)*

Список литературы.

1. Li X., Prins R., van Bokhoven J.A. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite // Journal of Catalysis. – 2009. V.262. P.257–265.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ

Брюханов<sup>1</sup> И.А., Рыбаков<sup>2</sup> А.А., Ларин<sup>2</sup> А.В., Трубников<sup>2</sup> Д.Н., Веркаутерен<sup>3</sup> Д.П.

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,*

<sup>2</sup>*Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.*

*Ломоносова, Москва,*

<sup>3</sup>*Университет Намюра, Бельгия*

E-mail: rybakovy@gmail.com

Противоположные тенденции упругих постоянных (объёмного модуля и модуля Юнга) относительно гидратации были показаны для алюмосиликатных форм цеолитов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Были использованы модели чисто кремниевых, алюмофосфатных и катионных форм алюмосиликатов, содержащие молекулы воды и полностью дегидратированные, оптимизированные в обоих случаях на уровне теории функционала плотности (PBE-D2 [2], PBE-D3 [3]) с пакетом VASP [4]. Для всех моделей рассчитывалась теплота гидратации и сравнивалась с доступными экспериментальными величинами. По результатам расчётов и сравнения с экспериментом найдено, что объёмный и модуль Юнга алюмосиликатных форм цеолитов с щелочными катионами уменьшаются при добавлении воды, а с щелочноземельными катионами - растут. В качестве причины падения упругих постоянных щелочных форм показана более слабая координация катионов к кислороду каркаса вследствие конкурирующей координации катионов кислородами молекул воды и смещения их от каркаса. Аналогичный механизм падения упругих постоянных был ранее обнаружен при образовании карбонатов [5,6], приводящих к существенной миграции щелочных катионов, фактически экранирующих образующийся карбонат- или гидрокарбонат-анион от анионного каркаса цеолита. Миграция тяжёлых катионов ( $Me = K, Cs$ ) особенно выражена и приводит к стабилизации карбонатов в центре больших суперполостей цеолитов  $MeY$ , в отличие от более жёстко координированных к каркасу  $Li$  и  $Na$  [7]. При этом координационные числа щелочных катионов существенно не меняются после гидратации, в отличие от щелочноземельных форм цеолитов, где координационные числа возрастают и приводят к повышенной стабильности системы. В последних более высокая координация щелочноземельных катионов относительно щелочных катионов, как правило, не достигается при отсутствии воды из-за жёсткости цеолитного каркаса. Обсуждена и предложена модель цеолита с щелочноземельными катионами ( $BaEDI$ ), в которой, аналогично  $BaPHI$  [8], возможна полная дегидратация без разрушения каркаса, несмотря на

то, что предыдущая попытка полной дегидратации была неудачной [9], предположительно, из-за значительной примеси катионов Са.

Список литературы.

1. Bryukhanov I.A. et al. The role of water in the elastic properties of aluminosilicate zeolites: DFT investigation // *J. Mol. Model. Journal of Molecular Modeling*, 2017. Vol. 23, № 3. P. 68.
2. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* 2006. Vol. 27, № 15. P. 1787–1799.
3. Grimme S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
4. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47, № 1. P. 558–561.
5. Bryukhanov I.A. et al. Influence of carbonate species on elastic properties of NaX and NaKX zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier Inc., 2014. Vol. 195. P. 276–283.
6. Bryukhanov I.A. et al. Chemical reduction of the elastic properties of zeolites: a comparison of the formation of carbonate species versus dealumination. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 6. P. 2703–2711.
7. Larin A.V. Role of cation size for hydrogen carbonate stabilization and modification of the zeolite–CO<sub>2</sub> interaction energy: Computational analysis in alkali Y zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. Vol. 228. P. 182–195.
8. Sani A., Cruciani G., Gualtieri A.F. Dehydration dynamics of Ba-phillipsite: an in situ synchrotron powder diffraction study // *Phys. Chem. Miner.* 2002. Vol. 29, № 5. P. 351–361.
9. Ståhl K., Hanson J.C. An in situ study of the edingtonite dehydration process from X-ray synchrotron powder diffraction // *Eur. J. Mineral.* Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1998. Vol. 10, № 2. P. 221–228.

**ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ FAU(Y) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ТВЁРДОГО ТЕЛА**

Засухин Д.С., Якимов А.В., Колягин Ю.Г., Иванова И.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

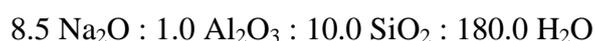
Химический факультет, Москва

E-mail: zasuhinds@gmail.com

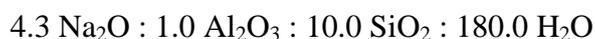
Цеолит со структурным типом FAU(Y) хорошо известен благодаря широкому спектру промышленных процессов крекинга нефтяных фракций, в которых этот материал принимает участие как активный компонент или как составляющая активного компонента катализатора. В связи с этим важен рациональный подход к синтезу цеолита Y, который должен базироваться на исследовании в первую очередь механизма его кристаллизации в ходе гидротермального синтеза. Особую роль в этом процессе играет затравка, часто добавляемая для ускорения кристаллизации, а также для увеличения фазовой чистоты получаемого продукта [1].

Одним из наиболее мощных современных методов исследования механизмов кристаллизации цеолитов является спектроскопия ЯМР твёрдого тела *in situ*. Такой метод позволяет получать полную информацию о координационном окружении ядер  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$ , из которых состоит каркас цеолита, а также ядер  $^1\text{H}$  и  $^{23}\text{Na}$ , спектры которых чувствительны к изменениям pH в ходе кристаллизации [2].

В качестве базовой была выбрана методика синтеза цеолита Y [3] с использованием затравочного геля состава:



Затравку оставляли стареть при комнатной температуре в течение суток, затем добавляли к гелю, получая при этом реакционный гель состава:



Кристаллизацию реакционного геля проводили в тefлоновом автоклаве при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 18 часов. В условиях *in situ* были отдельно изучены стадии старения затравочных гелей с различным отношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также гидротермальной кристаллизации реакционного геля. Для наблюдения спектров на ядрах  $^{29}\text{Si}$  были использованы смеси, обогащённые изотопом  $^{29}\text{Si}$  вследствие его низкого природного содержания. Для введения изотопной метки методика была модифицирована: в качестве источника кремния был использован алюмокремниевый гидрогель, а не раствор силиката натрия.

## СД-Ф02

В ходе работы было установлено, что для получения высококристаллического цеолита Y в качестве продукта старение затравки должно происходить из геля с отношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  не ниже 8.5. Это связано с тем, что в ходе старения такого геля происходит конденсация Si-O-Si и Si-O-Al связей, ведущая к образованию цеолитоподобных структур (рис. 1а). В то же время, образования таких структур не происходит, когда старение зародышей протекает при отношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.3$  (рис. 1б). Вероятно, затравка, полученная при старении высокощелочного геля, попадая в реакционный гель, работает как зародыши новой фазы, на которых непосредственно идёт рост кристаллов цеолита Y.

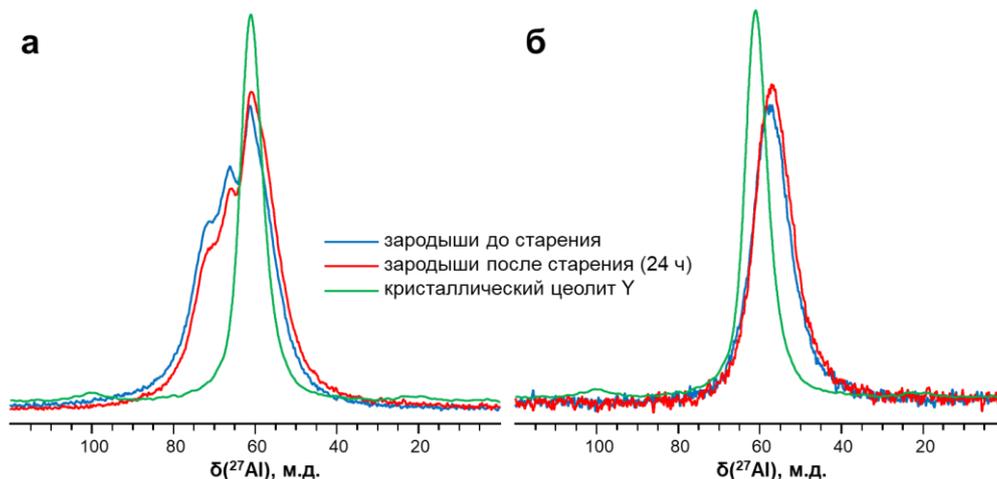


Рис. 1. Спектры ЯМР твёрдого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$ , зарегистрированные в ходе старения затравочных гелей с отношением  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5$  (а) и  $4.3$  (б) в условиях *in situ*.

При изучении кристаллизации в условиях *in situ* было установлено, что цеолит Y в данных условиях формируется путём перегруппировок внутри твёрдой фазы геля без участия жидкой фазы. Такой вывод был сделан на основании полного отсутствия изменений в спектрах ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  в ходе кристаллизации.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094). Якимов А.В. благодарен фирме Haldor Topsøe A/S за предоставленный грант (проект № 38293).*

Список литературы.

1. Cejka J., Corma A., Zones S. (ed.). Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. – John Wiley & Sons, 2010.
2. Ivanova I. I. et al. Time-Resolved In Situ MAS NMR Monitoring of the Nucleation and Growth of Zeolite BEA Catalysts under Hydrothermal Conditions //Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Т. 56. – №. 48. – С. 15344-15347.
3. Robson H. Verified synthesis of zeolitic materials. – Gulf Professional Publishing, 2001.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ «ИОННАЯ СОЛЬ-КЛИНОПТИЛОЛИТ»

Дабижа<sup>1,2</sup> О.Н., Патеюк<sup>1</sup> Т.П.

<sup>1</sup>*Забайкальский институт железнодорожного транспорта,*

<sup>2</sup>*Забайкальский государственный университет*

LAPERDINA.LAPI@YANDEX.RU

Композиционный материал, полученный механохимическим методом из высококремнистых цеолитов и ионных солей, можно использовать в качестве твердых электролитов. При механоактивации часть вещества переходит в высокорекреационное рентгеноаморфное состояние. Ранее нами определена степень разупорядочения природных высококремнистых цеолитов методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии [2]. Цель настоящей работы заключалась в оценке степени кристалличности продуктов твердофазного взаимодействия цеолит-содержащих пород и соли (гидрофосфат аммония; гидросульфат калия) и определении их физических характеристик. Объекты исследования синтезированы в вибрационном истирателе ИВЧ-3 посредством механохимической активации тонкодисперсных фракций ( $r \leq 0,5$  мм) пород Холинского и Шивыртуйского месторождений (Забайкальский край) и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ЧДА; ТУ 6-09-5295-86);  $\text{KHSO}_4$  (Ч; ГОСТ 4223-75) в массовых соотношениях 1:1; 2:1; 3:1 в течение 5 и 7 минут. ИК-спектры образцов в таблетках с KBr регистрировали ИК-Фурье спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S в области  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Дифрактограммы получали с помощью ДРОН-3.0, излучение –  $\text{CuK}\alpha$ , Ni – фильтр,  $U = 25 \text{ кВ}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$ ,  $2\theta = 3 - 55^\circ$ , скорость измерения –  $1^\circ/\text{мин}$ . Фазы минералов идентифицировали с помощью международной базы порошковых данных PDF-2 2007 г. Степень кристалличности клиноптилолита ( $k$ ) определяли по отношению интенсивностей полос поглощения при  $600$  и  $450 \text{ см}^{-1}$ , а относительную степень кристалличности ( $k_{\text{отн}}$ ) рассчитывали по данным рентгенофазового анализа по формуле, приведенной в работе [1] (эталонными образцами принимали исходные цеолитсодержащие породы Холинского и Шивыртуйского месторождений). Плотность образцов измеряли пикнометрическим методом, удельную поверхность - методом воздухопроницаемости прибором Товарова (Т-3). Результаты расчетов и измерений, фазовый состав образцов и их физические характеристики, представлены в таблице, где Гл – гейландит; Гс – гидросульфат калия; Кв – кварц; Кл – клиноптилолит; Кр – кристобаллит; ПШ – полевошпат; Ст – стильбит; Тр – тридимит; Ф – фосфаммит.

Таблица – Степень кристалличности и удельная поверхность исследуемых образцов

Образцы	Фазовый состав	$k_{отн}$	$k=I_{600}/I_{450}$	$d, \text{г/см}^3$	$m$	$S_{уд}, \text{см}^2/\text{г}$
X	Кл; ПШ; Ст; Кв	1,00	0,77	1,950	0,37	1820
NH <sub>4</sub> P-X(1:1)-5	Ф; Гл; Кл; Кв	0,11	0,42	1,838	0,42	10620
NH <sub>4</sub> P-X(1:2)-7	Ф; Кл	0,55	0,60	1,869	0,40	7080
NH <sub>4</sub> P-X(1:3)-7	Кл; Ф	1,18	0,57	2,030	0,43	8700
KS-X(1:1)-7	Гс; Тр; Кл	0,27	1,00	2,062	0,36	1630
KS-X(1:2)-7	Гс; Кл; Гл; Кр	0,52	0,83	2,228	0,43	6200
Ш	Кл; ПШ; Кв	1,00	0,64	2,140	0,44	1450
NH <sub>4</sub> P-Ш(1:1)-7	Ф; Кл	1,50	0,54	1,683	0,35	5000
NH <sub>4</sub> P-Ш(1:2)-7	Кл; Ф	1,36	0,70	1,894	0,43	11300
NH <sub>4</sub> P-Ш(1:3)-7	Кл; Ф	0,76	0,65	1,931	0,43	12910
KS-Ш(1:1)-5	Гс; Кл; Тр	0,68	0,95	2,114	0,35	3950
KS-Ш(1:2)-7	Гс; Кл; Тр	1,21	0,84	2,084	0,35	7140
KS-Ш(1:3)-5	Кл; Гс; Кв	1,34	0,73	2,141	0,48	13800

Анализ данных таблицы показал, что увеличение массовой доли клиноптилолита в исследуемых образцах приводит к увеличению степени кристалличности цеолита (уменьшению разупорядочения) и коэффициента воздухопроницаемости ( $m$ ), повышению плотности ( $\rho$ ) и удельной поверхности ( $S_{уд}$ ). Обнаружено, что механохимическая активация цеолитсодержащих пород совместно с гидрофосфатом аммония в течение 7 минут способствует аморфизации примесных минералов – полевого шпата и кварца. У механокомпозигов, полученных на основе цеолитсодержащих пород и гидрофосфата аммония в массовом соотношении 1:1, наблюдается наименьшая степень кристалличности клиноптилолита (наибольшая степень его разупорядочения).

#### Список литературы.

1. Астапова Е.С., Павлов С.С. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ модифицированного нанопорошками металлов цеолита семейства пентасил // Вестник ТОГУ. 2011. № 4 (23). С. 31-38.
2. Дабижа О.Н., Дербенева Т.В., Хатькова А.Н., Филенко Р.А., Патеюк Т.П. Механохимическая модификация реакционной способности природных цеолитов // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 191-204.



**ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ  
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ПРОГРАММ**

Группа РОСНАНО

Фонд инфраструктурных и образовательных программ – один из крупнейших институтов развития инновационной инфраструктуры в России. Фонд создан на основании закона “О реорганизации Российской корпорации нанотехнологий”.

Деятельность Фонда нацелена на поддержку и развитие всех российских предприятий nanoиндустрии по таким направлениям, как развитие технологической инфраструктуры, кадрового потенциала, стимулирование спроса, стандартизация и сертификация новой продукции, совершенствование законодательства, популяризация высоких технологий.

Фонд поддерживает и развивает сеть нанотехнологических центров. Совместно с партнерами Фонд создает технологические инжиниринговые компании, которые по заказу сторонних компаний разрабатывают и внедряют оригинальные технологии для различных отраслей промышленности. Для расширения сферы применения инноваций Фонд совершенствует систему технических регламентов и стандартов.

Образовательные программы, создаваемые при поддержке Фонда, нацелены на подготовку высококвалифицированных кадров для nanoиндустрии. На базе вузов при поддержке ФИОП открыты 155 образовательных программ, по которым прошли профессиональную переподготовку более 54 тысяч выпускников высшей школы и сотрудников промышленных предприятий. Межвузовская программа подготовки инженеров в сфере высоких технологий, запущенная совместно с мэрией Москвы, объединила ведущие высшие учебные заведения: НИЯУ «МИФИ», НИТУ «МИСиС», РАНХиГС. В программе «Школьная лига РОСНАНО», внедряющей эффективные технологии естественно-научного образования, участвуют более 900 школ в 73 регионах России.

Тел.: +7 495 988 5388; E.: [info@rusnano.com](mailto:info@rusnano.com) [www.rusnano.com](http://www.rusnano.com)

# Авторский указатель

## Д

Dusselier M. ....36

## К

Kärger J. ....30

## А

Аглиуллин М.Р. ...64, 96, 117, 149, 205

Аксёнов Д.Г. ....66

Алехина М.Б. ....138

Алтынкович Е.О. ....90

Амангельдиев Д.М. ....185

Андриако Е.П. ....70

Арзуманов С.С. ....32, 52

Артюшевский Н.А. ....56

Атякшева Л.Ф. ....130,132

Афокин М.И. ....192

Аюпов А.Б. ....58

## Б

Бабкин Ю.А. ....187

Бабушкин Д.Э. ....161

Бадикова А.Д. ....157

Бадретдинова А.А. ....64, 205

Баева Г.Н. ....76

Байбуртли А.В. ....189

Барбашин Я.Е. ....92, 145

Басимова Р.А. ....153

Басханова М.Н. ....68

Белостоцкий И.А. ....193

Бикбаева В.Р. ....40, 150, 155

Битиев Г.В. ....197

Бодрый А.Б. ....122

Бобкова Т.В. ....104, 165

Бок Т.О. ....70, 98

Бокарев Д.А. ....76

Болтенков В.В. ....161

Бондаренко Г.Н. ....195

Боргардт Н.И. ....203

Борисова Т.Н. ....114

Брюханов И.А. ....43, 209

Бубеннов С.В. ....96, 157

Будуква С.В. ....98

## В

Величкина Л.М. ....145

Верещагина Т.А. ....60

Веркаутерен Д.П. ....209

Веннестрём П.Н.Р. ....76

Виноградов Н.А. ....203

Войнова В.В. ....114

Волков Р.Л. ....203

Волнина Э.А. ....193

Воробкало В.А. ....80

Восмериков А.А. ....92

Восмериков А.В. ....145, 147

Восмерикова Л.Н. ....92

## Г

Габриенко А.А. ....32, 48, 52

Гаецкулова Г.К. ....140, 143

Гариева Г.Ф. ....82, 122

Гатаулин А.Р. ....40, 117, 149

Герзелиев И.М. ....68, 163

Голубев И.С. ....98

Голубева О.Ю. ....18

Гордина Н.Е. ....50, 114

Григорьева Н.Г. ..40, 96, 117, 149, 150,  
155, 157

Гуляева Л.А. ....197

Гуляева Т.И. ....78, 100, 104

Гуркин В.Н. ....134, 136

Гурьевских С.Ю. ....120

## Д

Дабижа О.Н. ....213

Давлетшин А.Р. ....143

Давыдов И.А. ....192

Данилова И.Г. ....48, 52, 98

Дедов А.Г. . ....88, 191

Деменьтев К.И. ....187

Денисенко К.В. ....140

Джалилова С.Н. ....169

Дик П.П. ....48, 98

Дмитриев К.И. ....165

Добрякова И.В. ....98, 130, 177, 201

Докшин И.Ю. ....72

Доронин В.П. 48, 78, 90, 100, 104, 120,  
165

Дрожжин В.Р. ....	56
Дроздов В.А. ....	78
Ду Чуньмей .....	38, 66
Дудолодов О.А. ....	138

## Е

Ежова Н.Н. ....	112
Ефимов А.В. ....	102, 124
Ечевский Г.В. ....	38, 66

## Ж

Жидомиров Г.М. ....	43
Жмылев В.П. ....	163
Жумадуллаев Д.А. ....	179

## З

Закарина Н.А. ....	179
Засухин Д.С. ....	211
Злотский С.С. ....	189
Зотов Р.А. ....	126

## И

Ибрагимов А.Г. ....	183
Иванова Е.Н. ....	138
Иванова И.И. 34, 45, 70, 80, 84, 98, 102, 106, 124, 130, 132, 151, 171, 173, 175, 177, 199, 201, 203, 207, 211	
Иванова М.В. ....	130
Иванушкин Г.Г. ....	173
Исаева В.И. ....	24
Исмагилов З.Р. ....	94
Ишутенко Д.И. ....	197

## К

Казаков М.О. ....	98
Капустин В.М. ....	41
Караваев А.А. ....	88, 191
Карасева М.Д. ....	134, 136
Каримова А.Р. ....	140, 141,
Касьянов И.А. ....	177, 203
Кирсанов В.Ю. ....	183
Кипнис М.А. ....	193
Клейменов А.В. ....	124
Климов О.В. ....	48, 98
Князева Е.Е. ... 70, 80, 98, 124, 201, 207	
Коденев Е.Г. ....	38, 66,

Козлитин Е.А. ....	116
Колесникова Е.Е. ....	195
Колесниченко Н.В. ....	86, 112, 195
Коложвари Б.А. ....	56
Колоколов Д.И. ....	54
Колягин Ю.Г. ....	45, 70, 199, 201, 211
Коннов С.В. ....	84, 171, 177
Констанстинова Е.М. ....	114
Корнаухова Н.А. ....	179
Коробицына Л.Л. ....	147
Костылева С.А. 40, 117, 149, 150, 155, Коц П.А. ....	34, 84, 151, 199
Красильникова Л.А. ....	197
Куватова Р.З. ....	72
Кузнецов С.Е. ....	124
Кукин В.Н. ....	203
Курчатов И.М. ....	134, 136
Кутепов Б.И. 40, 64, 72, 82, 96, 117, 149, 150, 155, 157	
Кутихина Е.А. ....	60

## Л

Лагунцов Н.И. ....	134, 136
Лазарева С.В. ....	159
Ларин А.В. ....	43, 209
Лебедева О.Е. ....	62
Липин П.В. ....	100
Локтев А.С. ....	88, 191
Лутченко А.С. ....	120
Лысиков А.И. ....	58

## М

Максимов А.Л. ....	20
Матиева З.М. ....	86
Маршев И.И. ....	193
Маякова Ю.Ю. ....	181
Милютин В.В. ....	116
Мирошкина В.Д. ....	124
Моисеев И.И. ....	191
Муниров Т.А. ....	185
Мунирова А.А. ....	185
Мурзарбекова А. ....	141
Мухин И.Е. ....	191
Мытарева А.И. ....	76

## Н

Надеина К.А. ....	98
Нарочный Г.Б. ....	110
Некрасова Н.А. ....	116

Нестеренко Н.С. ....	22
Никульшин П.А. ....	197
Никифоров А.И. ....	106, 207
Носков А.С. ....	48, 98

## О

Обухова Т.К. ....	195
Остроумова В.А. ....	68, 163

## П

Павлов В.С. ....	84, 171
Павлов М.Л. ....	153
Павлова И.Н. ....	82
Паланкоев Т.А. ....	187
Пармон В.Н. ....	161
Пархомчук Е.В. .	58, 74
Патеюк Т.П. .	213
Паукштис Е.А. ....	48
Перейма В.Ю. ....	98
Пересыпкина Е.Г. .	192
Петров А.И. ....	64, 205
Пирютко Л.В. ....	26, 159
Плехова К.С. ....	90
Пономарев А.Б. ....	167, 173
Пономарева О.А. ....	151, 177, 201, 207
Попов А.Г. ....	80, 102, 106, 124, 175,
Потапенко О.В. ....	78, 90, 100, 104, 120, 165
Просвирин И.П. ....	98
Просочкина Т.Р. ....	40, 150, 155,
Прокофьев В.Ю. ....	50, 114

## Р

Раскильдина Г.З. ....	189
Рахимова Е.Б. .	183
Рудина Н.А. ....	58, 74
Рыбаков А.А. ....	43, 209
Рыльцов И.Г. ....	62

## С

Савостьянов А.П. ....	110
Салимова М.Р. ....	140
Сташенко А.Н. ....	112
Сашкина К.А. ....	58
Серебренников Д.В. ....	96, 157
Смирнов А.В. ....	167, 173, 175
Сорокина Т.П. ....	48, 90, 100, 104, 165
Стахеев А.Ю. ....	76

Сташенко А.Н. ....	112
Степанов А.А. ....	147
Степанов А.Г. ....	32, 52, 54
Сушкевич В.Л. ....	199

## Т

Талзи В.П. ....	78
Таран О.П. ....	161
Тарасевич Б.Н. ....	132
Тарасенко И.М. ....	141
Тишин А.А. ....	134, 136
Токтарев А.В. ....	32, 38, 66,
Травкина О.С. ....	72,
Трубников Д.Н. ....	43, 209
Туркин А.А. ....	175
Тюлюкова И.А. ....	74
Тябликов И.А. ....	106, 207

## У

Усманов И.Ф. ....	122
-------------------	-----

## Ф

Файзуллин А.В. ....	64, 205
Федосов Д.А. ....	56, 124, 130, 132
Филиппова Н.А. ....	40

## Х

Хаджиев С.Н. ....	86, 112, 163, 187
Хазипова А.Н. ....	117, 149, 157
Хайруллина З.Р. ....	64, 205
Хамзин Ю.А. ....	140, 143
Хасанова А.Н. ....	150, 155
Харитонов А.С. .	159
Художитков А.Э. ....	54
Худяков М.С. ....	90
Хуснутдинов Р.И. .	181

## Ц

Ци Вэйсинь .	38
--------------	----

## Ч

Черных Я.Ю. ....	60
Чернышева Е.А. .	41
Чистов Д.Л. ....	151
Чернявский В.С. ....	159

## Ш

Шавалеев Д.А. ....	153
--------------------	-----

Шапошник П.А. ....	177
Шерстобитова А.К. ....	141
Шириязданов Р.Р. ....	143
Шкуропатов А.В. ....	201
Шмелькова О.И. ....	197
Шостаковский М.В. ....	167

### Щ

Щаднева Н.А. ....	181
-------------------	-----

### Э

Эрштейн А.С. ....	153
-------------------	-----

### Я

Якимов А.В. ....	199, 211
Яковенко Р.Е. ....	110
Янссенс Т.В.У. ....	76
Яныбин В.М. ....	183
Яшина О.В. ....	112
Яшник С.А. ....	94, 161