

Казахский Национальный Университет им аль-Фараби

УДК66.095.217:665.725

на правах рукописи

ФАКУЛЬТЕТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Кафедра катализа и физической химии

**ТЕМИРОВА АЙМАН МАКСАТОВНА**

**«Получение ароматических углеводородов из пропан-бутановых фракций на модифицированных высококремнеземных катализаторах»**

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

6D073900 - Нефтехимия

Научные консультанты:  
Кандидат химических наук Омарова А.А.

Доктор химических наук,  
профессор МГУ, г. Москва, Россия Анисимов А.В.

Республики Казахстан  
Алматы, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....		4
<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....		8
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....		9
<b>1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....		20
1.1	Общие сведения о физико-химических свойствах цеолитов. . . . .	21
1.2	Структура и активные центры высококремнеземных цеолитов...	22
1.3	Кислотные свойства высококремнеземных цеолитов. . . . .	30
1.3.1	Бренстедовские кислотные центры. . . . .	33
1.3.2	Льюисовские кислотные центры . . . . .	36
1.4	Ароматизация низших алканов на цеолитсодержащих катализаторах.....	37
1.5	Механизм ароматизации легких алканов на модифицированных катализаторах.....	43
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....		52
2.1	Методика эксперимента . . . . .	52
2.1.1	Процесс модифицирования цеолитов . . . . .	53
2.1.2	Объекты исследования. Исходные вещества и реактивы.....	55
2.2	Физико-химические методы исследования синтезированных катализаторов . . . . .	57
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....		62
3.1	Изучение зависимости кислотно-основных характеристик синтезированных катализаторов от природы, концентрации модифицирующих добавок . . . . .	62
3.2	ИК-спектроскопия . . . . .	66
3.3	Исследование адсорбционных свойств, приготовленных образцов катализаторов методом БЭТ.....	68
3.4	Исследование кислотно-основных характеристик катализаторов методами просвечивающей и электронной микроскопии.....	72
3.5	Исследование взаимосвязи между физико-химическими характеристиками синтезированных катализаторов с их каталитическими свойствами в изучаемых процессах.....	80
3.6	Изучение процесса превращения легких алканов в ароматические углеводороды на модифицированных катализаторах.....	86
3.6.1	Изучение процесса конверсии пропан- бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных катализаторах.....	86

3.6.2	Изучение процесса превращения пропан-пропиленовой фракции в ароматические УВ на модифицированных катализаторах.....	92
3.6.3	Механизм ароматизации пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	97
3.3.4	Оценка стабильности работы цеолитсодержащего катализатора.....	104
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>		<b>107</b>
<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ</b>		
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>		<b>111</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>		<b>124</b>



## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АМК - алюмосиликатный модифицированный катализатор  
АpУ – ароматические углеводороды.  
АС – алюмосиликат  
БМЦС - биметаллическая цеолитная система  
БТК - бензол-толуол-ксилол  
БЭТ- метод Брунауэра - Эммета - Теллера  
ВКЦ – высококремнеземный цеолит  
КК – каталитический крекинг  
ЛКЦ - Льюисовские кислотные центры  
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод  
ПДК - предельно допустимая концентрация  
ПКМ - паровая конверсия метана  
ПНГ – попутный нефтяной газ  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
РЗЭ – редкоземельные элементы  
РФА - рентгенофазовый анализ  
СЭМ - сканирующая электронная микроскопия  
ТПД - термопрограммированная десорбция аммиака  
УВ – углеводороды  
ШФЛУ - широкая фракция легких углеводородов  
DTG – дифференциальная термогравиметрическая кривая  
DTA – дифференциальный термический анализ  
TG – термогравиметрическая кривая  
MFI – структурный тип цеолита, к которому относится ZSM-5  
ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil – 5 (структурацеолита)  
CAPEX – капитальные затраты  
OPEX – операционные (эксплуатационные) затраты

## РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа изложена на 127 страницах, содержит 27 рисунков, 18 таблиц, 5 схем, 143 использованных источников.

**Цель данной работы** – разработка высококремнеземных катализаторов, модифицированных активными добавками цинка, лантана, фосфора, и исследование закономерностей превращения компонентов пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракции в ароматические углеводороды.

**Степень новизны:** синтезированы новые катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных активными добавками элементов цинка, лантана, фосфора, путём ионного обмена и температурной обработки, активные и селективные в процессе образования ароматических соединений из пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций. Показано, что на исследованных катализаторах протекает многомаршрутный процесс превращения низших алканов и реализуются реакции последовательно-параллельного характера: дегидроциклизации, изомеризации, алкилирования, дегидрирования, гидрокрекинга.

**Выводы исследования:** проведены синтез и исследование новых катализаторов на основе кремнеземных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора. Изучен процесс ароматизации пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций на синтезированных катализаторах. Предложен наиболее эффективный цеолитсодержащий катализатор, модифицированный цинком, лантаном и фосфором - Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающий высокий выход целевых ароматических углеводородов. Установлено, что ароматизирующая способность созданных катализаторов определяется величиной силикатного модуля в цеолите, природой и концентрацией модифицирующей добавки.

**Практическая значимость:** полученные данные по исследованию закономерностей конверсии низших алканов в ароматические углеводороды в присутствии новых синтезированных высококремнеземных цеолитных катализаторов, модифицированных добавками элементов: цинка, лантана, фосфора, которые могут служить основой создания технологии получения высокооктановых компонентов моторных топлив, соответствующих современным экологическим требованиям. Разработанный способ получения ароматических УВ, в присутствии модифицированных катализаторов может быть использован для переработки широкой фракции легких углеводородов и попутных нефтяных газов и может быть использован на нефтегазохимических предприятиях РК.

## ТҮЙІН

Диссертациялық жұмыс 127 беттен тұрады, құрамында 27 сурет, 18 кесте, 5 схема, 143 пайдаланған әдебиеттер бар.

**Жұмыстың мақсаты:** Бұл жұмыстың мақсаты мырыш, лантан, фосфор белсенді қосындыларымен модификацияланған жоғары кремнеземді катализаторларда пропан-бутан фракциясының компоненттерінің ароматты көмірсутектерге айналу заңдылықтарын зерттеу болды.

**Ғылыми жаңалығы:** Мырыш, лантан, фосфор элементтерін қосып, ион алмасу және термиялық өңдеу арқылы модификацияланған кремнеземділігі жоғары цеолиттердің негізінде жаңа катализаторлар синтезделді, пропан-бутан фракциясынан ароматты қосылыстардың түзілуі бұл каталитикалық жүйелердің активтілігін және селективтілігін арттыруға мүмкіндік берді. Зерттелетін катализаторларда төменгі алкандардың айналуының көп бағытты процесі жүретіні және тізбекті-параллельдік сипаттағы реакциялар жүзеге асатыны көрсетілген: дегидроциклдену, изомерлену, алкилдеу, дегидрлеу, гидрокрекинг.

**Зерттеудің қорытындылары:** ZSM-5 типті кремний цеолиттері негізінде мырыш, лантан, фосфор элементтерін қосу арқылы модификацияланған жаңа катализаторларды синтездеу және зерттеу жүргізілді. Синтезделген катализаторларда пропан-бутан және пропан-пропилен фракцияларының ароматтандыру процесі зерттелді, құрамында мырышпен, лантанмен және фосформен модификацияланған ең тиімді цеолиті бар катализатор – Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жоғары өнімділікті қамтамасыз ететін ароматты көмірсутектер ұсынылды. Жасалған катализаторлардың ароматтандыру қабілеті цеолиттегі силикат модулінің мәнімен, түрлендіретін қоспаның табиғатымен және концентрациясымен анықталды.

**Зерттеудің практикалық маңызы:** Заманауи экологиялық талаптарға сәйкес келетін мотор отындарының жоғары октанды компоненттерін алу технологиясын құруға негіз бола алатын жаңа синтезделген жоғары кремнеземді цеолитқұрамды катализаторлары: мырыш, лантан, фосфор қатысуымен төменгі алкандардың ароматты көмірсутектерге айналу заңдылықтарын зерттеу бойынша алынған мәліметтер. Ароматты көмірсутектерді алудың әзірленген тәсілі түрлендірілген катализаторлардың қатысуымен жеңіл көмірсутектердің және ілеспе мұнай газдарының кең фракциясын өңдеу үшін және ҚР мұнай-газ-химия кәсіпорындарында пайдаланылуы мүмкін.

## SUMMARY

The dissertation work is presented on **127** pages, contains 27 figures, 18 tables, 5 schemes and 143 used sources.

**The purpose of this work** was to study the regularities of the conversion of propane-butane fraction components into aromatic hydrocarbons on high-silica catalysts modified with active additions of zinc, lanthanum, phosphorus.

**Purpose of the work:** to study the conversion of propane - butane fraction into aromatic hydrocarbons on zeolite catalysts modified with additions of zinc, lanthanum, phosphorus; to study the physicochemical properties, patterns of influence of porous-textural, microstructural, acid-base characteristics and catalytic properties of the synthesized catalysts on the aromatization process.

**Degree of novelty:** new catalysts based on high-silica zeolites modified with the addition of zinc, lanthanum, phosphorus elements, by ion exchange and thermal treatment were synthesized, which made it possible to increase the activity and selectivity of catalytic systems in the process of formation of aromatic compounds from the propane-butane fraction. It has been shown that a multi-route process of lower alkanes conversion takes place on the studied catalysts and the reactions of a series-parallel nature are realized: dehydrocyclization, isomerization, alkylation, dehydrogenation, hydrocracking.

**Conclusions of the study:** Synthesis and study of new catalysts based on silica zeolites of the ZSM-5 type, modified with the addition of elements of zinc, lanthanum, phosphorus, were carried out. The process of aromatization of propane-butane and propane-propylene fractions on the synthesized catalysts has been studied, the most efficient zeolite-containing catalyst modified with zinc, lanthanum and phosphorus - Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, providing a high yield of target aromatic hydrocarbons, has been proposed. It has been established that the aromatizing ability of the created catalysts is determined by the value of the silicate module in the zeolite, the nature and concentration of the modifying additive.

**Practical significance:** The obtained data on the study of the regularities of the conversion of lower alkanes to aromatic hydrocarbons in the presence of new synthesized high-silica zeolite catalysts modified with additives of elements: zinc, lanthanum, phosphorus, which can serve as the basis for creating a technology for producing high-octane components of motor fuels that meet modern environmental requirements. The developed method for obtaining aromatic hydrocarbons in the presence of modified catalysts can be used for processing a wide fraction of light hydrocarbons and associated petroleum gases and can be used at petrochemical enterprises of the Republic of Kazakhstan.



## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 15.011-2005 – Патентные исследования. Содержание и порядок проведения.

ГОСТ 15.01-82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

ГОСТ 8.417-81 – Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

Р 50-54-52-88 – Рентгеновская дифрактометрия.

ГОСТ 21006-75–Электронная просвечивающая и растровая микроскопия.

ГОСТ 8.326-89 ГСИ – Метрологическая аттестация средств измерения.

ГОСТ 8. 315-97 – Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов.

ГОСТ Р 54291-2010 «Нефть сырая. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по распределению температур кипения».

ASTM D5307-97(2007) «Стандартный метод определения распределения температур кипения нефти методом газовой хроматографии».

ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88) «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».

ГОСТ 4204-77 – Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 3760-79 – Аммиак. Технические условия.

ГОСТ 83-79 – Реактивы. Оксид железа. Технические условия;

СТ РК ИСО 11047-2008 Определение железа

ГОСТ 4233-77 – Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия;

## ВВЕДЕНИЕ

Республика Казахстан обладает большими запасами легкого углеводородного сырья: нефти, газового конденсата, природного и попутного нефтяного газов. Наряду с сокращением общих запасов углеводородного сырья наблюдается несбалансированность добычи нефти и переработки сопутствующих попутных нефтяных газов, что приводит к увеличению их объема, ежегодно сжигаемых в факелах. Кроме того, до настоящего времени значительная часть легких газов нерационально используется в качестве технологического и бытового топлива, нанося ощутимый вред экологии.

В тоже время на современном этапе развития общества неуклонно растет потребление моторных топлив ужесточение требований к их эксплуатационным и экологическим характеристикам. Отсюда и острая потребность в моноциклических ароматических углеводородах (АрУ) – бензоле, толуоле, ксилолах, этилбензолах, которые обладают самой высокой детонационной стойкостью. Поэтому рациональное использование природного и попутного нефтяного газа, а также отходящих газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств является одной из приоритетных задач, стоящих перед нефтегазовым комплексом РК [1-2].

Ароматические углеводороды стабильно занимают наиболее важное место в интенсивном развитии нефтехимического синтеза. Промышленное производство низкомолекулярных АрУ основано на переработке жидких углеводородов нефти в процессах каталитического риформинга и пиролиза, а также на вторичной переработке тяжелых нефтяных и газоконденсатных остатков различными углубляющими каталитическими процессами (каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидроконверсия и др.). Каталитический риформинг является главным процессом, обеспечивающим производство базовых компонентов высокооктановых бензинов, АрУ (бензол, толуол, ксилол) олефинов (этилен, пропилен, бутилены и др.), на основе которых производят промышленные химические продукты. Получаемые жидкие продукты – пластмассы, смолы и эластомеры, полимерные материалы и др. можно использовать как ценное сырье для нефтехимической промышленности и органического синтеза [3-8].

Произошедший в середине XX века революционный прорыв в нефтехимии и нефтепереработке был связан с внедрением цеолитных катализаторов и созданием современных инновационных технологий на их основе, что привело к значительному повышению эффективности производства нефтепродуктов. Катализаторы на основе высококремнеземного цеолита типа ZSM-5, благодаря особенностям уникальной кристаллической структуры, способной к избирательной сорбции углеводородов с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность), более активны и селективны в целом ряде нефтехимических процессов, чем применяемые до последнего времени оксиды дорогих металлов и нанесенные

металлические катализаторы [6]. Многочисленные исследования в области катализа показали [7-14], что цеолитные катализаторы являются наиболее перспективными для расширения ассортимента и рынка сбыта коммерчески привлекательной нефтепродукции из углеводородного сырья.

Из вышеизложенного следует, что рациональное использование легких алканов, входящих в состав природного, попутного и нефтезаводских технологических газов, и их каталитическая переработка остается актуальной проблемой.

**Основание и исходные данные для разработки темы.** Перед нефтегазовым сектором экономики стоит стратегическая задача внедрения инновационных наукоемких технологий с получением высококачественной готовой продукции.

Производство ароматических углеводородов основано на процессах классического каталитического риформинга и пиролиза в нефтепереработке [3,4,6]. Как известно, каталитический риформинг является одним из базовых процессов нефтепереработки, позволяющих получать высокооктановые компоненты моторных топлив и индивидуальные ароматические углеводороды. В процессе риформинга традиционно применялись оксидные или алюмомолибденовые, рениевые, платиновые катализаторы в среде водородсодержащего газа. Однако эти катализаторы обладают рядом недостатков - использование дорогостоящих компонентов, невысокая термическая стабильность, необходимость проведения сложной регенерации, протекание процесса риформинга под давлением водорода, значительные энергетические затраты. Все это обуславливает поиск и разработку более дешевых и высокоэффективных катализаторов, не содержащих благородных металлов, а также принципиально новых условий протекания реакций риформинга.

Как наиболее важные направления в развитии научных основ катализа выделяют применение и усовершенствование цеолитных катализаторов в существующих процессах (крекинг, гидрокрекинг), получение синтетического топлива, обессеривание, обезвреживание выхлопных газов ( $SO_x$ ,  $NO_x$ ) и расширение круга проводимых исследований. Одним из таких изысканий является разработка и применение новых способов и технических решений, касающихся каталитических систем на основе цеолитов. Эффективным способом повышения активности катализаторов конверсии компонентов газов в продукты высокой ароматичности является введение в состав катализатора металлов с переменной валентностью в качестве модификаторов и цеолитов в качестве носителей.

В связи с этим, тема диссертационной работы посвящена разработке новых катализаторов на основе цеолитов, модифицированных добавками элементов, и их использование в процессах получения ароматических углеводородов, что является актуальной и соответствует реализации положений Послания Главы Правительства РК в нефтегазовой и

нефтехимической отраслях, а именно на решение проблем переработки нефтегазового сырья, модернизацию технологий, экономических, экологических и социальных задач.

**Обоснование необходимости проведения данной диссертационной работы.** Поставленные стратегические цели и задачи отечественной нефтепереработки предельно четки, ясны и конкретны: повысить производство светлых моторных топлив и довести их качество до мировых стандартов по категории Евро 5 – 6.

В рамках модернизации и проектирования новых НПЗ, необходимо внедрять в существующие процессы переработки нефтяного сырья новые технические решения, в частности, связанные с получением жидких продуктов, используемых как высокооктановую добавку к бензинам или как ценное сырье для органического синтеза. Эта операция реализуется при переработке попутных и природных газов на цеолитсодержащих катализаторах. Обычно эти катализаторы состоят из следующих трех компонентов: кислотного (цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия), дегидрогидрирующего (металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W)) и связующего компонента, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру[12]. В отдельных научных публикациях содержатся сведения о том, что дополнительное введение в Me-содержащий цеолит других металлов с различной степенью валентности методом пропитки несколько улучшить показатели процессов переработки нефти и газов.

Поэтому представляло несомненный интерес изучение влияния на каталитические свойства высококремнеземных цеолитов добавки элементов-модификаторов в процессе ароматизации низших алканов.

Помимо практического интереса, вызванного расширением промышленного использования, цеолиты сами по себе являются объектами для научных исследований: они представляют собой пористые тела, характеризующиеся определенной структурой каркаса и регулярной геометрией полостей и каналов. Варьирование химического состава кристаллов и геометрических параметров (формы и размеров) внутрикристаллических пор, т.е. возможность их структурного и химического модифицирования также является особенностью цеолитов, что можно осуществлять, либо варьируя условия прямого синтеза цеолитов, либо изменяя химический состав кристаллов цеолитов одного и того же структурного типа. [13]. Параллельно с изучением каталитических свойств цеолитных материалов интенсивно ведутся исследования природы каталитически активных центров в этих материалах, а также механизмов каталитических реакций, происходящих с участием этих центров. Природа цеолитов неразрывно связана со знанием механизмов ароматизации C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов. Общего механизма, который бы описывал все известные экспериментальные данные в этой области, пока не существует.

**Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.** При выполнении диссертационной работы был проведен информационный обзор научно-технической литературы, в результате которого выявлено, что в процессах нефтепереработки углеводородного сырья, возникают серьезные проблемы, связанные с необратимой дезактивацией катализаторов в результате коксоотложения на активной поверхности, блокировки порового пространства и разрушения структуры катализатора. Эти проблемы решаются использованием высококремнеземных цеолитов, модифицированных различными активными добавками.

Необходимо отметить, что в патентной литературе не обнаружены данные об использовании предлагаемых в диссертационной работе синтезированных катализаторов, модифицированных следующими элементами Zn, La и P, а также их использование в процессе получения ароматических углеводородов из низших алканов.

**Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.** Метрологическое обеспечение при проведении экспериментов определялось наличием современных физико-химических методов анализа, выполненных с использованием сертифицированных методик, средств измерений, оборудования и приборов, проверенных органами Госстандарта Республики Казахстан и при поддержке специалистов соответствующих служб КазНУ.

**Актуальность темы.** В нефтехимическую и нефтеперерабатывающую промышленность вовлекаются альтернативные источники сырья: газоконденсаты, конденсаты, природные и попутные нефтяные газы, отходящие нефтезаводские газы, уголь и горючие сланцы с целью получения моторных топлив, низших олефинов, аренов и других ценных продуктов. Потенциальным сырьем для получения ценных нефтехимических продуктов является попутный нефтяной газ, относящийся по своему происхождению к природному углеводородному газу. Основная переработка ПНГ осуществляется непосредственно на месторождениях: генерация электрической и тепловой энергии; закачка в продуктивные нефтяные пласты для повышения пластового давления и нефтеотдачи. Необходимость рациональной утилизации попутного газа обусловлена сжиганием его в огромных объемах на факельных установках в нефтедобывающих регионах из-за невозможности или экономической нецелесообразности транспортировки его на газоперерабатывающие заводы. Ежегодно, согласно статистике, только в России сжигается около 25 млрд. м<sup>3</sup> газа, в РК – 1, 4 млрд. м<sup>3</sup> газа, а в реальности гораздо больше [14,15].

Наряду с попутным нефтяным газом, одним из основных источников сырья для производства органических соединений в ближайшей перспективе может стать природный газ, доказанные запасы которого в мире оцениваются в 144 трлн. м<sup>3</sup> и в Казахстане около 6,7 трлн. м<sup>3</sup> [16].

Глубокая переработка данных газов в сырье для химической промышленности затруднена в связи со сложностью активации метана - самой простой и наиболее стабильной молекулы среди углеводородов ряда алканов, характеризующийся высокой устойчивостью и инертностью (энергия диссоциации связей метана - 398 ккал/моль). Поэтому прямая конверсия природного газа в жидкие углеводороды ограничена, а практически все реализованные в промышленном масштабе технологии превращения природного газа в химические продукты имеют высокие CAPEX и OPEX затраты за счет его предварительного превращения в синтез-газ. В связи с этим, себестоимость получаемых конечных продуктов гораздо выше, чем аналогов нефтяного происхождения. Кроме этого, осуществить химическое превращение компонентов природного и попутного газов в жидкие органические соединения в одну стадию невозможно без применения высокоактивных бифункциональных катализаторов.

Перспективным направлением рационального использования попутного газа является развитие газоперерабатывающих производств в местах добычи нефтяного сырья, и переработка в присутствии цеолитных катализаторов с получением ароматических углеводородов.

Основными преимуществами цеолитсодержащих катализаторов являются экологичность, химическая инертность, высокая химическая и термическая стабильность, селективность, возможность изменения свойств путем модифицирования, длительность работы, технологичность использования, а также регенерируемость, т. е. восстановление активности отжигом кокса [6].

Ранние направления увеличения потенциала ароматических углеводородов при переработке жидких продуктов пиролиза осуществлялись на синтетических алюмосиликатах, однако, из-за наличия в продуктах остаточных количеств неароматических компонентов, а также сероорганических соединений, получаемые целевые бензол, толуол и другие характеризовались низким качеством [3].

В настоящее время особый интерес вызывают исследования, направленные на повышение эффективности каталитического действия высококремнеземных цеолитов в реакциях превращения углеводородов путем их модифицирования различными металлами [17-23]. Эти катализаторы характеризуются наличием набора кислотных центров, причем в реакциях участвует лишь их небольшая часть, специфичная для каждого типа реакций. В связи с этим исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов важно, как с научной точки зрения выяснения природы их активных центров, так и с практической целью усиления процесса ароматизации низших алканов.

Сегодня актуальной задачей в области нефтегазохимии является разработка цеолитсодержащих катализаторов целевой переработки алканов, исследование их физико-химических закономерностей, которые позволят заменить пиролитические процессы на каталитические, исключить

дорогостоящие на эффективные каталитические системы, а также создание новых технологий переработки углеводородного сырья и получения ценных нефтепродуктов для промышленности.

Таким образом, актуальность дальнейших исследований цеолитов и их использование в различных промышленно важных реакциях не вызывает сомнений, что и обусловило проведение данной работы.

**Научная новизна работы:** Предлагаемая разработка направлена на усовершенствование процесса превращения низших алканов, способствующего повысить эффективность получения целевого продукта – ароматических углеводородов. Новизна работы заключается в синтезе новых катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора, путем ионного обмена и температурной обработки, позволяющие увеличить активность и селективность катализаторов в отношении образования ароматических соединений из пропан-бутановой и пропан- пропиленовой фракций.

Сопоставление кислотных и каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов привело к выводу, что активность каталитической системы будет определяться кислотными свойствами цеолита в сочетании с распределением модифицирующих элементов и их взаимодействием с кислотными центрами цеолита.

Установлено влияние технологических параметров проведения процесса ароматизации - температуры и объемной скорости подачи сырья, на степень превращения газообразных углеводородов и выход жидких продуктов. Научно обоснован подход к подбору состава катализатора и оптимизации условий проведения реакции в зависимости от соотношения углеводородных компонентов в исходной газообразной смеси. На основании полученных результатов предложен механизм образования ароматических углеводородов в присутствии синтезированных микро-мезопористых материалов. Мезопорами традиционно принято считать поры в цеолите размером 2-50 нм (в работе были использованы цеолиты как MCM-40, ZSM-5/MCM-40), поры меньшего размера принято считать микропорами. Основными способами создания в цеолитах регулярной мезопористой структуры пор размером 2-50 нм является модифицирование цеолитов методами гидротермальной обработки, обработки растворами щелочей и другими химическими реагентами.

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.** Настоящая работа выполнялась в соответствии с программами научных исследований КазНУ им. аль-Фараби и Института топлива катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского в рамках Грантового финансирования фундаментальных и прикладных исследований МОН РК (2018-2021 гг).

**Цель работы.** Разработать эффективные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора; установление закономерностей на основе

исследования влияния пористой структуры, кислотных характеристик и каталитических свойств в процессе переработки легких алканов с получением ароматических углеводородов.

**Объекты и предмет исследований.** Первостепенной задачей на начальном этапе настоящей работы, стал поиск и создание катализаторов как альтернативны классическому катализатору риформинга, имеющим в своем составе дорогостоящие благородные металлы (например, платину).

Основные реакции, обеспечивающие образование ароматических углеводородов на первой стадии процесса платформинга – дегидрирование циклоалканов, для интенсификации которых необходимы активные центры катализаторов, в основе составляющих - металлы. Помимо наличия дегидрирующей функции, важными факторами при выборе катализаторов являются их устойчивость к каталитическим ядам и, конечно, стоимость. Исходя из вышеупомянутых критериев были проведены синтез и исследования катализаторов, имеющих в своем составе металлы, в процессе ароматизации легкого углеводородного сырья.

Объектами исследования являются низкомолекулярные углеводороды: пропан-бутановая и пропан-пропиленовая фракции- (алканы  $C_1-C_4$ ) и синтезированные цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные путем введения Zn, La и фосфора.

**Задачи исследования, их место в выполнении диссертационной работы в целом:**

– информационно- аналитический обзор научно- технической и патентной литературы и анализ существующих процессов ароматизации легкого нефтяного сырья и применяемых катализаторов;

–изготовление и монтаж лабораторной установки проточного типа (кварцевый реактор со стационарным слоем катализатора);

– синтез катализаторов и модифицирование их путем введения в структуру Zn, La и фосфора;

–исследование физико – химических свойств исходных объектов, промежуточных и конечных продуктов, микроструктурные и текстурные характеристики катализаторов, хроматографический анализ низших алканов и ароматических УВ;

–физико-химическое исследование структуры катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора и установление природы активных центров и оптимального состава каталитических систем;

–исследование влияния элементов различной природы на кислотные и каталитические свойства в конверсии низших алканов;

–определение концентрации и силы кислотных центров модифицированных цеолитов методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $NH_3$ );

–исследование влияния технологических параметров на выход целевых



продуктов, полученных в процессе ароматизации низших алканов на модифицированных ВКК; установление оптимальных режимов процесса;

–выявление основных закономерностей превращения низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (пропан-бутановая и пропан-пропиленовая фракции) на модифицированных катализаторах различного состава на основе цеолитов и установление механизма формирования катионных центров в процессе ароматизации.

**Методологическая база научных исследований.** Методология исследования заключалась в системном изучении эффективности различных катализаторов в процессе ароматизации легких алканов с применением стандартных методов анализа физико-химических свойств полученных продуктов.

Для проведения научных исследований по теме диссертации использованы нижеследующие современные приборы и лабораторное оборудование: муфельная электрическая печь; хроматографы «Хроматэк-Кристалл» и «Agilent» скатарометром и пламенно-ионизационным детектором. ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне 500-4000 см<sup>-1</sup>. Исследования методами ПЭМ и СЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-125, U<sub>уск</sub>=75кВ и на приборе FEI QuantaInspect и Tescan MIRA3 LMU (США) с помощью стандартного метода подготовки образцов. В ряде случаев синтезированные продукты были охарактеризованы с использованием оптического микроскопа МИН-8.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- синтез катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, модифицированных добавками элементов цинка, лантана, фосфора позволяет увеличить выход ароматических углеводородов при переработке пропан-бутановых фракций до 43,6%;

- закономерности формирования активных фаз на цеолитной основе, влияние природы модифицирующих добавок, изменения микроструктурных и текстурных характеристик (размер пор, удельная поверхность), кислотных и каталитических свойств (от 21,23 до 37,00 \* 10<sup>-4</sup> моль/г) при конверсии газовых смесей;

- определена и выбрана наиболее активная и селективная каталитическая система из исследованных катализаторов в процессе ароматизации легкого углеводородного сырья (Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

- обоснован и предложен механизм процесса получения ароматических соединений из природных газов на синтезированных высокремнеземных цеолитных катализаторах, модифицированных цинком, лантаном и фосфором.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные по изучению закономерностей превращения низших алканов в присутствии модифицированных высококремнеземных цеолитных катализаторов могут служить основой создания новых многокомпонентных систем для получения

ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов моторных топлив, соответствующих современным экологическим требованиям.

Разработанный способ получения ароматических УВ, в присутствии модифицированных катализаторов может быть использован для переработки широкой фракции легких углеводородов и попутных нефтяных газов и может быть использован на нефтегазохимических предприятиях РК.

Разработанная методика проведения процесса ароматизации низших алканов в присутствии высококремземных цеолитов, модифицированных добавками элементов, рекомендована к использованию в КазНУ им. аль-Фараби при проведении практических занятий и лабораторных работ в цикле подготовки магистров по специальности 6D073900 - Нефтехимия (дисциплины «Химические технологии органических веществ»).

**Степень достоверности.** Достоверность результатов обеспечена проведением каталитических испытаний на лабораторной установке, оснащенной современным аналитическим оборудованием, хорошей воспроизводимостью и согласованностью достигнутых на ней экспериментальных данных: интерпретация полученного материала обоснована и изложена с позиций современных представлений в области катализа и нефтехимии, с возможными ошибками эксперимента менее 5%, с доверительным интервалом – 95%.

Состав и характеристики синтезированных цеолитных носителей и катализаторов на их основе подтверждены комплексом физико-химических методов исследования: ААС, ПЭМ, СЭМ, EDX, ИК-спектроскопия, ТПД (NH<sub>3</sub>); результаты работы, полученные различными методами, хорошо согласуются и дополняют друг друга. Адаптация данных физико-химических исследований проведена в соответствии с общеизвестными данными научно-исследовательских групп с указанием авторов и ссылок с наименованиями литературных источников.

**Личный вклад автора.** Теоретическое обоснование проблемы и подходов к исследованию цеолитсодержащих систем, модифицирование их различными элементами и применение их к легкому углеводородному сырью, а также цели и задачи исследования сформулированы научным руководителем и автором. Обзор научно-технической литературы, синтез материалов, эксперименты и анализ их физико-химических свойств, каталитических характеристик, выполнены непосредственно автором. Систематизация и интерпретация полученных результатов, написание и подготовка публикаций по теме исследования осуществлялись с участием соавторов публикаций. Диссертантом освоены методики приготовления модифицированных каталитических систем и определения их физико-химических, структурных и каталитических свойств.

Физико-химические исследования катализаторов осуществлялись совместно с сотрудниками кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ им. М. Ломоносова (г. Москва, Россия)

**Публикации и апробация работы.** Результаты исследований диссертационной работы опубликованы в 9 научных трудах, в том числе:

- 4 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК;

- 3 тезисы докладов

- 2 статьи, опубликованные в международных изданиях, имеющих по данным информационной базы Томсон Рейтер (ISWEB of Knowledge, Tomson Reuters) ненулевой IF, или входящем в базу данных Scopus.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения. Работа изложена на 114 страницах, содержит 19 таблиц, 28 рисунков. Список использованных источников включает 143 наименований.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В настоящее время основным направлением развития каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии является создание новых катализаторов и технологий на их основе для получения ценных химических продуктов из природного и попутного нефтяного газов, отходящих нефтезаводских газов, газового конденсата. Использование этих важнейших энергоносителей остается до настоящего времени некачественным: наряду со значительными потерями легких углеводородов при транспортировке и первичной переработке имеет место их нерациональное применение (в частности, в качестве технологического и бытового топлива), а также сжигание на факелах. В результате не только теряется ценное химическое сырье, но и постоянно ухудшается экологическая обстановка в регионах добычи и переработки нефти и газа [12].

Основными компонентами указанных видов углеводородного сырья являются низкомолекулярные парафины, которые в настоящее время не находят рационального квалифицированного применения из-за высокой термодинамической устойчивости их молекул и используются в качестве химического сырья лишь в небольшом числе технологических процессов.

Задача оптимального использования всех углеводородных компонентов природного, попутного нефтяного и нефтезаводских газов, а также газового конденсата может быть решена путем внедрения в нефтепереработку процесса дегидроароматизации парафиновых углеводородов. В этой связи при рассмотрении каталитических технологических схем наибольший интерес представляет собой каталитический крекинг, который способен из низкокачественного, малоценного и дешевого тяжелого сырья получать компоненты высококачественного топлива, с октановым числом 85-95. Помимо этого, данный процесс сопряжен с побочным получением таких продуктов, как смешанные газы, по составу представляющие собой пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые газы, которые, в свою очередь, являются сырьем для производства различных углеводородов, например эфиров, алкилатов и др.

Повышенный спрос на нефтепродукты высокого качества и ужесточение экологических требований к высокооктановым бензинам с большим содержанием изоалканов и ограниченным ароматическими углеводородами, требует совершенствования технологий риформинга и разработки более эффективных каталитических систем, обеспечивающих получение моторных топлив оптимального и качественного состава [25,26].

Альтернативным решением для получения автобензинов с высокими октановыми характеристиками, но не содержащих ароматические углеводороды, является изомеризация бензиновых фракций НК-100 °С. Комбинирование процессов риформинга и изомеризации превращается в технологическую необходимость, приобретая практическое значение в

производстве моторных топлив, обеспечивающим значительный рост ОЧ во фракциях C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> [18].

Именно риформинг-процесс и изомеризация их высокий уровень, технические и экономические показатели, во многом будут предопределять эффективность переработки легкого углеводородного сырья в целом.

Одним из возможных направлений использования газообразных углеводородов является получение ароматических углеводородов в присутствии катализаторов. Ароматизация легких углеводородов представляет собой сложный многостадийный процесс, поэтому для его осуществления необходимо использовать катализаторы, обладающие бифункциональными свойствами, и среди них повышенный интерес вызывают высококремнеземные цеолиты, модифицированные активными добавками [27].

Цеолитсодержащие системы получают все более широкое изучение и в научной сфере в связи с их разнообразным применением в различных отраслях промышленности.

Цеолиты (силикаты с каркасной структурой) и глины (природные слоистые силикаты), как материалы, обладающие рядом уникальных свойств, таких как способность к ионному обмену, высокая катионно-обменная емкость, микро- и нанопористая структура, наличие поверхностных активных центров различной природы [29].

Из вышеизложенного следует, что изучение и практическое применение цеолитсодержащих композиций, представляющие бифункциональные катализаторы с поверхностными кислотными центрами, модифицирование которых приводит к формированию новых активных центров, очень актуально на сегодняшний день [28-33].

Создание перспективных катализаторов переработки легких углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> невозможно без получения детальной информации о физико-химических свойствах и структуре цеолитов, химической природе активных центров и способах их модифицирования [34- 39].

## **1.1 Общие сведения о физико-химических свойствах и структуре цеолитов**

Физико-химические свойства цеолитов существенно зависят от содержания основной (цеолитовой) фазы в породе, типа катионообменной формы, структуры и характера примесей.

Изучение природы каталитического действия цеолитных катализаторов, модифицированных катионами различных металлов и проявляющих активность в химических реакциях, особенно важно для современной науки. Для этого требуется исследование активных кислотных и металлических центров цеолитов, а также взаимодействия молекул n-парафинов с этими центрами. Вместе с тем, к настоящему времени исчерпывающих сведений о природе каталитического действия многих катализаторов на основе цеолитов

все еще не получено. В современной научной литературе существуют различные взгляды на природу катионных центров в цеолитах и их роль в каталитических реакциях

Цеолиты являются отличной матрицей для введения катионов различных металлов, кластеров полупроводников и других неорганических и органических композитов, при создании систем с уникальными химическими и физическими свойствами [21].

Синтетические цеолиты обладают рядом основных преимуществ: однородностью химического и фазового состава, кроме того, в лабораторных условиях могут быть получены требуемые структуры, которые не встречаются в природе. Они также являются уникальными материалами, которые обладают свойством поглощать и прочно удерживать в своей структуре, как различные ионы металлов, так и наночастицы металлов, что открывает возможности для создания материалов, свойства которых могут быть использованы на практике при создании биоцидных сорбентов и высокоэффективных катализаторов.

Многие работы, проведенные за последние 20 лет [12-28], доказывают, что катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) представляют собой широкую перспективу получения высококачественных продуктов.

Помимо каталитических свойств цеолитов активно изучаются и ионообменные свойства, которые существуют благодаря значительной подвижности компенсирующих заряд каркаса катионов. Ионный обмен является одним из наиболее ценных методов, используемых для удаления ряда токсичных веществ, в том числе тяжелых металлов, из промышленных и сточных вод [29].

Цеолиты обладают высокой сорбционной способностью, обусловленной их большой ионообменной емкостью, и являются интересными объектами для исследований их сорбционных свойств, которые в свою очередь зависят от количества и характера катионов, находящихся в промежутках между тетраэдрами и компенсирующими в каркасах цеолитов отрицательные заряды алюмоокислородных тетраэдров. Зная структурный тип цеолита, можно рассчитать общий свободный объем, присутствие катионов металлов в полостях цеолита значительно уменьшает объем пор. Кроме того, катионы вместе с их гидратными оболочками определяют геометрию полостей в каркасах цеолитов и архитектуру каркасов, строящихся из разнообразных структурных единиц, а также и структуру самих этих единиц [10,21, 30].

## **1.2 Структура и активные центры высококремнеземных цеолитов**

Природные цеолиты представляют собой структуры, имеющие однородные поры молекулярных размеров и делятся на два типа:

- 1) Цеолиты с жесткой трехмерной каркасной структурой;
- 2) Цеолиты с подвижной, но мало устойчивой структурой [10].

В первую группу входят такие цеолиты как: полингит, фожазит, феррьерит, эрионит, морденит, шабазит и им подобные. Все эти природные высококремнеземные минералы имеют вполне устойчивую структуру. Вторая группа природных цеолитов слоистой структуры представлена такими минералами, как клиноптиллолит, гейландит, десмин и многие другие, свое название получили из-за своей малоустойчивости к относительно высоким температурам и воздействию разных кислот.

Слоистые силикаты составляют  $\frac{3}{4}$  осадочного чехла земной коры. К ним относятся глины и глинистые минералы - каолинит, монтмориллонит, сепиолит, палыгорскит, вермикулит и т.п. [10, 21]. Хотя в настоящее время известно свыше 30 природных цеолитов, только 8 из них (анальцит, шабазит, клиноптиллолит, эрионит, ломонтит, морденит и филлипсит), встречающиеся в основном в осадочных породах, имеют промышленное значение. Трудности использования связаны с разведкой, изучением и разработкой месторождений. Эффективных способов обогащения пород не существует, поэтому на практике используют только богатые залежи цеолитов. Природные формы минералов являются сложными и непостоянными по составу многокомпонентными системами.

Химический состав цеолитов в упрощенном виде может быть представлен формулой:  $[Mx/n] \cdot [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ , где M – катионы с валентностью n (обычно это  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), z – число молекул адсорбированной воды, а отношение y/x может изменяться в широких пределах [3, 10].

В качестве катионов металла могут выступать щелочные и щелочноземельные металлы 1 или 2 группы. Значительный объем межкристаллического пространства и развитая структура взаимосвязанных полостей определяет уникальные свойства цеолитов. В зависимости от количественного отношения оксида кремния к оксиду алюминия, цеолиты подразделяются на различные типы: пентасилы, ZSM-5, фожазиты, Beta, цеолит Б и др.. В нефтепереработке чаще всего применяются высококремнеземные цеолиты семейства ZSM, особенностью которых является структура с низким содержанием атомов алюминия, равномерно распределенному по объему кристаллитов.

Цеолиты со структурой ZSM-5, в решетке которых алюминий отсутствует, получили название силикалиты. Так как отношение Si/Al в ZSM-5 велико, количество компенсирующих катионов в катионсодержащих ZSM-5 мало. Большая часть катионов расположена в каналах цеолита и доступна для проникающих молекул. Возможна также локализация катионов в узких пятичленных каналах. Пространственно одновалентные компенсирующие катионы могут быть удалены друг от друга, так же как и алюминий-кислородные тетраэдры, заряды которых они компенсируют.

Описание структуры цеолита почти всегда начинается с описания каркасного типа относительно размера отверстий пор и размерности системы

каналов. Тетраэдр  $TO_4$ , где T – атом Si или Al является основной структурной единицей цеолитов. При соединении тетраэдров через кислородные атомы, образуются вторичные структуры: различные кольца, призмы и более сложные многогранники, которые объединяясь, формируют систему полостей и каналов цеолитов. Существует широкий класс цеолитоподобных структур, в которых алюминий и/или кремний замещены на железо, бор, галлий, титан, германий, фосфор и т. д. В настоящее время известно более 200 различных структурных типов цеолитов, большая часть которых синтезирована искусственным путем [38].

На рисунке 1 схематически (T-атомы соединены прямыми, а на самом деле в кольце из T-атомов три атома кислорода расположены над, а три под плоскостью кольца) изображен фрагмент цеолита типа фажозита.

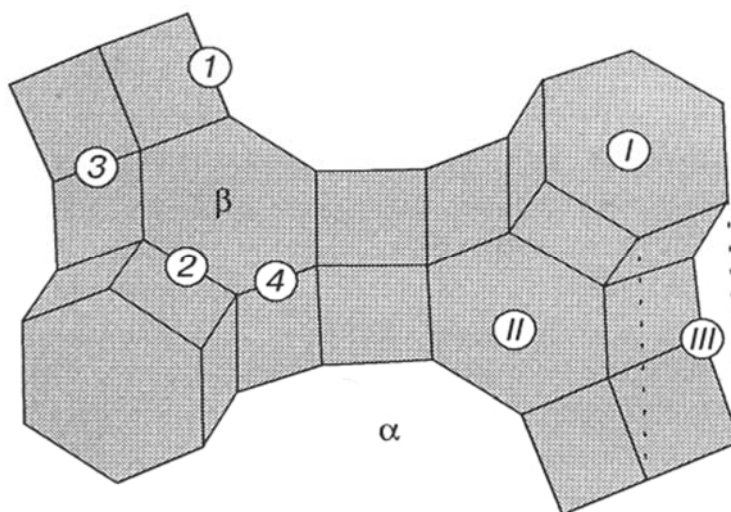


Рисунок 1- Фрагмент структуры цеолита типа фажозита: I-III-места локализации катионов, 1-4- кристаллографические позиции атомов кислорода,  $\alpha$ -большая полость,  $\beta$ - малая полость (адаптировано из[10]).

В качестве приблизительного ориентира можно использовать следующие значения для 8-членных колец, 10- членных колец, 12-членных колец, диаметры (рассчитанные с помощью радиуса молекулы кислорода 0.135 нм) соответственно 0.41, 0.55 и 0.74 нм. Пористая структура может быть одно-, двух- или трехмерной, каналы могут быть соединены между собой. Эти особенности цеолита играют важную роль в диффузии молекул. Размер, форма каналов и полостей цеолитов влияют на скорости диффузии и адсорбции/десорбции газа и могут быть использованы для регулирования как адсорбционных, так и каталитических свойств [36].

В цеолитах алюминий, так же как и кремний, находится в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещает кремний в кремне-алюмокислородном каркасе. Отрицательный заряд тетраэдров компенсируют катионы щелочных и щелочноземельных катионов, расположенные в полостях цеолита.



Поскольку алюминий и кремний могут быть замещены соответственно на бор, галлий или германий, фосфор, то можно приготовить композиции разного состава, обладающие свойствами цеолитов и обозначаемые как цеолитоподобные структуры.

Соотношение кремния к алюминию в кристаллической решетке цеолитов может меняться в довольно широких пределах, но для алюминия существует верхний предел. Лёвенштейн сформулировал эмпирическое правило, согласно которому содержание алюминия в тетраэдрических позициях в кремнеалюмоокислородных каркасах может быть либо меньше, либо равно содержанию кремния, но не может быть больше его. Из этого правила следует, что в каркасах цеолитов возможны лишь связи типа Si-O-Si и Si-O-Al, тогда как связи типа Al-O-Al невозможны [10,21]. Поэтому соотношение Si/Al не может быть меньше 1. Чередующиеся кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдры соединяются в трехмерных каркасных структурах цеолитов таким образом, что все атомы кислорода оказываются поделенными между двумя соседними тетраэдрами (рисунок 2). Цеолиты обладают структурой, образованной из сочлененных через общие вершины тетраэдров  $[AlO_4]$  и  $[SiO_4]$ . Тетраэдр типа  $[AlO_4]$  имеет отрицательный заряд, по этой причине его количество равно числу противоионов - протонов или катионов, таких как натрий, калий, магний, кальций, стронций, барий и др. В тех случаях, когда в качестве противоионов присутствуют протоны, цеолиты называют кислотными, а когда противоионом являются катионы щелочных металлов – основными [30].

С точки зрения размеров пор, как указано на рисунке 2, цеолиты могут быть разделены на узкопористые, содержащие микропоры малых размеров 0.3-0.45 нм (цеолит А); со средним размером пор, обычно образованных 10-членными кольцами (0.4-0.6 нм, пентасилы, ZSM-5); крупнопористые цеолиты с порами размеров 0.6-0.8 нм, образованными 12-членными кольцами (фожазиты, Beta, цеолит Б), а также цеолиты с порами экстрабольших (> 0.8 нм) размеров (морденит, цеолит В).

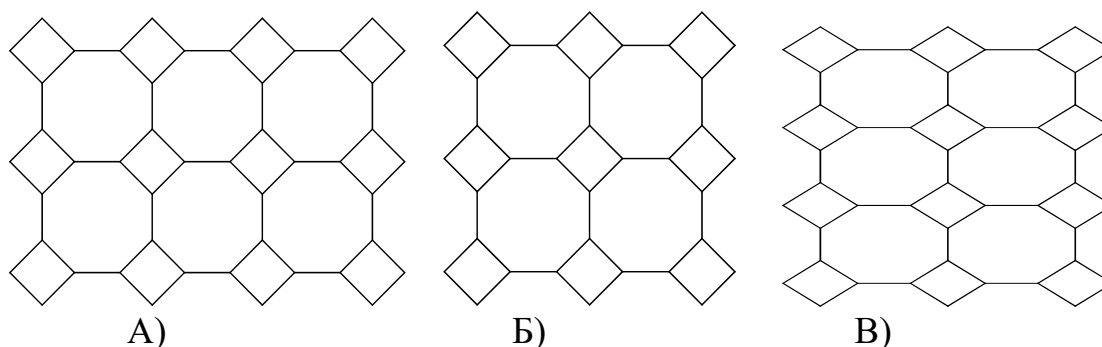


Рисунок 2–Схемы кристаллических структур цеолитов [21]

На сегодняшний день новые синтетические цеолиты вносят в международную базу данных (IZA) и обозначают в виде трехбуквенного кода,

который обозначает топологию каркаса материала. Иногда синтетические цеолиты обозначают по названиям соответствующего природного минерала, например "цеолит типа анальцима", "цеолит типа морденита". [22, 38]. Цвет минералов зависит от вида и количества примесей и может быть белым, розовым, серо-зеленым, серо-синим, бурым, красным. Твердость по минералогической шкале I и плотность около  $1800 \text{ кг/м}^3$ , сингония моноклинная или ромбическая [25].

Кристаллическая структура этих минералов состоит из трехслойных пакетов, содержащих два кремнекислородных тетраэдрических слоя и размещенный между ними октаэдрический бруситовый или гиббситовый слой (рисунок 3). Между пакетами находятся молекулы воды и обменные катионы. Пакеты монтмориллонит (ММТ) имеют симметричную структуру и обращены друг к другу одноименно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные слои и алюмо(магниево)-кислородно-гидроксильные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса.

Наряду с первичными строительными блоками, в качестве которых выступают тетраэдры, принято выделять вторичные строительные блоки – характерные группировки тетраэдров, наблюдаемые в нескольких структурах [24]. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца (из 4, 5, 6, 8, 10, 12 Т-атомов), призмы и более сложные многогранники. В таких фрагментах угол Т-О-Т между тетраэдрами колеблется около величины  $140^\circ$ . [21].

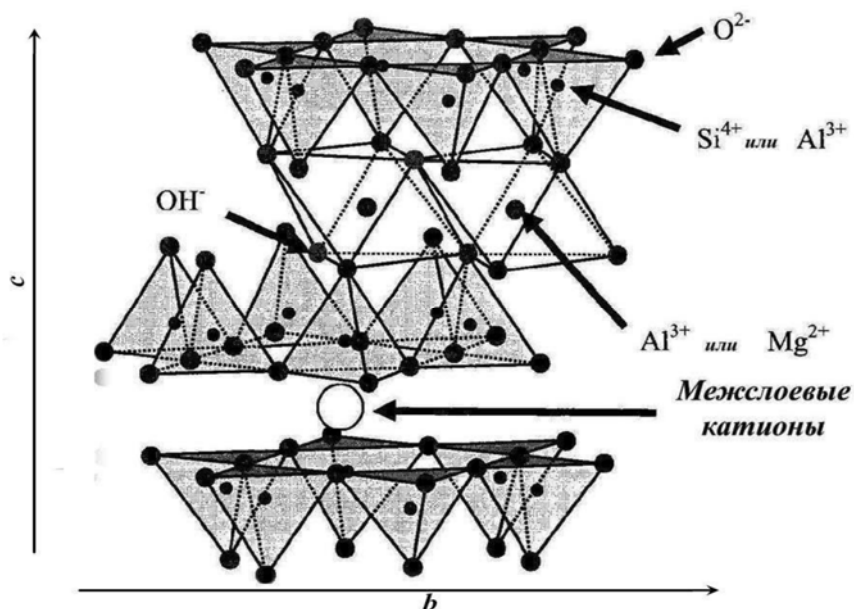


Рисунок 3- Кристаллическая структура монтмориллонита (адаптировано из [10])

Приведенные выше размеры могут быть несколько различными в пределах одного структурного типа, поскольку они зависят от соотношения кремния к алюминию, типа катионов, адсорбции различных молекул, в первую

очередь воды. Так, для цеолитов КА диаметр кольца равен 0,3 нм, NaA - 0,42 нм, а в СаА - 0,5 нм. При увеличении температуры Т атомы могут смещаться от положения равновесия на 0,01-0,02 нм.

Примеры вторичных структурных единиц, а также формирование из них структуры цеолитов проиллюстрированы рисунками 4 и 5.

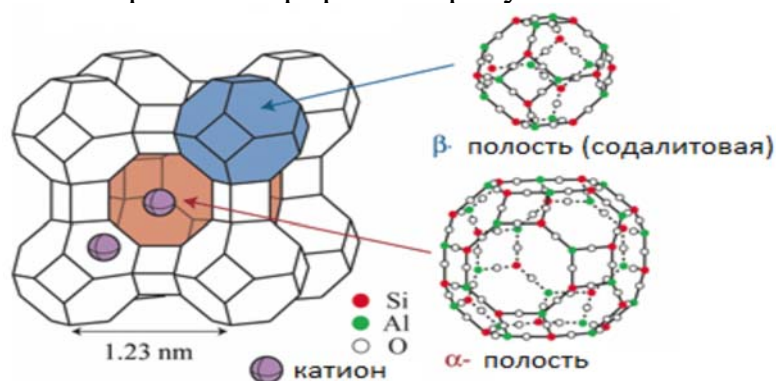


Рисунок 4 - Схема строения цеолита А (LTA) (адаптировано из [30])

Особенностью архитектуры кремне-алюмоокислородных каркасов цеолитов является наличие системы регулярных каналов и сообщающихся полостей, способных удерживать ионы, атомы и молекулы веществ, чей размер соответствует размеру свободного пространства. По размеру пор цеолиты условно делятся на узкопористые (3; 4; 5 Å -LTA), среднепористые (5,5 Å - MFI) и широкопористые (8Å - FAU, 6,4x7,6 Å - BEA). Относительно недавно были синтезированы мезопористые цеолиты: VPI-5, MCM-22 с порами – 12 Å[39-43]. Максимальные размеры каналов и полостей в цеолитах могут достигать 1-1.5 нм. По данным метрологических исследований высокая точность оценки размера частиц по уравнению Шеррера-Селякова может быть обеспечена для кристаллитов размером менее 50–60 нм[39].

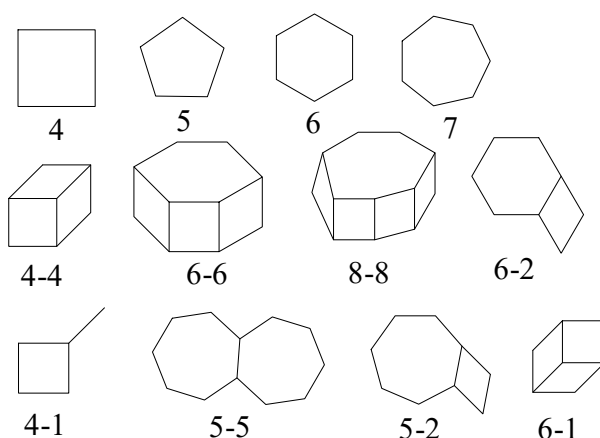


Рисунок 5 - Вторичные структурные единицы в цеолитах [21])

Первые исследования в области синтеза цеолитов были проведены Р.М. Баррером [3,10]. Активность в основном определяется свойствами поверхности: наличием кислотных центров и наличием активной фазы

металла, в виде наночастиц и кластеров металлов. Селективность обеспечивается микропорами цеолита, их размер может варьироваться в диапазоне 0.2 - 1.2 нм, который совпадает с размерами многих углеводородных молекул.

В лабораторных условиях могут быть получены мезопористые цеолиты с размерами пор 1.2 нм (VPI-5) и 1.5 нм (MCM-41). Геометрия пор может быть описана в терминах системы каналов, которые могут быть линейными, синусоидальными, одно-, дву- и трехмерными – в зависимости от наличия пересечений каналов в трех измерениях. Поры могут иметь форму полиэдрических ячеек, связанных между собой окнами (рисунок 6). [21].

В работах [41] был предложен подход описания структуры цеолитов с использованием нового вида строительных единиц – природных тайлов (naturaltile) или природных строительных единиц (naturalbuildingunits). В основе подхода лежит предположение, что структура любого цеолита может быть представлена в виде ансамбля из нанокластеров.

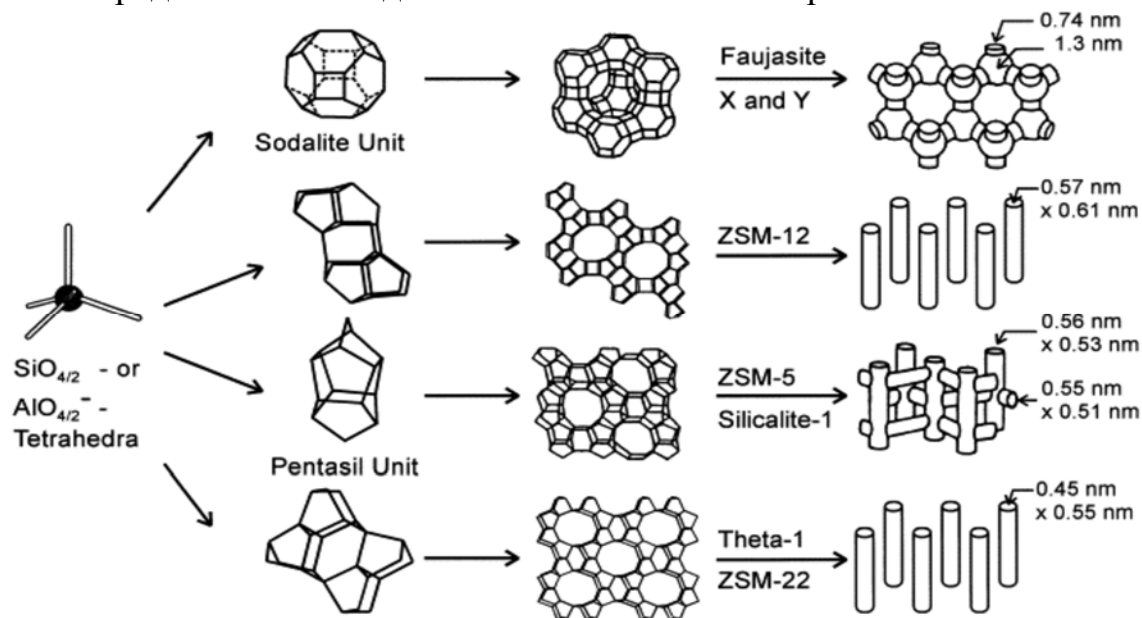


Рисунок 6 -Структурные единицы и размеры каналов некоторых цеолитов(адаптировано из [41])

Диаметр пор в цеолитах зависит от числа тетраэдров кремния и алюминия (табл.1)

Таблица 1 - Зависимость диаметра пор в цеолитах от числа тетраэдров кремния и алюминия(адаптировано из [10])

Число тетраэдров в кольце	Максимальный свободный диаметр пор, нм	Тип цеолита
9	0,28	-
8	0,43	Эрионит
10	0,63	М-5,ферьеирит

12	0,80	Морденит, X,Y
18	1,50	-

Кроме того, размер пор зависит от типа ионообменного катиона. Молекулы типа аммиака, водорода, кислорода и аргона могут проходить практически через все поры цеолитов. В работе [42] было проведено исследование различных типов цеолитов для определения зависимости размера пор на селективность превращения органических молекул. Авторы отмечают высокую селективность образования *n*-ксилола при алкилировании толуола метанолом. Селективность образования данного изомера на цеолите ZSM-5, модифицированного фосфором и бором, составляет 97%.

В последнее время быстро развивались экспериментальные методы исследования цеолитов, которые включают рентгеновскую дифракцию высокого разрешения, методы спектроскопии ЯМР твердых тел, основанные на сужении линий при вращении под магическим углом (MAS NMR), кросс-поляризационной ЯМР спектроскопии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, электронной спектроскопии высокого разрешения, калориметрии [42-52]. С помощью ЯМР были экспериментально зафиксированы многие процессы, реально протекающие на поверхности кислотных катализаторов, а также идентифицированы интермедиаты, которые играют существенную роль в активации и превращении углеводородов, но остаются «невидимыми» для обычных методов исследования *in situ* [47].

Сведения о структурных и фазовых изменениях дают термогравиметрический и дифференциальный-термический анализы. При одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температур между ними обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями, или реакциями в исследуемом образце. Наличие эндо- или экзо- эффектов дает возможность определять стабильность цеолитных каркасов, что имеет особое значение при их активации и регенерации[30].

Инфракрасная спектроскопия несет информацию об изменении структурных деталей в материале, кроме того, её можно использовать, чтобы подтверждать кислотный характер и каркасное строение, а также помогает связывать с другими общими структурными характеристиками цеолитов.

С помощью рентгено-дифракционных методов исследования можно построить только усредненную модель структуры, а не особенности расположения отдельных атомов или групп атомов[51]. Для решения указанных проблем применяют теоретические методы, основанные на компьютерном моделировании сложных цеолитных систем, квантово-химические методы, дающие важную информацию о структуре, взаимодействии молекул, функциональных групп и активных центров с атомными группировками в каркасе цеолитов[52].

Указанные выше методы исследования дают ценную информацию о структуре цеолитов, положении различного типа включений в его порах, наличии дефектов связности, но имеют существенные ограничения, преодолеть которые пока невозможно. Например, установить положение и конформационное состояние сложных органических SDA, молекул воды, фторид-ионов и гидроксильных групп, установить энергетические характеристики межчастичных взаимодействий не представляется возможным.

### **1.3 Кислотные свойства высококремнеземных цеолитов**

Лишь в 60-е годы XX века были обнаружены уникальные каталитические свойства цеолитов, а за это время они из объекта лабораторных исследований превратились в важнейший компонент промышленных катализаторов и нашли широкое применение во многих отраслях химической промышленности [53,54].

Кислотные свойства цеолитов имеют непосредственное отношение к формированию каталитически активных центров, поэтому исследования кислотности обобщены в большом количестве обзорных работ [30-36]. Теоретические и методические аспекты кислотности освещены в работах [27-32]. По мнению авторов, термин "кислотность" объединяет три параметра: природу, число и силу кислотных центров.

Каталитическое действие цеолитов зависит от большого количества факторов, среди которых наиболее важными являются:

- 1) кислотные свойства цеолитов;
- 2) соотношение размеров полостей и каналов их кристаллической решетки и размеров реагирующих молекул.

Очевидно, что на поверхности любого оксида в присутствии паров воды концевые атомы замыкаются гидроксильными (ОН) группами. Понятно, что свойства таких ОН-групп определяются природой атомов, с которыми они соединены. Из неорганической химии известно, что ОН-группы в серной кислоте являются донорами протонов (кислота по Бренстеду), а в основаниях они взаимодействуют как ионы гидроксила [33]. Близкие ситуации реализуются на поверхности твердого тела. Различными исследователями было доказано, что превращения углеводородов на алюмосиликатах связаны именно с тем, что ОН-группы их поверхности обладают свойствами кислоты Бренстеда, т.е. способны полностью или частично передавать протон молекуле углеводорода. Кислотные свойства характеризуют числом кислотных центров на единицу поверхности и их силой - способностью взаимодействовать с органическими основаниями разной и известной силы или аммиаком.

В рамках одного структурного типа цеолита кислотные свойства можно целенаправленно регулировать, изменяя природу и концентрацию обменных катионов, мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , условия термообработки, при

этом замена щелочных катионов на  $H^+$  приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров [55-57]. Изменение кислотных свойств цеолитных катализаторов можно объяснить тем, что в процессе приготовления и термической обработки цеолита происходит взаимодействие ионов металлов с гидроксильными группами, в результате чего происходит уменьшение концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров и образование новых более сильных льюисовских кислотных центров. Кроме того, часть наночастиц металлов и их различных окисленных структур проникают в микропоры цеолита и распределяются по поверхности катализатора, где они с координационно-ненасыщенными ионами Al кристаллической решетки образуют дополнительно льюисовские кислотные центры [57].

Каталитическая активность цеолитов объясняется тем, что при замещении кремния алюминием в узлах кристаллической решетки нарушается зарядовый баланс. Катионы металлов или протоны компенсируют избыточный отрицательный заряд каркаса. В первом случае образуются кислотные центры Льюиса, во втором – Брэнстеда (Si-OH-Al). В зависимости от величины фактического заряда на катионе/протоне и кислороде цеолит будет проявлять кислотные или основные свойства, и его можно называть твердой кислотой или основанием [36].

Благодаря наличию кристаллической структуры с жестко заданным размером каналов и полостей в микропористой структуре, цеолиты эффективно применяют для разделения смесей газов и жидкостей, тонкой очистки веществ, а также в качестве катализаторов.

Описаны многочисленные моно- и биметаллические нанесенные катализаторы, в которых в большинстве случаев в качестве активного компонента используются металлы, содержащие вакантные d- и f-орбитали [54-58]. По ним, как правило, происходит координация кислородсодержащих компонентов, участвующих в целевой реакции: спирта и окислителя.

Применительно к механизму каталитического акта используются два типа катализаторов: благородные металлы и неблагородные переходные металлы. Разделение на классы биметаллических катализаторов, содержащих одновременно металлы обоих типов, достаточно условно. Если при введении благородного металла не происходит принципиального изменения каталитических свойств системы, то их можно отнести ко второму типу, в обратном случае – к первому [55].

Одним из основных методов для исследования кислотно-основных свойств поверхности цеолитных катализаторов в настоящее время является термопрограммированная десорбция (ТПД), предложенный в 1974 году [56-58].

Для дифференцирования кислотных центров по силе был разработан метод, позволяющий охарактеризовать распределение адсорбционных центров по энергии активации десорбции на основе данных термопрограммированной десорбции аммиака. Термодесорбция аммиака

проводилась при постоянной скорости газа-носителя 120 см /мин с программированным нагревом образца - 15 град/мин. [33,34].

В работе [53] приведены результаты исследования кислотных свойств рекристаллизованных образцов методом ТПД -аммиака которые показали, что увеличение степени рекристаллизации приводит к снижению количества кислотных центров, в то время как общее содержание алюминия практически не изменяется. Это связано с тем, что алюмосодержащие фрагменты встраиваются в стенки мезопористого материала и становятся недоступными для молекул аммиака либо образуют более слабые Для мезопористого образца МСМ-41 кривая термодесорбции содержит только один широкий пик с максимумом при  $\sim 290^{\circ}\text{C}$ , соответствующий кислотным центрам средней силы. Помимо изменения общего количества центров, изменяется и их распределение по силе.

В работах [57] исследовано влияние различных модифицирующих элементов, изучение влияния природы и концентрации переходных металлов (Fe, Zn, Cu, Ni) и фосфора на кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции.

Введение модификатора в исходный цеолит во всех случаях способствует уменьшению  $T_{\text{max}}$  и, соответственно, энергии активации десорбции I пика, что может свидетельствовать о снижении силы кислотных центров данного типа. В частности, модифицирование цирконием методом механического смешения приводит к заметному увеличению  $T_{\text{max}}$  с 653 до 663 К и энергии активации десорбции с 90 до 96 кДж/моль. В случае модифицирования HZSM-5 цирконием методом ионного обмена и гафнием обоими методами  $T_{\text{max}}$  второго пика несколько снижается. Введение титана механическим смешением не способствует заметному изменению  $T_{\text{max}}$  и энергии активации десорбции по сравнению с исходным цеолитом [35,37].

При прокаливании (выше  $600^{\circ}\text{C}$ ) происходит дегидроксилирование (выделение воды при взаимодействии двух OH-групп), приводящее к уменьшению числа центров протонной кислотности и сопровождающееся выходом части атомов алюминия из тетраэдрических положений. Меняя режим тепловой обработки можно изменять соотношение центров кислот Бренстеда и Льюиса, создавать окислительно-восстановительные центры, роль которых играют атомы кислорода цеолита [59].

Исследования каталитической активности Zr-содержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии низших алканов и метанола показали, что для образца, полученного методом ионного обмена, степень конверсии при увеличении температуры возрастает с 37 до 63 %. На  $5\%\text{ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ , модифицированном методом механического смешения, степень конверсии и селективность по алкенам при повышении температуры с 773 до 873 К также увеличиваются [46].

Модифицированные Hf-содержащие катализаторы обладают наименьшей каталитической активностью в отношении образования алкенов.



Так максимальное значение селективности по алкенам на образце, модифицированном методом механического смешения - 23.3 мас.% при 873 К, т.е. практически идентичное значению селективности на исходном цеолите, а степень конверсии составляет 54 %, что также ниже значений степеней превращения, характерных для Zr- и Ti-содержащих цеолитов, модифицированных подобным способом[47].

Активность таких катализаторов, как алюмосиликаты, применяющихся при крекинге нефти, определяется присутствием на их поверхности кислот Бренстеда и Льюиса. Их структура аналогична структуре кремнезема (диоксида кремния), в котором часть атомов  $Si^{4+}$  замещена атомами  $Al^{3+}$ . Лишний отрицательный заряд, возникающий при этом, может быть нейтрализован соответствующими катионами. Если катионами являются протоны, то алюмосиликат ведет себя как кислота Бренстеда [60].

Изучение и регулирование кислотно-основных свойств поверхности цеолитов представляет практический интерес для решения многих задач сорбционных и каталитических процессов. Кроме того, цеолиты обладают селективностью в отношении размера реагирующих молекул. Их селективность обусловлена размером пор, через которые могут проходить молекулы лишь определенных размеров и формы. Это касается как исходных веществ, так и продуктов реакции.

Объяснение высокой активности в образовании алкенов катализаторов, модифицированных методом механического смешения, по сравнению, как с исходным цеолитом, так и с образцами, полученными методом ионного обмена, может быть получено после детального изучения кислотных свойств исследуемых цеолитов.

### **1.3.1 Бренстедовские кислотные центры**

Одним из наиболее важных свойств цеолитов с точки зрения их использования в катализе является их кислотность.

Различные модели связывают кислотную силу центра с количеством атомов Al в слое, ближайшем к соседнему [65]. Центры, имеющие самую большую кислотную силу, соединены с такими участками, где нет атомов алюминия во втором слое. Следовательно, по мнению авторов [68], максимальная кислотность цеолита соответствует минимальному содержанию алюминия в соседних слоях, т.е. изолированным атомам алюминия. Концентрация атомов алюминия в элементарной ячейке цеолита находится в пределах 23-40 (Si/Al 7,3-3,8) и определяется в первую очередь его структурой.

Для правильного описания кислотности цеолитов необходимо отчетливо различать: 1) природу кислотных центров (т.е. кислотность Бренстеда от кислотности Льюиса); 2) плотность (или концентрацию) этих центров; 3) их силу или распределение кислотных центров по силе и, наконец; 4) точное местоположение кислотных центров. По своей природе кислотные центры могут быть либо бренстедовскими, либо льюисовскими. Подвижные протоны,

являющиеся противоионами тетраэдров  $[AlO_4]^-$ , в кислотных цеолитах называются мостиковыми брэнстедовскими кислотными центрами. Именно они определяют кислотные свойства цеолита [54].

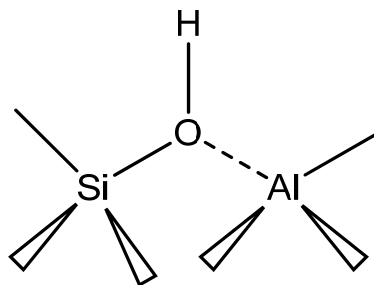


Схема 1 – мостики брэнстедовских кислотных центров в цеолитах

Слабые брэнстедовские кислотные центры присутствуют в цеолитах как силанольные OH- группы, образующиеся на дефектах структуры цеолитов. Сила кислотных центров зависит от многих факторов. На силу брэнстедовских центров оказывает влияние кристаллохимическое окружение, а на силу катионных льюисовских центров - электростатический потенциал и место локализации данного катиона. Ионы алюминия занимают особое положение в кристаллической решетке цеолитов. Они изоморфно замещают в каркасе ионы кремния, но имеют тетраэдрическую координацию по отношению к ионам кислорода. Вследствие этого координационное число и валентность алюминия не совпадают, что приводит к появлению избыточного отрицательного заряда на алюмокислородном тетраэдре  $AlO_4$ . Этот заряд может быть компенсирован либо катионом металла, либо протоном (в декатионированных формах цеолита).

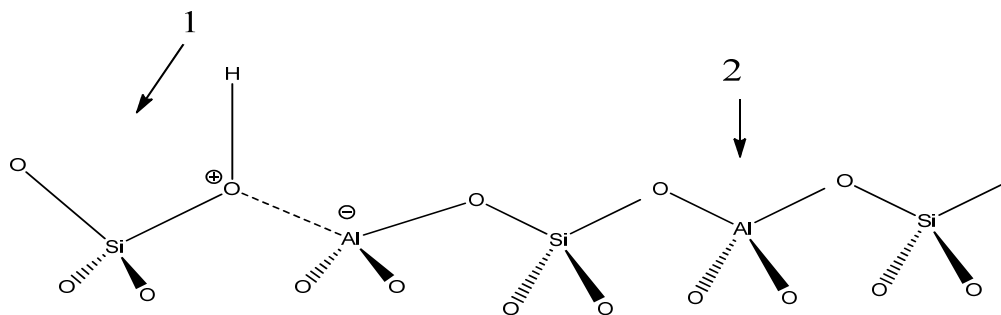


Рисунок 7 – Брэнстедовские (1) и Льюисовские (2) кислотные центры в цеолитах [54]

Компенсирующий протон образует ковалентную связь с одним из четырех атомов кислорода в тетраэдре  $AlO_4$ , в результате чего образуются изолированные структурные гидроксильные группы мостикового типа, являющиеся сильными брэнстедовскими кислотными центрами (В-центрами, БКЦ), обладающими в свою очередь протонодонорными свойствами (рис. 7) [54].

Бренстедовские кислотные центры способствуют реакциям олигомеризации низших алкенов с образованием аренов, по одному из возможных вариантов: 1) происходит последовательное отщепление водорода от олигомеров с последующей термической циклизацией образовавшихся полиенильных структур.; 2) в результате частичного крекинга происходит образование очень реакционноспособных аллильных ионов карбения, которые затем легко превращаются в ди- и триенильные катионы с дальнейшим превращением в арены; 3) идет образование алканов  $C_2 - C_6$  и алкилбензолов  $C_7$ , в результате сопряженного гидрирования получившихся алкенов[57 - 59].

Подвижные протоны, являющиеся противоионами тетраэдров  $[AlO_4]^-$ , в кислотных цеолитах называются мостиковыми брэнстедовскими кислотными центрами. Именно они определяют кислотные свойства цеолита.

Таким образом, концентрация кислотных центров, зависящая от количества атомов алюминия в цеолите, также оказывает влияние на кислотную силу того или иного центра. На основании исследований, проведенных авторами работ [62], показано, что кислотная сила Бренстедовских центров определяется их локальной геометрией - длиной связи T-O и величиной угла T-O-T (структура цеолита) и концентрацией алюминия в цеолите.

Подробные исследования брэнстедовских кислотных центров приведены в работах [60 -66].

В работе [62] проведено сравнение характеристик каталитических систем для гидроизомеризации н-октана (конверсия, селективность и выход) для бифункциональных катализаторов на основе морденита, бета и ZSM-5 цеолитов в присутствии и без связующего (бентонита). Было обнаружено, что активность катализаторов падает в следующей последовательности: ZSM-5 >beta>морденит. Уменьшение активности агломерированных образцов из-за нейтрализации кислотных центров связующим была спрогнозирована. Относительно сильное падение активности наблюдалось для цеолита ZSM-5, в отличие от противоположного эффекта, наблюдаемого для бета-цеолита. Присутствие частиц алюминиевой структуры (EFAL) в бета агломерированном образце может быть причиной такого поведения из-за синергетического эффекта между EFAL частицами и Бренстедовскими кислотными центрами в структуре, приводящего к росту силы кислоты.

В работах [63,64] проведены квантовохимические расчеты, которые показали, что между крекирующей активностью н-парафинов и числом сильных брэнстедовских центров существует прямая корреляция. Характер образования продуктов в начальной стадии процесса можно объяснить, исходя из предположений о ходе мономолекулярной реакции на брэнстедовских центрах. Однако на поверхности карбоний-ион может действовать как льюисовский центр, отделяя гидрид-ион от молекулы сырья, образуя парафин. На поверхности идет бимолекулярная реакция, образуются промежуточные комплексы, создающие различную активность взаимодействия олефинов и

парафинов. Наличие бимолекулярного механизма крекинга парафинов на H-ZSM-5 зависит от температуры и становится заметным при снижении температуры с 500 до 350 С [67]. В случае линейных парафинов доминирующий механизм реакции включает протонирование молекулы сырья. Образование олефинов замедляет реакцию, так как брэнстедовские центры, покрытые карбоний-ионами, менее активны в процессах крекинга, чем исходные центры.

### 1.3.2 Льюисовские кислотные центры

Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома металла или локализованное на нем поверхностное состояние, способное акцептировать электронную пару или электронодонорный молекулярный фрагмент. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода на поверхности и вступают во взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы. Принадлежность центров к льюисовскому типу определяется наличием акцепторного или донорного состояния поверхности.

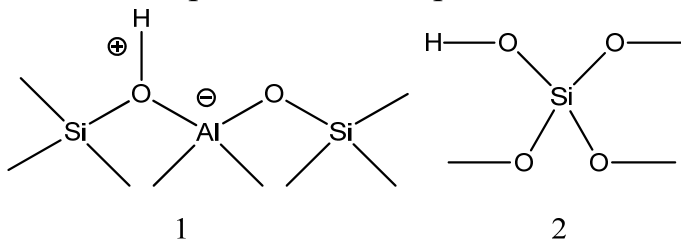


Схема 2 – мостиковый (1) и силанольный (2) кислотные центры Льюиса

Льюисовские основные центры образуются на цеолитах при смещении отрицательного заряда первичных тетраэдров на атом кислорода, сопряжённый с мостиковым катионом [68,69]. При нагревании цеолита свыше 450°C происходит дегидроксилирование с образованием льюисовских кислотных центров.

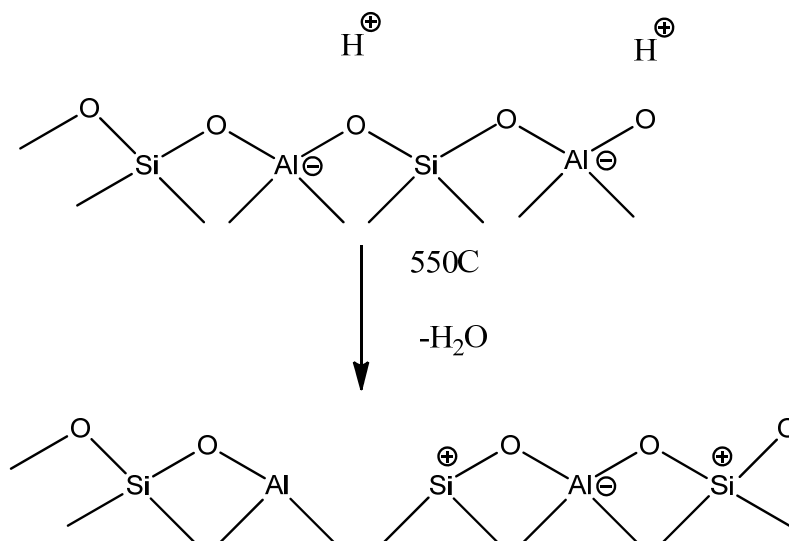


Схема 3 – Образование кислотных центров Льюиса

Как показано авторами работ [70,71], Льюисовские кислотные центры (акцепторы электронных пар) имеют отношение к формированию положительно заряженных оксидных кластеров или ионов внутри пористой структуры цеолитов. Эти частицы обычно представляют собой оксид алюминия или алюмосиликат, сформировавшийся при извлечении алюминия из кристаллической решетки, или ионы металла, внедренные в результате ионного обмена с протонными кислотными центрами. В зависимости от природы катиона металла, они могут содержать гидроксильные группы. Отмечено, что такие катионы металла вместе с соседними атомами кислорода цеолитного каркаса выступают в роли льюисовской кислотно-основной пары, и могут поляризовать связи в молекулах реагирующих веществ. Первый тип льюисовских кислотных центров, т.е. кластеры оксида алюминия, содержащие алюминий в октаэдрической и тетраэдрической координации, обычно являются более сильными кислотными центрами, чем катионы металла [71].

Внекаркасные частицы оксида алюминия (или кремния) могут блокировать активные центры вследствие обмена на протон и путем взаимодействия с бренстедовскими кислотными центрами усиливать их или же блокировать доступ к микропорам из-за формирования массивных олигомерных частиц.

Кроме того, льюисовские кислотные центры не только модифицируют бренстедовские центры, но также и взаимодействуют между собой. Соседние с ними молекулы могут поляризоваться, и, возможно, становиться более реакционноспособными [72]. Для полярных молекул такой поляризации может быть достаточно, чтобы началась химическая трансформация (например, в реакциях спиртов) [73]. В некоторых реакциях льюисовские кислотные центры могут выступать в качестве акцепторов анионов. Таким образом, в большинстве случаев характер кислотно-основной пары будет более предсказуемым для льюисовских центров, чем для бренстедовских [74].

#### **1.4 Ароматизация C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов на модифицированных цеолитных катализаторах**

Алканы с низким содержанием C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> являются основными компонентами пропан-бутановых фракций природных и попутных нефтяных газов и дешевым углеводородным сырьем для получения олефинов с низким содержанием C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ароматических углеводородов и других ценных нефтехимических продуктов. Особую ценность в составе ароматических углеводородов представляет фракция бензол-толуол-ксилол (БТК) [55-65]. БТК применяется как в качестве компонента моторных топлив, так и в качестве сырья для получения синтетических каучуков, пластмасс, лекарственных средств, лакокрасочных изделий и т.д. после разделения.

Вместе с тем, промышленная реализация каталитической конверсии алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> обусловлена рядом факторов, в том числе необходимостью

разработки способов повышения селективности катализаторов образования ароматических углеводородов из легких алканов [66-76]. Решение этой задачи связано, в первую очередь, с созданием активных и селективных катализаторов и изучением влияния способа их синтеза и дальнейшей модификации на свойства ароматизации легких алканов.

В последнее время в исследованиях цеолитных носителей для ароматизации метана большое внимание уделяется синтезу соединенных структур типа MFI/MEL (ZSM-5/11) [77-80]. Аналогичный цеолит ранее использовался в качестве носителя при синтезе олефинов из диметилового эфира. Такая структура позволяет улучшить показатели работы катализаторов ароматизации метана вследствие увеличенного диаметра выходов каналов микропор.

В большинстве случаев в качестве активного компонента используются металлы, содержащие вакантные d- и f-орбитали [82]. По ним, как правило, происходит координация кислородсодержащих компонентов, участвующих в целевой реакции: спирта и окислителя. Описаны многочисленные моно- и биметаллические нанесенные катализаторы реакции парциального окисления спиртов [83-85]. Наиболее часто используются два типа катализаторов: благородные металлы и неблагородные переходные металлы. Применительно к механизму каталитического акта эти катализаторы аналогичны, тем не менее, в силу традиционных взглядов на систематику отнесения металлов к тому или иному типу, их обычно различают.

В работе Rodrigues [83] показано, что модифицирование Ga ZSM-5 значительно увеличивает скорость процессов гидридного переноса; было обнаружено, что дисперсия частиц галлия зависит только от отношения Ga/Al в каркасе. Кислотность по Льюису и восстанавливаемость частиц галлия положительно коррелировали друг с другом и со степенью их дисперсности (рис.9)

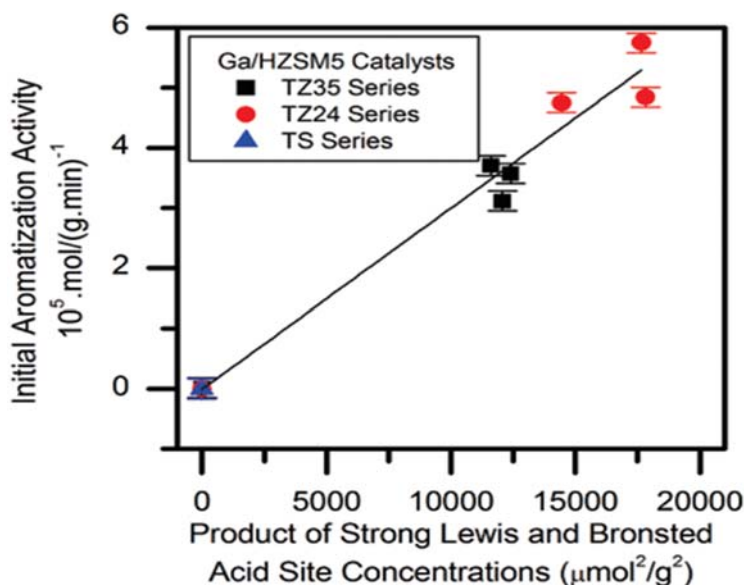


Рисунок 9- Зависимость степени ароматизации от кислотности [83]

В [86] исследовано влияние добавок Zn, Zr и Pt на каталитические свойства цеолита структурного типа ZSM-5 в процессе превращения этана и пропана в ароматические углеводороды. Введение 0,5% цинка в цеолит приводит к существенному повышению активности катализатора в процессе превращения этана в ароматические углеводороды. Конверсия этана и выход ароматических углеводородов достигают соответственно 25,4 и 16,3% мас., что в 3,4 и 9 раз больше, чем на немодифицированном катализаторе. При увеличении содержания цинка в цеолите наблюдается дальнейшее повышение активности катализатора в ароматизации этана. Максимальные значения конверсии и выхода аренов достигаются на цеолите, содержащем 3,0% Zn, и составляют соответственно 56,1 и 32,2%. Селективность образования ароматических углеводородов при превращении этана существенно выше, чем при конверсии пропана.

Эффективными катализаторами получения ароматических углеводородов в процессе превращения парафинов или олефинов  $C_2-C_{12}$  являются высококремнеземные цеолиты группы пентасилов ZSM-5, ZSM-11, ЦВМ, ЦВН и т.д., каталитическая активность которых большинством исследователей связывается с кислотно-основными свойствами их поверхности, и обусловлена наличием протонных (бренstedовских) и апротонных (льюисовских) кислотных центров [87]. Соотношение льюисовских и бренstedовских центров зависит от структуры цеолита, состава каркаса, термостабильности гидроксильного покрова и химической природы веществ, используемых для модифицирования внутренней и внешней поверхности катализаторов [88,89]. Считается, что содержание бренstedовских центров примерно пропорционально количеству атомов алюминия в элементарной ячейке цеолита. Содержание льюисовских центров также пропорционально количеству алюминия в составе цеолита.

Авторы [90] ароматизацию пропан-бутановой фракции проводили на промышленном алюмоплатиновом катализаторе риформинга АП-56. Реакция ароматизации позволяет получить 37% ароматических углеводородов следующего содержания: бензол - 10-39%, толуол - 20-50%, ксилолы и этилбензол - до 50%. Смешивание алюмоплатинового катализатора с оксидом алюминия или алюмосиликатом - носителем кислотных центров приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов и снижению выхода других соединений. Связывание кислых центров с ионами щелочных металлов дезактивирует катализаторы.

В работах [91-95] пропан подвергается гораздо более легкой ароматизации, чем этан. Даже в немодифицированном цеолите при 600°C его конверсия достигает 99%, а выход ароматических углеводородов составляет 28,4%. Превращение пропана на Zn-катализаторах начинается при 400°C, а при температуре реакции 500°C и выше образуется целевой продукт – ароматические углеводороды. С ростом температуры процесса увеличивается

степень превращения пропана, а при 550°C он практически полностью ароматизируется. Селективность образования ароматических углеводородов в исследуемом интервале температур составляет более 30%. Селективность образования метана незначительна при изменении этана (30,9%) и пропана (36,6%). Селективность образования этилена при циркуляции этана не превышает 3,6%, а в продуктах циркуляции пропана содержится большое количество углеводородов C<sub>2</sub>. Этан, который происходит в процессе конверсии пропана, не претерпевает последующих изменений и является конечным продуктом. Селективность образования ароматических углеводородов при превращении этана значительно выше, чем при конверсии пропана. Ароматические углеводороды, образующиеся при циркуляции этана, содержат больше моноароматических углеводородов (бензола и толуола) и меньше алкилбензолов, нафталина и алкилнафталинов по сравнению с содержанием катализата, полученным при циркуляции пропана.

Традиционными методами модифицирования является ионный обмен и пропитка цеолитного носителя растворами соединений соответствующих элементов. Однако невысокая ионообменная емкость высококремнеземных цеолитов, в частности пентасилов, ограничивает количество вводимых в них путем ионного обмена катионов металлов, а метод пропитки не позволяет достичь равномерного распределения ионов элемента модификатора по всему объему цеолита. Кроме того, в обоих методах используются растворы, требующие дальнейшей утилизации. В связи с этим в последнее время особое внимание привлекает разработка новых способов введения элементов модификаторов, основанных на взаимодействии оксидов или солей переходных элементов с цеолитной матрицей в твердой фазе. С целью освобождения пористого пространства и повышения каталитической активности получают декатионированные формы цеолитов, в которых катионы Na<sup>+</sup>, локализованные в больших полостях, замещаются на ионы водорода[96].

Алюмосиликаты легко поддаются модифицированию стандартными методами, а именно путем ионного обмена (декатионированием) или кислотной обработкой. Однако, под действием кислоты низкокремнеземные цеолиты натриевой формы легко разлагаются.

Другим, более распространенным способом формирования структурных ОН-групп является нагревание образцов, в которых катионы замещены на ионы аммония - декатионирование. Схема процесса аналогична описанной выше: выделение аммиака сопровождается присоединением протона к атому кислорода.

Кислотостойкость цеолитов существенно зависит от отношения кремния к алюминию, чем больше соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем более устойчивый цеолит к кислоте. Напротив, высококремнеземные цеолиты устойчивы даже к сильным кислотам, при обработке удаляются только катионы и образуется водородная форма цеолита. Таким образом, декатионированные формы



высококремнеземных цеолитов можно получить прямым обменом щелочных ионов на протоны путем обработки цеолита сильной неорганической кислотой. Второй способ получения декатионированной формы, применяемый для низкокремнеземных цеолитов, обработка водными растворами аммонийных солей с последующей термообработкой [97].

Особое место среди катионзамещенных цеолитов занимают водородные, или декатионированные, формы цеолитов. Замещение катионов цеолита водородом является одним из способов модифицирования пористых кристаллов. Синтетические цеолиты обладают обменными свойствами, причем максимальная обменная емкость цеолитов соответствует количеству внекаркасных катионов, компенсирующих отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса. Обменная емкость цеолитов увеличивается вместе с увеличением содержания  $Al_2O_3$  в их составе. С каждым атомом алюминия в цеолитном каркасе вводится эквивалентное количество внекаркасных катионов. Эти катионы могут быть неорганическими или органическими, по своей природе, и их можно обменять с помощью стандартных процессов ионного обмена, благодаря чему возможно получение разнообразных форм цеолитов [98]. Процесс декатионирования цеолитов происходит за счет внекаркасных катионов, уравнивающих отрицательный заряд каркаса кристаллической решетки.

Известно, что общий заряд заменяемых катионов одинаков с зарядом заменяющих подобных катионов, однако число ионов различно. Очевидно, у кристаллических решеток цеолитов существуют такого рода «запас» пространства [99]. Таким образом, можно изменить химическую природу внекаркасных катионов (например, одновалентные катионы, такие как  $Na^+$  и  $Ag^+$ , можно обменять на двухвалентные или трехвалентные катионы).

Из модифицированных пентасил, катализирующих конверсию низших алканов, наиболее изучены системы содержащие Pt, Zn и Ga. Так в работе, посвященной применению Ga в качестве промотора катализаторов конверсии низших алканов [100], было установлено, что глубина и селективность превращения парафинов  $C_2-C_5$  на Ga-пентасилах определяется, главным образом, составом катализаторов, способом введения галлия в цеолит, концентрацией промотора, условиями предварительной активации этих систем и особенностями их кислотных свойств.

Согласно [101] при каталитической конверсии изобутана на Ga/HZSM-5, приготовленного пропиткой цеолитной матрицы водным раствором нитрата галлия в условиях, моделирующих ионный обмен, селективность ароматизации достигала 59,5 %.

Авторы исследования [102,103] установили, что пентасилы, модифицированные ионным обменом с аммиаком Pt, проявляют высокую активность в превращениях низших алканов, однако селективность ароматизации на них не превышает 30%. Результаты изучения формирования активных центров на Pt-содержащих пентасилах привели к выводу о том, что

в присутствии этих каталитических систем отрыв водорода от насыщенных молекул происходит с участием кластеров металла, диспергированного в цеолите.

В работах [104,105] показано, что высококремнеземистые цеолиты типов MFI и ZSM-5, модифицированные галлием, цинком, молибденом и рением, наиболее активны и селективны в процессе превращения низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> в арены. Самый высокий выход углеводородов конверсии жидкого пропана был достигнут при 550°C и 56 мас. % на катализаторе 3% Zn/ZSM-5 [106-108]. Также было обнаружено, что методы получения высококремнеземистых цеолитов типа ZSM-5 и введение цеолитных добавок и их природа влияют на выход и селективность образования ароматических углеводородов из низших алканов [109].

В работе [110] было изучено влияние методов получения Zn/HZSM-5 на образование кислотных центров и каталитические свойства модифицированных катализаторов. В Zn-ZSM-5, полученном физическим смешиванием ZnO с цеолитом, цинк присутствует в основном в виде макрочастиц ZnO и следовых количеств ZnOH<sup>+</sup>, которые образуются в ходе твердофазных реакций. В работе [68] исследованы физико-химические, кислотные и каталитические свойства микропористого высоко кремнеземистого цеолита MFI, синтезированного с использованием новой многокомпонентной структурообразующей добавки. Образцы катализаторов были модифицированы 1-5 мас. % ZnO и ZnS, и их свойства были изучены в процессе конверсии пропан-бутановой фракции попутных нефтяных газов в ароматические углеводороды.

Микропористые цеолитные катализаторы типа MFI могут быть наиболее перспективными материалами для превращения низших алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в низшие олефины и ароматические углеводороды, поскольку они проявляют высокую активность и селективность в реакциях дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации и крекинга различных органических соединений [111,112].

Цеолит, модифицированный молибденом, проявляет заметную каталитическую активность в неокислительной конверсии компонентов природного газа в ароматические углеводороды. Селективность образования ароматических углеводородов в интервале температур 600-750°C изменяется от 68,0 до 78,1%. Введение в Mo-пентасил небольшого количества лантана (0,25%) повышает степень конверсии природного газа и выход ароматических углеводородов. При введении галлия в катализатор увеличивается как степень превращения природного газа, так и выход ароматических углеводородов. Оптимальное содержание галлия в Mo-пентасиле составляет 0,50% масс.

Благодаря структуре цеолита и уникальности распределения на его поверхности молибдена, цеолит MCM-22 считается особенным, который имеет структуру с двумя пористыми независимыми системами [113]. Первая меньшая двумерная десятичленная синусоидальная система пор, и вторая

большая трехмерная двенадцатичленная мезопористая система со взаимосвязанными десятичными каналами. Мезопоры обеспечивают высокую реакционную способность, а также высокую селективность формирования ароматических углеводородов. На металлических центрах молибдена проходит начальная активация метана, а на кислотных центрах происходит процесс ароматизации так называемых промежуточных продуктов, которыми являются этан, этилен и т.д. Замечено, что только при оптимальном соотношении этих центров катализатор достигает высокой эффективности.

Таким образом, обзор статей, посвященных исследованию ароматизации C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов на модифицированных цеолитных катализаторах показал возможность прямой химической переработки природного газа в жидкие продукты. Выявлены основные закономерности превращения углеводородных компонентов природного газа, исходя из состава полученных на различных каталитических системах продуктов и зависимости их выхода и селективности образования от условий проведения процесса. Установлено, что модифицирование цеолитсодержащих катализаторов способствует ароматизации C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов, дополнительное введение металлов приводит к повышению каталитической активности в процессе образования ароматических углеводородов из природного газа. Это открывает новые широкие возможности для решения проблемы рационального использования природного газа как дешевого и доступного сырья с целью получения ценных химических продуктов.

### **1.5 Механизм ароматизации легких алканов на цеолитсодержащих катализаторах**

Ароматические углеводороды стабильно занимают важное место в интенсивном развитии нефтехимического и основного органического синтеза. И в ближайшее десятилетие прогнозируется рост потребления ароматических углеводородов, в том числе бензола [95]. Как известно, бензол используется для получения стирола, кумола (фенол и ацетон), циклогексана (циклогексанол, капролактам, полиамиды), додецилбензола (моющие средства), нитробензола (анилин, красители, фармацевтические препараты).

В качестве катализаторов этих процессов были предложены цеолиты типа X и Y и синтетический морденит, содержащие металлы I, II, VI, VIII групп периодической системы или редкоземельные элементы в качестве 0,5-15% вес [114,115]. Имеются сообщения о проведении реакций диспропорционирования в присутствии CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub> и др. [116-118].

На цеолитах с различной кислотностью происходят следующие превращения алкилароматических углеводородов:

1. Миграция алкильных групп относительно бензольного кольца (изомеризация);

2. Трансалкилирование (диспропорционирование, т.е. перенос алкильных групп с одного кольца на другое);

3. Отщепление алкильных групп от кольца (деалкилирование) – реакция, обратная алкилированию. Первые две реакции протекают с низкими тепловыми эффектами и между собой взаимосвязаны.

Что касается более детального механизма то в литературе высказываются различные точки зрения, и не конца ясным остается вопрос, что представляют собой активные центры.

Так, при рассмотрении механизма алкилирования ароматических соединений большинство авторов [119-123] основывают свои выводы на общих представлениях о строении активных центров кислотных цеолитов и имеющих данных (либо общих представлениях) об адсорбции реагентов на этих катализаторах.

В работе [119] показано, что изомеризация алкилароматических углеводородов происходит главным образом путем межмолекулярного переалкилирования, а не по внутримолекулярному механизму, причем переалкилирование протекает через образование бензильных катионов. Внутримолекулярная изомеризация протекает исключительно на брэнстедовских центрах, которые преобладают в алюмосиликате, а для переалкилирования необходимы льюисовские центры или пара из центра Брэнстеда или центра Льюиса.

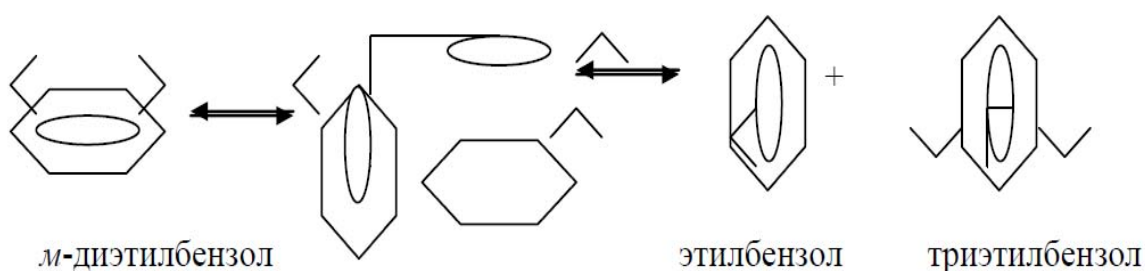


Схема 4 - превращений бензильных ионов

Предполагается, что льюисовские центры осуществляют перенос гидрид-ионов, необходимых для образования бензильных ионов, инициирующих развитие цепи превращений, приводящих к переалкилированию. При высоких температурах усиливается вклад внутримолекулярного механизма [120].

Авторы [121] утверждают, что изомеризация является результатом двух следующих друг за другом межмолекулярных превращений алкильных групп, первое из которых диспропорционирование. Каталитическую активность различных катализаторов в изомеризации непосредственно связывают с кислотностью типа Брэнстеда.

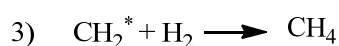
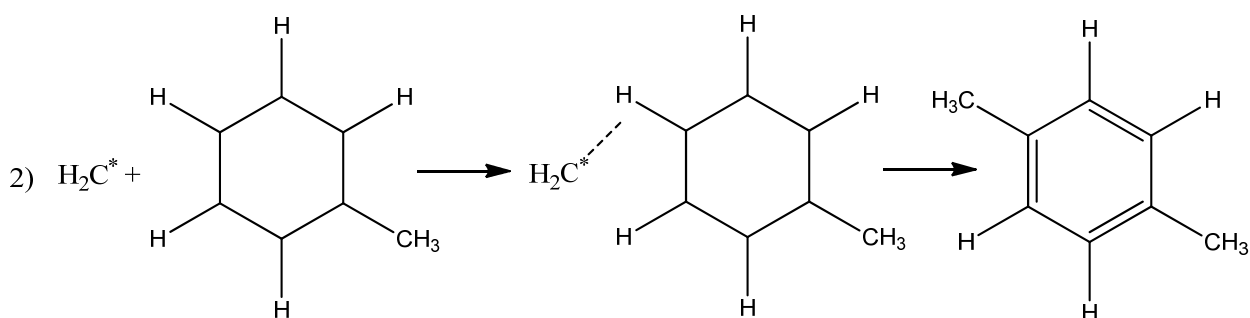
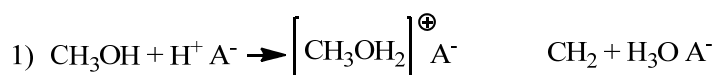
В [122] рассмотрена изомеризация *m*-ксилола на цеолите, модифицированном цинком и галлием. При введении катионов Zn или Ga в пентасилсодержащий катализатор образуются дегидрирующие L-центры,

которые обеспечивают новые направления превращения углеводородов: дегидрирование исходного парафина и дегидроциклизацию промежуточных продуктов, в результате чего наблюдается повышение селективности образования водорода и ароматических углеводородов.

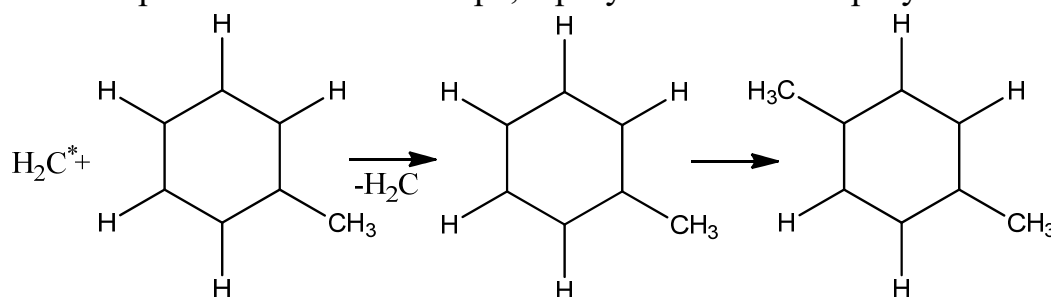
Эффективными катализаторами конверсии пропан - бутановой фракции в смеси различных углеводородов, включая ароматические соединения, являются цеолиты типа пентасил – ZSM-5, модифицированные дегидрирующим компонентом – ионами одного или нескольких металлов, предпочтительно цинка и галлия [123]. Особенностью этих катализаторов является высокая активность в получении ароматических углеводородов из газовых смесей, содержащих до 80 мас. % пропана. Суть подхода состоит в анализе на первом этапе соотношений количеств образующихся продуктов и превращенных исходных веществ при исключении времени контакта, как параметра процесса. По механизму сделан следующий вывод: образование в реакционной массе полициклических продуктов, целесообразно учитывать лишь при высоких конверсиях исходной пропан -бутановой смеси. Это указывает на их последовательное образование из моноядерных ароматических соединений, основная масса которых состоит из бензола, толуола, ксилолов и триметилбензолов. При малой конверсии исходного сырья в основном образуются ненасыщенные и ароматические углеводороды.

Для исследователей дискуссионным является также вопрос, связанный с образованием первичной С-С связи и последовательности формирования ароматических продуктов реакции, при конверсии метилового спирта на цеолитах. Как известно, при конверсии метанола, этанола ароматические углеводороды могут составлять более 30-35% от общего выхода углеводородов при высокой селективности по углеводородам С<sub>7</sub> и С<sub>8</sub>. В работах [124-128] предприняты попытки объяснить механизм образования ароматических углеводородов. Сделано предположение, что образование высших алифатических и ароматических углеводородов происходит путем соединительной циклизации олефинов С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> и их карбениевых ионов. Так, метанол последовательно превращается в диметиловый эфир и поверхностные карбеноидные С<sub>2</sub>-частицы, из которых частично может образоваться этилен. Далее поверхностные С<sub>2</sub>-частицы при реакции с метанолом или газофазным этиленом могут давать С<sub>3</sub> или С<sub>4</sub> поверхностные частицы. Последние могут даже подвергаться олигомеризации, циклизации, дегидрогенизации до ароматических продуктов и др.

Механизм каталитических превращений реагентов, приводящих к образованию ксилолов предложен в [10]; механизм реакций:



Бирадикал  $-\text{CH}_2$  атакует одну из связей *Сар-Н* молекулы, находящейся в контакте с поверхностью катализатора, в результате чего образуется ксилол:



Ароматические углеводороды могут формироваться также в результате диспропорционирования, изомеризации, алкилирования и др. [129-133]. Доказано, что среди ароматических продуктов нестабильными являются лишь пара-ксилол и пара-метилэтилбензол, в то время, как их изомеры стабильны. Эти соединения являются первично образующимися и легко изомеризуются в термодинамически более стабильные мета- и орто-изомеры.

Результаты гидроизомеризации *n*-додекана на Pd-содержащих бицеолитных катализаторах с различным содержанием цеолита типа Y, модифицированного ионами гольмия, и высококремнеземного цеолита приведены в [126]. Показано, что введение цеолита ZSM-5 в состав Pd-цеолитного катализатора оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Добавка 10% HZSM-5 в состав Pd/НоСаY повышает выход изо- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ , а также снижает температуру реакции изомеризации. При увеличении содержания HZSM-5 в бицеолитном катализаторе до 15.0 мас.% наблюдается снижение температуры и возрастание выхода изомеров  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  до 51.8 мас.% против 33.9 мас.% на моноцеолитном катализаторе. Дальнейшее увеличение содержания HZSM-5 в бицеолитном катализаторе способствует усилению гидроизомеризующей и снижению изомеризующей способности катализатора.

На цеолитах семейства пентасил в зависимости от условий проведения процесса протекают, в основном, реакции разрыва и изомеризации углеродной

цепи. В процессе крекинга заметную роль играют карбониевые ионы и процесс передачи гидридных связей.

Все первичные продукты каталитического крекинга — это ациклические парафины или олефины и молекулярный водород. Продукты выше  $C_6$  образовывались только в результате вторичных процессов. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что крекинг *n*-парафинов на ZSM-5 инициируется брэнстедовскими кислотными центрами через образование карбоний-ионов.

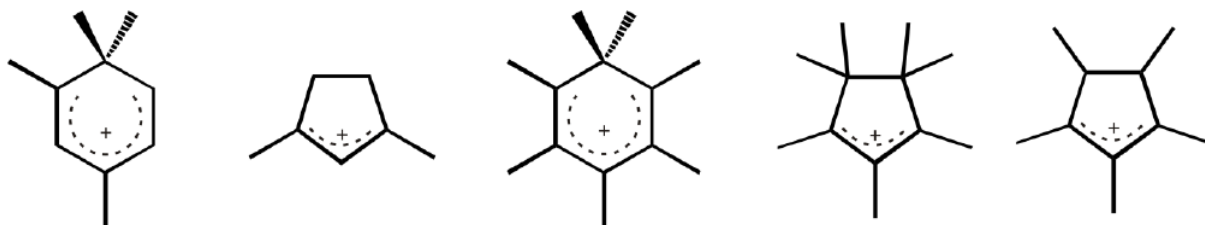
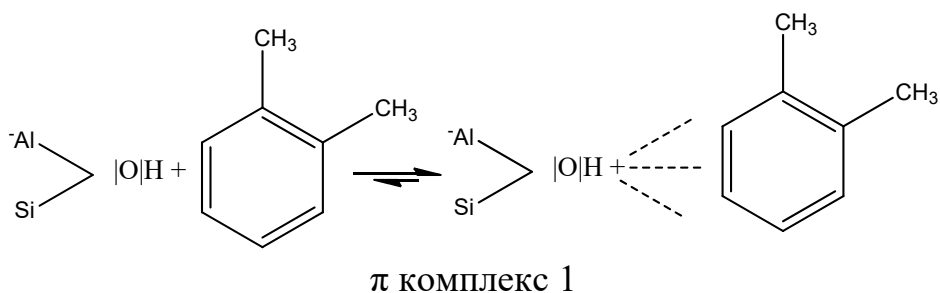
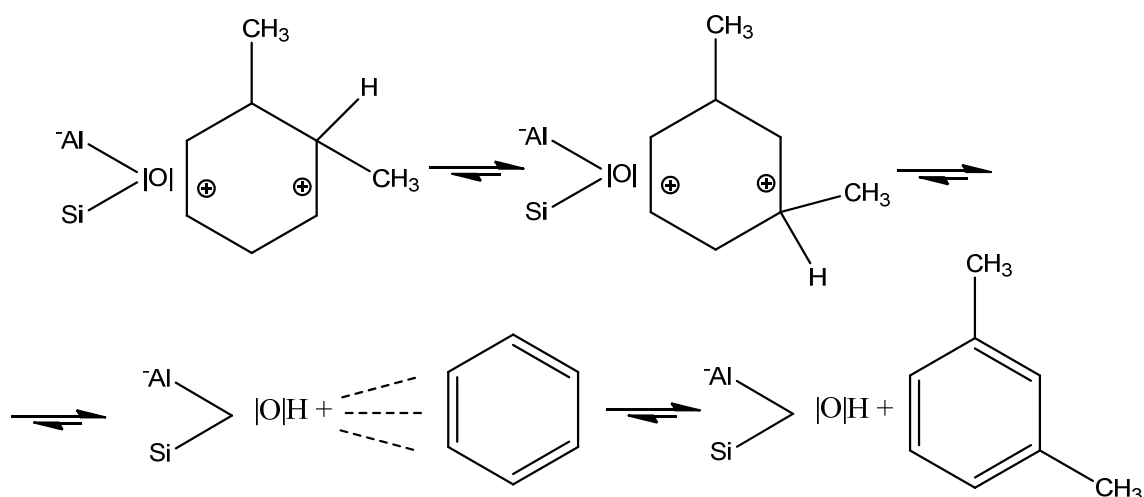


Схема 5 – Ряд карбониевых ионов в цеолите

Основными реакциями конверсии пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисиодинениями молибдофосфата кобальта, являются реакции дегидрирования низших алканов, дегидроциклизации и крекинга алканов с образованием метана, этана и олефинов  $C_2$ - $C_3$  [97]. Каталитическую активность различных катализаторов в изомеризации непосредственно связывают с кислотностью типа Брэнстеда. В работе [127] показан возможный механизм алкилирования на пентасилах, к примеру изомеризация *m*-ксилола на цеолите. Модифицирование катализаторов, синтезированных на основе водородной формы НЦВМ, активными металлами (Cu, Zn, Mg, Mo и др.) значительно повышало селективность образования ксилолов, а также *para*-ксилола.



По правилам электрофильного замещения в ароматическом соединении основными продуктами должны быть *para*- и *ortho*-ксилолы. Образование смеси всех трех изомеров связано с изомеризацией, диспропорционированием. Более эффективными оказались каталитические системы, модифицированные катионами Mg, проявившие высокую активность в реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием *para*-ксилола.



$\pi$  комплекс 2

Селективное образование п-ксилола при алкилировании на пентасилах возможно в том случае, когда сильные брэнстедовские кислотные центры подавлены (на которых идет изомеризация) модифицирующей добавкой, либо обрабатывается водяным паром при высокой температуре [128,129]. С целью изучения механизма алкилирования боковой цепи толуола метанолом многие ученые проводили экспериментальные исследования с использованием различных методов, а также законов квантовой химии. По мнению японских исследователей [130, 131], данная реакция протекает последовательно: сначала при взаимодействии толуола с формальдегидом, полученным при дегидрировании метанола, образуется стирол, а затем происходит гидрирование стирола с образованием этилбензола. По мнению авторов, присутствие основных центров является обязательным для протекания алкилирования боковой цепи толуола, в то же время, алкилирование бензольного кольца толуола протекает на кислотном центре. В своих работах японские ученые обосновывают двухцентровой механизм реакции, по которому реакционная способность  $\text{CH}_2\text{O}$  может быть обусловлена дополнительным (слабым) взаимодействием со специфическими кислотными центрами на поверхности цеолита – протонизированными атомами воды. При этом постулируется возможность активирования  $\text{CH}_2$ - группы толуола как результат присоединения такого  $\text{H}^+$  центра к  $\pi$ -электронному облаку ароматического ядра и одновременного воздействия на  $\text{C}_{\text{мет}}$  отрицательно заряженного кислородного атома.

Используемый в работе [97] катализатор- [В]-Н-ZSM-5 характеризуется развитой удельной поверхностью со средним диаметром пор 2,6 нм. По данным термодесорбции аммиака Zn-пентасил имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика ( $T_{\text{макс.}}$ ) при 165 °С (I) и сильнокислотные с  $T_{\text{макс.}} = 420$  °С (II). Концентрация слабых кислотных центров составляет 447 мкмоль/г, а сильных – 128 мкмоль/г. Согласно работам [10,21], более слабые кислотные центры относят преимущественно к льюисовским (L-центры), а более сильные – к брэнстедовским центрам (В-



центры) цеолита. Вместе с тем спектры EDX, полученные от участков цеолита, показали нахождение цинка в образцах до и после каталитических испытаний, что дало основание предположить о присутствии катионной формы цинка. Такое предположение делается также авторами работы [26]. Кроме того, по спектрам EDX было обнаружено, что цинк распределяется неравномерно по кристаллам цеолита. По данным элементного анализа содержание цинка для разных кристаллов цеолита варьируется в диапазоне от 0 до 5% ат. Причем, как правило, в дефектных кристаллах цеолита концентрация цинка намного выше.

Исследование [132] процесса конверсии низших алканов  $C_3$ - $C_4$  на цеолитных катализаторах, модифицированных 0,5–2,0 % смесью оксидов  $Bi$  и  $Sn$ , показало, что основными реакциями являются дегидрирование низших алканов  $C_3$ - $C_4$ , дегидроциклизация и крекинг алканов с образованием метана, этана, низших алкенов и ароматических углеводородов преимущественно  $C_6$ - $C_9$ . Введение в цеолит Н-ЦКЕ-СФ 0,5% смеси оксидов  $Bi$  и  $Sn$  приводит к значительному снижению концентрации метана и этана среди газообразных углеводородов и увеличению содержания ароматических среди жидких углеводородов.

В работе [133] при изучении ароматизации легких углеводородов на цеолитных катализаторах  $Zn/HZSM-5$  и  $Ga/HZSM-5$ , установлено, что олигомеризация парафинов протекает по двум разным механизмам. Первой стадией превращения на  $Ga/HZSM-5$ , является их окислительное присоединение к ионам одновалентного галлия, приводящее к гомолитической диссоциации, тогда как на  $Zn$ -содержащем высококремнеземном цеолите дегидрирование протекает в результате гетеролитической диссоциативной адсорбции на кислотно-основных парах.

Установленное в работе [131] формирование катионных центров  $Ga^{3+}$  в результате диспропорционирования как в восстановленном  $Ga-ZSM-5$ , так и в восстановленных галлийоксидных системах позволяет сделать важный фундаментальный вывод относительно природы центров активации алканов в галлийсодержащих катализаторах. Такими центрами могут являться только высоковалентные поверхностные катионы  $Ga^{3+}$ , обладающие свойствами льюисовских кислотных центров. Этот вывод устанавливает общую природу активных центров активации алканов как в  $Ga-ZSM-5$ , так и в галлийоксидных катализаторах. Высокая активность обменных катионов центров  $Ga^{3+}$  в  $Ga-ZSM-5$ , образующихся в результате диспропорционирования катионов  $Ga^+$ , связана с высокой энергией, запасаемой в этих центрах. Высокая энергетичность этих катионных центров является следствием необходимости компенсировать отрицательные заряды удаленных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита.

Таким образом, наряду с типом цеолита, локализация кислотных центров является важным параметром, влияющим на селективность и стабильность работы катализаторов ароматизации. Кислотные центры на внешней

поверхности цеолитных кристаллов, с одной стороны, способствуют формированию ароматических углеводородов, с другой стороны модифицирование благоприятно сказывается на селективности и стабильности катализатора к коксообразованию.

#### 1.5.1 Общее заключение к литературному обзору

Из обзора литературы следует, что интенсивная добыча нефти и природного газа на многих месторождениях привели к острым проблемам с их подготовкой, стабилизацией и дальнейшей транспортировкой сырья в нефтепроводах и газопроводах или другим видом транспорта, вследствие чего происходит сжигание газов на факелах.

Необходимо отметить, что практическое применение природного газа в качестве легкого углеводородного сырья для их химической переработки сдерживалось низкой реакционной способностью низших алканов  $C_1-C_4$ , особенно метана и этана.

В связи с этим проводятся широкие исследования по разработке новых высокоэффективных процессов по глубокой химической переработке различных видов легкого углеводородного сырья: газообразных углеводородов  $C_3-C_4$  (компоненты природных и попутных нефтяных газов) и газовых конденсатов в низшие олефины  $C_2-C_4$ , арены и компоненты моторных топлив.

Весьма актуальной задачей остается возможность получения каталитических систем с высокой устойчивостью во времени и к действию внешних факторов.

Проведенный анализ показывает, что слоистые алюмосиликаты с различной структурой и цеолиты обладают большим потенциалом для разработки новых высокоэффективных каталитических систем [25-29]. Особое место занимает модифицирование редкоземельными, переходными металлами алюмосиликатной фазы, которая обладает каталитическими свойствами.

Как следует из вышеизложенного, цеолиты – обширная группа минералов, которая по распространенности и массе в стратосфере занимает шестое место вслед за полевыми шпатами, кварцем, слюдами, глинистыми минералами и карбонатами.

Актуальным вопросом является создание стабильных катализаторов с высокой каталитической активностью, эффективностью и селективностью, характеризующихся снижением степени коксования для реакции каталитической ароматизации нефтяных газов, изучение физико-химических и текстурных характеристик [114]. Известно, что ключевой стадией гетерогенных каталитических реакций является адсорбция молекул на каталитически активных центрах. С этой точки зрения исследование адсорбционных свойств катионных центров в цеолитных катализаторах представляет как прикладной, так и фундаментальный интерес.

Тем не менее, научных проблем, сопутствующих изучению превращения легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах, не затронутых проведенными исследованиями, остается много. Так, практически не изучено применение цеолитов с целью получения низших алкенов в одну стадию. Все описанные ранее механизмы превращения углеводородов на цеолитах содержат стадию образования низших алкенов, но селективных катализаторов, способных направлять процесс в сторону их образования, известно не много [127-133]. Не выяснена роль многих модификаторов, применяемых для получения цеолитсодержащих катализаторов. И огромной проблемой является стабильность работы цеолитсодержащих катализаторов, которая зависит от многих факторов, в том числе от устойчивости к коксообразованию и способности к регенерации, а также от закрепления модифицирующих добавок на цеолитной подложке.

Таким образом, проведенный анализ состояния решаемой научной проблемы получения ароматических углеводородов из низших алканов показал, что получение и применение модифицированных кремнеземистых катализаторов с заданными структурами и характеристиками является перспективным направлением [134-136].

На основании материала, описанного в литературном обзоре, сделаны выводы о выбранном направлении исследований и задачах, поставленных для выполнения диссертационной работы.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Практическая реализация процесса превращения пропан-бутановых фракций в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах связана с созданием новых полифункциональных систем, способных эффективно, предпочтительно в одну стадию осуществлять процесс конверсии. Весьма актуальны и перспективны в этом плане создание катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов, активность и селективность которых определяется уникальными кислотно-основными и молекулярно-ситовыми свойствами [137]. Примером изменения физико-химических и регулирования каталитических свойств цеолитов является их модифицирование на основе катионного обмена (введение в состав катализатора элементов с переменной валентностью), при этом селективно изменяются адсорбционные, каталитические, хроматографические, термические и другие свойства.

В данной работе были синтезированы и исследованы в реакции ароматизации кремнеземистые цеолитные катализаторы, с целью улучшения как адсорбционных, так и каталитических свойств цеолитов термическую обработку проводили без разрушения их кристаллической структуры.

### 2.1 Методика эксперимента

Основным активным компонентом катализатора для процессов переработки пропан-бутановых фракций служит цеолит типа ZSM-5. Производство этого типа цеолитов, которые обладают широким спектром физико-химических свойств (малые, средние, большие поры, большие полости, различная кислотность и т.д.), объясняется дешевизной получения, что определяет возможность их применения в каталитических процессах разного типа [138].

Большое влияние на каталитические свойства, состав и распределение продуктов оказывает силикатный модуль цеолита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В настоящей работе изучен процесс превращения легких углеводородов в ароматические на модифицированных высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5 с силикатным модулем, равным 35.

На основании имеющихся сведений в научной литературе и результатов поисковых исследований установлено, что основными факторами, влияющими на образование катализаторов, модифицирующих переходными металлами, являются рН среды, концентрация металла в исходном растворе [120]. Кроме того, в зависимости от конкретных условий синтеза заметное влияние на процесс оказывает температура системы.

#### 2.1.1 Процесс модифицирования цеолитов

Как было показано выше, частичное замещение ионов алюминия в решетке кристаллического алюмосиликата другими катионами - один из

эффективных способов регулирования свойств цеолита с целью изменения его активности и избирательного действия. Применение такого способа позволяет исключить из процесса получения цеолитного катализатора стадии пропитки (или ионного обмена) и последующей промывки образца. Тем самым упрощается технологическая схема производства катализаторов, снижается объем вредных стоков и появляется возможность создания малоотходного цикла получения металлосодержащих пентасилов. Образующиеся при этом алюмосиликаты сохраняют структуру соответствующего цеолита, но обладают рядом особенностей, обусловленных природой ионов, входящих в состав каркаса цеолита [124,125].

Алюмосиликаты легко поддаются модифицированию стандартными методами, а именно путем ионного обмена (декатионированием) или кислотной обработкой. Однако, под действием кислоты низкокремнеземные цеолиты натриевой формы легко разлагаются. Кислотостойкость цеолитов существенно зависит от отношения кремния к алюминию, чем больше соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , тем более устойчивый цеолит к кислоте [126]. Напротив, высококремнеземные цеолиты устойчивы даже к сильным кислотам, при обработке удаляются только катионы и образуется водородная форма цеолита, которая занимает особое место среди катионзамещенных цеолитов. С целью освобождения пористого пространства и повышения каталитической активности получают декатионированные формы цеолитов, в которых катионы  $\text{Na}^+$ , локализованные в больших полостях, замещаются на ионы водорода.

Замещение катионов цеолита водородом является одним из способов модифицирования пористых кристаллов. Синтетические цеолиты обладают обменными свойствами, причем максимальная обменная емкость цеолитов соответствует количеству внекаркасных катионов, компенсирующих отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса. Обменная емкость цеолитов увеличивается вместе с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в их составе. С каждым атомом алюминия в цеолитном каркасе вводится эквивалентное количество внекаркасных катионов. Эти катионы могут быть неорганическими или органическими, по своей природе, и их можно обменять с помощью стандартных процессов ионного обмена, благодаря чему возможно получение разнообразных форм цеолитов [127]. Процесс декатионирования цеолитов происходит за счет внекаркасных катионов, уравнивающих отрицательный заряд каркаса кристаллической решетки.

Модифицируя цеолит ZSM-5 различными элементами, можно существенно влиять на его свойства. В данной работе для модифицирования использованы цеолитные носители ZSM-5, ZSM-HY, ZSM-B (цеолит), ZSM-MCM-40, характерными наиболее важными свойствами которых является умеренная кислотность, микро- и мезопористая структура, препятствующая значительному отложению кокса, термостабильность. Их использование приводит к высокой

селективности в образовании ароматических углеводородов, в структуре этих цеолитов заложена возможность изменять межплоскостное расстояние в зависимости от размераобменного катиона.

Структурный тип цеолита (MFI), к которому относится ZSM-5, наиболее известный представитель группы среднепористых цеолитов, обладает высокой устойчивостью к коксообразованию благодаря стерическим затруднениям при формировании ароматических соединений в порах цеолита[54].

Использование определенного способа введения катионов, а также условий обработки цеолита, может влиять на свойства цеолитов, включая каталитические и адсорбционные. Локализация обменных катионов в цеолитах и их состояние, могут в значительной степени зависеть от способа модифицирования и условий обработки. Это, в свою очередь, может позволить целенаправленно получать преимущественно определенный тип катионных структур.

Каталитические и адсорбционные свойства цеолитов сильно зависят от природы внекаркасных структур в полостях цеолитов, каковыми могут быть как обменные катионы, так и наночастицы металлов или их оксидов (гидроксидов). Особенно ярко это проявляется в случае высококремнеземных цеолитов (ZSM-5, бета) модифицированных мультивалентными катионами различных металлов. В цеолитах с высоким отношением Si/Al в каркасе (ZSM-5), содержащих обменные катионы многовалентных (двух и трехвалентных) металлов, существуют катионы, способные компенсировать отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. Компенсирующие катионы металлов, введенные в цеолит способом водного ионного обмена, первоначально находятся в окружении молекул воды, т. е. в гидратированной форме  $Me_n^+(H_2O)_x$ , где  $x$  зависит от места локализации катиона, вида катиона и степени гидратации цеолита. Эти катионы в цинк-,лантансодержащих цеолитах ZSM-5 являются активными центрами в каталитическом дегидрировании алканов. Так, для катионов цинка  $Zn^{2+}$  сообщалось существование гекса-аквакомплексов  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  [131], которые могут гидролизироваться с образованием  $Zn(OH)_2(H_2O)_4$ . Цинксодержащие цеолиты ZSM-5 привлекают большой интерес различных исследовательских групп в связи с их высокой активностью и селективностью в каталитическом превращении легких алканов в ароматические углеводороды по сравнению с декатионированным ZSM-5. Большинство исследователей считает, что активными центрами в реакции дегидрирования алканов являются внутрицеолитные обменные катионы  $Zn^{2+}$ , связанные с анионами кислорода каркаса цеолита ( $O^-Zn^{2+}-O^-$ )

### **2.1.2 Объекты исследования. Исходные вещества и реактивы**

Были синтезированы следующие цеолитсодержащие катализаторы, модификаторы Zn, La и P вводили в цеолит методом пропитки по влагоемкости

цеолита вН-форме. В качестве источника Zn, La применяли нитраты цинка и лантана, и P - фосфорную кислоту. Состав синтезированных катализаторов приведен в таблице 1.

Катализаторы готовили методом пропитки смеси гидроксида алюминия и цеолита HZSM-5 водными растворами солей металлов с последующей сушкой при 150<sup>0</sup>С и прокаливанием при 550<sup>0</sup>С. Пропитку проводили в чашке Петри из расчета нанесения 1 мас.% металла-модификатора на цеолит. После пропитки материала полученным раствором чашку закрывали пленкой и выдерживали 2 ч при комнатной температуре; затем образец высушивали при 150<sup>0</sup>С в течение 1 ч. Отработка условий синтеза катализаторов преследовала достижение двух целей: получение однофазных продуктов заданного состава и получение частиц определенных размеров. Было изучено влияние катализатора на выход и состав продуктов ароматизации, а также таких параметров синтеза как температура, продолжительность, химический состав реакционной среды и исходных реагентов.

Таблица 1 - Состав полученных катализаторов

№№	Образец катализатора	Массовая доля компонентов катализатора, %
1	КТГ-1	60 ZSM - 40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;
2	КТГ-2	3Zn-1La -60ZSM -36Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	КТГ -3	3Zn-1La-3P-60ZSM-10HY-23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	КТГ -4	3Zn-1La-3P-60ZSM-33Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	КТГ -5	3Zn-1La-3P-60ZSM-10B(цеолит)-23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	КТГ -6	3Zn-1La-3P-60ZSM-10MCM-40 -23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Активность каталитических систем исследовалась в ходе испытаний на лабораторной установке (фото 1) в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении и варьировании температуры реакции от 400 до 600 °С. Схема приведена на рис.10

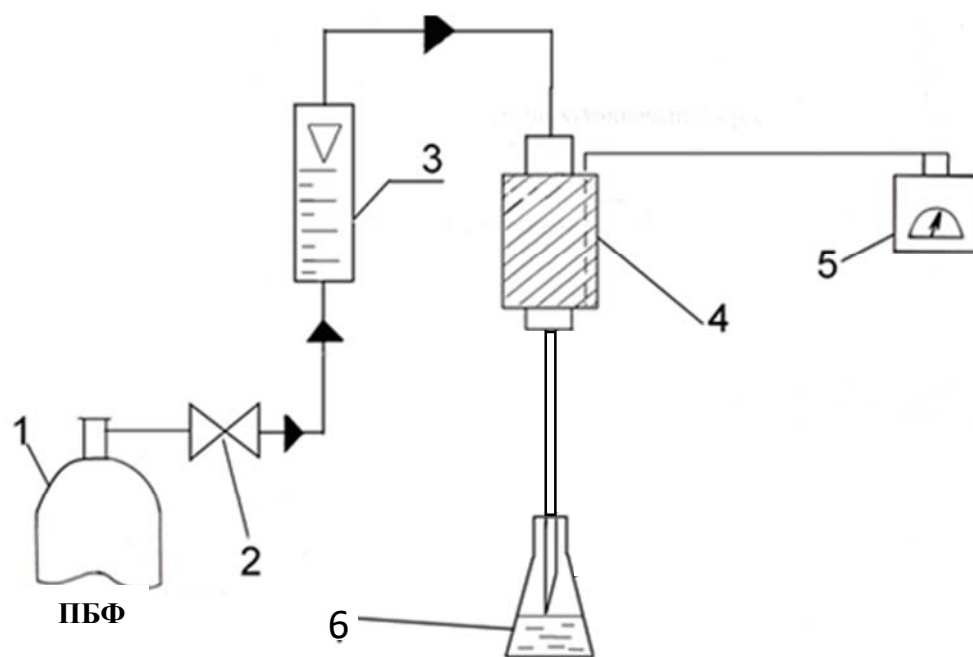


Рисунок 10 – Схема лабораторной проточной установки процесса переработки легких углеводородов: 1-баллон с СНГ; 2 - вентили тонкой регулировки; 3- ротаметр; 4 –реактор;5 - вольтметр; 6 – приемник жидких продуктов.

**Технологические параметры** в процессе ароматизации играют важную роль, влияя не только на выход и состав продуктов, но и на скорость дезактивации катализатора. Поэтому необходимо учитывать свойства применяемого катализатора вместе с химизмом процесса при определении технологических параметров процесса. Эффективность работы катализатора оценивалась исходя из углеводородного состава и массового выхода продуктов.

Были изучены следующие основные параметры: температура, объемная скорость подачи сырья. Важнейшим фактором влияния на скорость процесса является температура.

Объемная скорость подачи сырья влияет на время контакта катализатора с исходными реагентами и промежуточными продуктами. Согласно закономерностям химической кинетики с увеличением объемной скорости реакции, протекающие интенсивно как дегидрирование нафтеновых углеводородов, изомеризации четырех- и пятичленных углеводородов, начинают играть преобладающую роль [8]. Снижается роль реакций, требующих более длительного времени (деалкилирования, дегидроциклизации легких углеводородов).

Экспериментальная установка (рис.10) позволяет проводить исследования каталитических процессов при максимальной температуре 600 °С. Основным технологическим узлом лабораторной установки является



реактор проточного типа. Для проверки системы на герметичность, удаления остаточных соединений и в реакторном контуре используется инертный газ – аргон.

При проведении экспериментов были использованы следующие газообразные реактивы: аргон (в баллоне, степень чистоты 99,9%);

Синтезированные катализаторы испытывали в процессе переработки пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций.

Состав пропан-бутановой фракции, %: метан — 0,1; этан — 0,4; этилен — 0,1; пропан — 25,2; изобутан — 69,9; н-бутан — 2,9; C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-УВ — 1,4.

Состав пропан-пропиленовой фракции, %: этан — 3,1; пропан — 36,2; пропилен — 27,8; изобутан -13,4; бутан-11,4; изобутилен — 0,4; бутилен — 2,9; транс-2-бутен — 2,8; цис-2-бутен-2.

Одним из важных направлений каталитической переработки пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций является получение продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как высокооктановые компоненты моторных топлив.

Среди катализаторов особое место занимают системы на основе цеолитов. Основные преимущества цеолитов с точки зрения промышленного использования – их экологичность, простота регенерации, а также возможность гибкой подстройки процесса для получения преимущественно бензиновой или дизельной фракции за счет изменения условий проведения олигомеризации.

## **2.2 Физико-химические методы исследования синтезированных катализаторов**

Физико-химические свойства, пористо-текстурные и микроструктурные характеристики исходных, промежуточных и конечных продуктов, а также синтезированных катализаторов изучали с помощью комплекса современных аналитических методов с высокой чувствительностью, воспроизводимостью и локальностью: химический, ИК-спектроскопия, методы просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, хроматография, метод термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, БЭТ.

**Хроматография.** Углеводородные продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографов «Хроматэк-Кристалл» и «Agilent» скатарометром и пламенно ионизационным детектором (фото 2). Хроматограф производит расчеты фракционного состава в автоматическом режиме. Для анализа углеводородов использовалась стеклянная колонка длиной 3 м, диаметром 4 мм, заполненная  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>дет</sub> – 443К, T<sub>исп</sub> – 443К, T<sub>кол</sub> – 403К). Для анализа кислородсодержащих соединений – аналогичная колонка с 15% ПЭГ-300/ПС-1 ((T<sub>дет</sub> – 443К, T<sub>исп</sub> – 443К, T<sub>кол</sub> – 403К), скорость газа-носителя (Ar) – 30 мл/мин, скорость H<sub>2</sub> – 40 мл/мин, скорость воздуха – 400 мл/мин. Интегральную селективность (S)

ароматизации, дегидрирования и крекинга рассчитывали по формуле  $S = Y/X$ , где  $Y$  - выход продуктов;  $X$  – степень превращения исходного сырья.

При определении длительности стабильной работы катализаторов в реакционном цикле испытания проводили непрерывно с подъемом температур процесса по мере их дезактивации, газохроматографический анализ продуктов реакции осуществляли через равные для всех образцов промежутки времени. Восстановление каталитической активности закоксованных образцов проводили путем их обработки в токе воздуха при 500 °С в течение установленного времени.

**ИК-спектроскопия.** Этот метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. ИК-спектроскопия позволяет выявить определенные функциональные группы, а не их количество в соединении и способ связи друг с другом. Инфракрасная спектроскопия несет информацию об изменении структурных деталей в материале, кроме того, её можно использовать, чтобы подтвердить кислотный характер и каркасное строение, а также помогает связывать с другими общими структурными характеристиками цеолитов. Большие возможности для исследования локальных молекулярных взаимодействий с различными центрами специфической молекулярной адсорбции на поверхности каналов цеолитов и для изучения состояния адсорбированных молекул дает применение ИК-спектроскопии. Анализ спектра колебаний кристаллического остова цеолитов сильно затруднен тем, что наблюдаемые полосы поглощения являются в большинстве случаев комбинационными полосами и обусловлены колебаниями или всего каркаса в целом, или его отдельных структурных элементов.

ИК-спектроскопия может дать полезную информацию о структуре и других свойствах цеолитов, а также показать, каким образом они изменяются в ходе реакции или при различных обработках. Кроме того, метод позволяет идентифицировать активные центры, на которых происходит адсорбция, или каталитический процесс, изучить природу этих центров и механизм каталитических реакций.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне 500-4000 см<sup>-1</sup>. Возможности прибора позволяют проводить сканирование в широком диапазоне ИК-спектра с малым шагом. Кроме того, в программном обеспечении прибора реализована возможность поиска и идентификации вещества по ИК-спектрам с помощью библиотек ИК-спектров. Образцы для измерений были изготовлены путем прессования в таблетки исследуемых порошков с KBr под вакуумом.

Для изучения структурных особенностей исследуемых образцов, связанных с положением алюминия, цинка, лантана и присутствием различных форм воды, ZSM-5, фосфора, были проведены измерения методом ИК-спектроскопии поглощения.

Для удаления сорбированной воды исходные образцы предварительно прокаливали при 120 °С в течение 24 ч. Наиболее полное представление о наличии и природе, а также силе кислотных центров цеолитов позволяет получить привлечение метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, в частности соединений цинка, лантана.

**Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ).** Эти методы позволяют определить размер и морфологию кристаллов и/или агрегатов, однако они не дают информацию о распределении частиц по размерам во всем объеме материала.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – метод анализа поверхностной структуры микрообъектов, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько 50 нанометров), а также о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев.

Исследования методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-125, Уиск=75кВ. Образцы готовили с использованием метода углеродных реплик. Исследования методом СЭМ проводили с использованием прибора FEI QuantaInspect и Tescan MIRA3 LMU (США) с помощью стандартного метода подготовки образцов. В ряде случаев синтезированные продукты были охарактеризованы с использованием кристаллооптического анализа (оптический микроскоп МИН-8).

С помощью электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе «ЭМ-125К» с применением микродифракции электронов были исследованы дисперсность, структура и состояние активных центров катализаторов. Расшифровка микродифракционных снимков проводилась с помощью стандартных таблиц ASTM.

Определение формы и размеров частиц цеолитов проводили с помощью электронного микроскопа SEM LEO-420 с разрешением 15 А при увеличении от 1000 до 5000.

**Метод термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД -NH<sub>3</sub>).** Десорбцию проводили на приборе УСГА-101. Методом ТПД NH<sub>3</sub> определены количества и силы центров композиционных материалов, способных взаимодействовать со специфическими молекулами. По адсорбции веществ-зондов можно записывать энергетический спектр катализатора и количественно определять концентрации активных центров и энергии активации десорбции веществ-зондов в различных формах десорбции. Для определения кислотности катализаторов в качестве молекул-зондов использовали аммиак. Выбор аммиака в качестве адсорбата обусловлен его высокой основностью, позволяющей определить не только сильнокислотные центры, но и слабые центры, а также небольшим размером молекулы и простотой дозирования. Для расчета значений энергии активации десорбцию аммиака из образцов проводили при различной линейной скорости его нагрева

- 5, 10, 15 и 20 град/мин. Для проведения анализа образец предварительно насыщали анализируемым веществом, проводили отдувку слабосвязанных молекул, далее в токе инертного газа начинали линейный нагрев.

**Метод БЭТ** В основу положено измерение поверхности по низкотемпературной адсорбции азота. Измерение поверхности катализатора проводили при изменении давления. Расчет пористости проводился по специально разработанной программе, входящей в комплект прибора, учитывающий изотермы адсорбции и десорбции азота в порах образца.

Навеску образца помещали в стандартную ампулу для измерения поверхности. Перед проведением исследований поверхность катализатора очищали в вакууме при  $T=200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 – х часов.

Методом БЭТ на установке «AccuSorb» (фирма Micromeritics, США) установлено, что поверхность разработанных катализаторов колеблется в пределах 211,0-274,0 м<sup>2</sup> /г к-ра. Катализаторы преимущественно мезопористые: преобладают поры с  $d \approx 2,0\text{-}3,0$  нм.

**Химический элементный анализ** образцов на общее содержание алюминия, кремния, цинка, фосфоров в образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре (табл.3).

Таблица 3 – Компонентный анализ катализаторов

	КТГ- 2		КТГ- 3		КТГ- 4		КТГ- 5		КТГ- 6	
	исх	Отр	исх	отр	исх	отр	исх	отр	исх	отр
SiO <sub>2</sub>	58.78	59.32	56.61	57.14	58.84	58.44	62.79	63.41	65.32	65.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.95	36.32	30.83	30.77	26.29	27.51	24.12	23.81	22.17	22.16
ZnO	3.59	3.74	4.79	4.69	5.65	4.84	4.16	4.02	5.78	5.96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	7.18	6.84	8.52	8.66	8.37	8.27	5.92	5.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.065	0.066	0.090	0.081	0.11	0.099	0.0796	0.0763	0.142	0.151

Как отмечалось выше, стратегически важным направлением получения катализаторов является использование принципа модифицирования, позволяющего достичь быстрого и эффективного формирования кислотно-основных центров и усиления каталитических свойств синтезируемых материалов. Использование добавок химических соединений, выполняющих функции окислителей / восстановителей, оказывает положительное влияние на режим и результаты процесса крекинга, приводя к увеличению выхода ароматических дистиллятов.

Выводы к разделу 2:

1) на основании анализа научно -технической литературы по существующим методам синтеза и модифицирования цеолитных катализаторов был выбран исходный сырьевой реагент– смесь гидроксида

алюминия и цеолита ZSM-5, ZSM-HY, ZSM-B(цеолит), ZSM-MCM-40, HZSM-5;

2) в качестве модификатора катализаторов с целью изменения их каталитической активности использовали цинк, лантан, фосфор;

3) физико-химическими методами анализа установлены элементный состав и структура катализаторов; показано, что соединения обладают ярко выраженной кристаллической структурой;

4) исследована возможность применения синтезированных катализаторов в процессе превращения пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций в ароматические углеводороды.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В разработке катализаторов большое значение имеет способ их приготовления, так как формирование активной фазы катализатора зависит в основном от метода его синтеза. Метод приготовления определяет степень дисперсности, распределение активной фазы на поверхности носителя, структуру катализатора и должен обеспечивать получение из каталитически активного композиционного материала такого контакта, который бы имел достаточно большую поверхность активного компонента, доступную для реагирующих веществ [95].

Модифицирование цеолитов различными элементами приводит к изменению их свойств в реакциях превращения легких алканов в ароматические углеводороды. Бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе функцию дегидрирования и кислотные центры Бренстеда, могут широко использоваться в процессе конверсии легких алканов, обычно металлы с переменной валентностью катализируют реакцию дегидрирования, а гидроксильные группы цеолита - перегруппировки карбокатионов.

Для разработки промышленных технологий получения высокооктановых компонентов моторных топлив и индивидуальных ароматических углеводородов представляет практический интерес процесс ароматизации легких алканов в присутствии модифицированных высококремнеземных цеолитов, в том числе полученных в данной работе. Как известно, важным фактором при характеристике каталитической активности, стабильности в эксплуатации катализаторов является активность и сила различных типов кислотных центров, формирование которых зависит от структуры, силикатного модуля исходного цеолита, природы обменных катионов, условий синтеза катализатора и других факторов [131].

В настоящем разделе представлены результаты исследования физико-химических, кислотно-основных свойств, (пористо-текстурные, микроструктурные и кислотные) и каталитической активности синтезированных цеолитных катализаторов на основе HZSM-5, модифицированных такими элементами, как цинк, лантан и фосфор. Активность катализаторов изучалась в процессах превращения легких алкановых и олефиновых углеводородов C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> в ароматические.

#### **3.1 Изучение зависимости кислотно-основных характеристик синтезированных катализаторов от природы, концентрации модифицирующих добавок.**

Методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака были исследованы кислотно-основные свойства используемых катализаторов т.к. эти характеристики в основном зависят от структуры и состояния активных центров и имеют существенное значение для процесса переработки легких углеводородов. Метод ТПД обладает тем преимуществом, что

позволяет охарактеризовать распределение кислотных центров по силе и определить их количество, а также оценить энергию взаимодействия адсорбируемых молекул с активными центрами катализаторов.

Силу кислотных центров катализаторов оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мк/молях на 1 г катализатора.

При исследовании кислотных свойств модифицированных цеолитных катализаторов: ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и не модифицированного H-формы цеолита ZSM - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведена адсорбция аммиака при температуре 100<sup>0</sup>С, при которой подавляется вклад очень слабых кислотных центров, далее с повышением температуры проводилась его десорбция (табл. 4).

Таблица 4 - Температурно-программированная десорбция аммиака

Катализаторы	T <sub>макс</sub> , °С			Количество аммиака, десорбированного 10 <sup>-4</sup> моль/г катализатора			ΣNH <sub>3</sub> , 10 <sup>-4</sup> моль/г катализатора
	1	2	3	1	2	3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZSM(КТГ-1)	122	170	505	10,85	10,54	6,29	27,68
Zn- La -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZSM (КТГ-2)	160	230	470	14,73	5,39	6,92	25,34
Zn-La-P-ZSM- НУ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (КТГ-3)	181	-	413	13,73	-	7,50	21,23
Zn-La-P-ZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (КТГ-4)	205	328	430	13,00	11,00	13,00	37,00
Zn-La-P-ZSM-BETA (ЦЕОЛИТ)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (КТГ - 5)	166	237	416	11,00	10,51	3,94	25,45
Zn-La-P-ZSM-MCM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (КТГ-6)	191	268	638	13,80	16,92	4,71	35,43

Исследования показали, что аммиак, хемосорбированный на поверхности катализатора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM, неоднороден и адсорбируется в трех формах с температурами максимумов десорбции, равными с t<sub>макс</sub> = 122 °С, t<sub>дес</sub> = 170 °С и t<sub>макс</sub> = 505 °С, количество их равно 10,85·10<sup>-4</sup>; 10,54·10<sup>-4</sup> и 6,29·10<sup>-4</sup> моль/г катализатора. Суммарное содержание десорбируемого аммиака, соответствующее количеству кислотных центров, составляет 27,68·10<sup>-4</sup> моль/г катализатора (табл.4)

При модифицировании носителя ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цинком, лантаном, и фосфором меняются механизм формирования и характеристики кислотных центров катализатора.

Введение цинка в состав катализатора Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-2) сопровождается незначительным изменением энергетических характеристик кислотных центров системы: максимумы десорбции наиболее слабо- и прочносвязанных форм адсорбированного аммиака смещаются в область более высоких температур до 160, 230 и 470°C; их количество составляет  $14,73 \cdot 10^{-4}$ ,  $5,39 \cdot 10^{-4}$  и  $6,92 \cdot 10^{-4}$  моль / г катализатора соответственно. Причем количество слабосвязанного аммиака снижается до  $14,73 \cdot 10^{-4}$  моль/г катализатора, а прочносвязанного – повышается до  $25,34 \cdot 10^{-4}$  моль/г катализатора. Температура десорбции среднесвязанных форм NH<sub>3</sub> не меняется, но количество его растет почти в 1,5 раза - до  $5,39 \cdot 10^{-4}$  моль/г катализатора).

Модифицирование фосфором катализатора КТГ-4 приводит к усилению прочности связи наиболее слабосвязанных форм с активными центрами катализатора: T<sub>дес</sub> смещается в область более высоких температур до 205°C. Наиболее слабосвязанный аммиак с поверхности Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> десорбируется с максимумом при 205 °С, а температура более прочносвязанных форм смещается в сторону более высоких температур по сравнению с другими исследованными катализаторами: до 328 и 430 °С.

Суммарное содержание десорбируемого аммиака, соответствующее количеству кислотных центров, у КТГ-3 составляет  $21,23 \cdot 10^{-4}$  моль/г катализатора, причем на поверхности катализатора среднесвязанные формы аммиака отсутствуют.

В целом, модифицирование катализаторов приводит к увеличению суммарного количества кислотных центров на поверхности. Суммарное количество кислотных центров равно  $37,00 \cdot 10^{-4}$  моль/г катализатора.

На рисунке 11 приведены в качестве примера кривые ТПД аммиака для КТГ-2 (а) и отработанного катализатора КТГ-2 (б), которые представляют суперпозицию двух довольно четко выраженных пиков, однако, их соотношение заметно различается для отработанного образца.

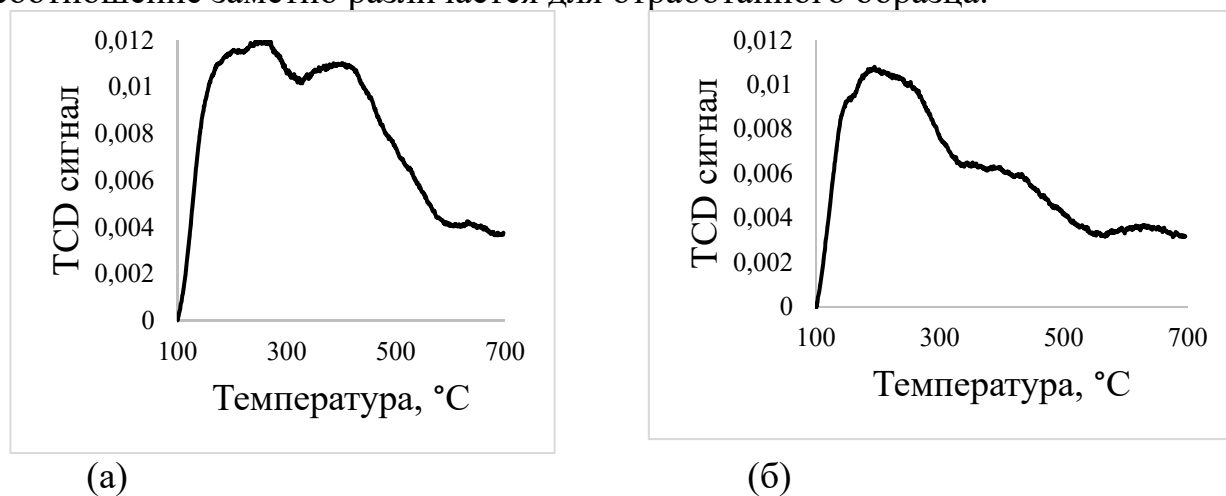


Рисунок 11 - Кривая ТПД NH<sub>3</sub> катализатора КТГ-2 (а); кривая ТПД NH<sub>3</sub> отработанного катализатора КТГ-2 (б)



Как видно из рисунка 11, на ТПД-спектрах для КТГ-2 отчетливо наблюдаются два адсорбционных пика с максимумом температур при 230 и 470<sup>0</sup>С независимо от соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Низкотемпературный пик, как было описано выше, относится к процессу десорбции аммиака со слабых, преимущественно льюисовских кислотных центров, а высокотемпературный пик характеризует десорбцию с сильных льюисовских и бренстедовских кислотных центров.

На рисунке 12 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для катализатора КТГ-2. Изотермы адсорбции такого катализатора с основой ZSM-5 являются классическим примером изотерм I-го типа (по классификации IUPAC), который характерен для микропористых твердых тел с относительно малой долей внешней поверхности.

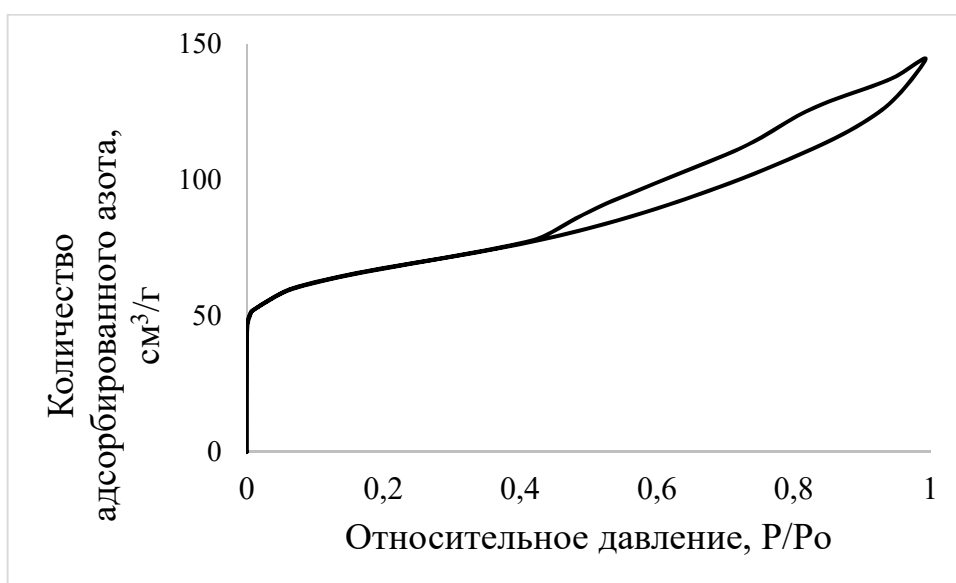


Рисунок 12 - Изотермы адсорбции-десорбции азота для катализатора КТГ-2

Зависимость каталитической активности Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от концентрации фосфора носит экстремальный характер. С увеличением концентрации до 1% происходит значительное возрастание каталитической активности, затем падение. В случае больших концентраций соединений фосфора выше 2% в катализаторах, происходит частичная нейтрализация активных центров и частичная деструкция кристаллической решетки, что приводит к снижению конверсии и выхода целевых продуктов. Следует отметить, что наличие сильных кислотных центров, в катализаторах, формирующихся катионами фосфора, способствует интенсивному протеканию таких побочных реакций переалкилирования как диспропорционирование, трансалкилирование, изомеризация и др.) ароматических углеводородов, о чем свидетельствуют значительные выходы ароматических углеводородов C<sub>8+</sub>[134].

В [98] показано, что модифицирование цеолитов фосфором, в противоположность щелочной обработке, вызывает снижение общей кислотности цеолита. При этом число сильных кислотных центров снижается значительно. Также данные ЯМР анализа  $^{27}\text{Al}$  показывают переход из тетраэдрической координации в октаэдрическую, что происходит при dealюминировании цеолита. При содержании фосфора в цеолите 8,0%, коэффициент переноса водорода при превращении 3-метилбутанола-1 был снижен до 1,4 и достигнут максимальный выход олефинов  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -32,2 масс.%. Высокое содержание фосфора подавляет сильные кислотные центры цеолита, отвечающие за перенос водорода, способствуя высокому выходу легких олефинов. Анализ жидких продуктов показал, что при содержании фосфора в цеолите более 4,1% происходит резкий рост выхода олефиновых и нефтяных соединений, доля ароматических углеводородов уменьшилась с 96.9 до 64.3%, что указывает на снижение вклада реакций переноса водорода, вследствие подавления фосфором кислотных центров.

В работе [135] утверждают, что фосфор включается в структуру цеолита с образованием катиона при протонировании ортофосфорной кислоты кислотными центрами Бренстеда. После прокаливании фосфор находится главным образом в состоянии пиро- или полифосфатов, что приводит к частичной нейтрализации кислотных центров Бренстеда, при более высокой нейтрализации сильных центров.

### 3.2 ИК спектроскопия

Данные ИК-спектроскопии полученных катализаторов (рис.13), свидетельствуют, что в этих спектрах исследуемых цеолитов наблюдаются полосы поглощения, характерные для цеолита HZSM-5.

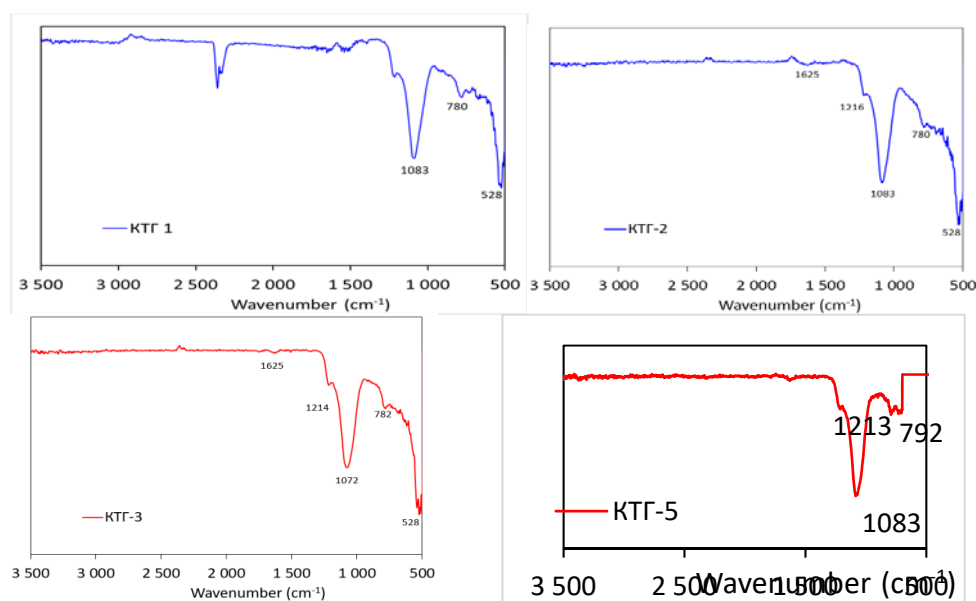
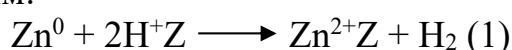


Рисунок 13 - ИК-спектры синтезированных катализаторов

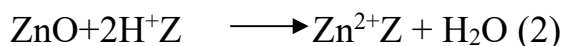
Для всех образцов характерно наличие пиков при 1070-1080 и 780 см<sup>-1</sup>, которые отвечают за растяжение и сгибание связи Si–O–Si, соответственно, 1215 см<sup>-1</sup> – пик отвечающий связи Si–O–H.

Введение цинка в цеолит HZSM-5 приводит к уменьшению концентрации кислотных гидроксильных групп. Такое уменьшение может быть объяснено замещением части кислотных протонов катионами цинка.

При введении цинка способом пропитки водородной формы цеолита водным раствором нитрата цинка с последующим прокаливанием в цеолите формируются как внутрицеолитные катионы цинка Zn<sup>2+</sup>, так и частицы оксида цинка на внешней поверхности цеолитных кристаллитов. В процессе твердофазного ионного обмена происходит взаимодействие металлического цинка или оксида цинка с кислотными гидроксильными группами согласно следующим уравнениям:



и



соответственно (Z обозначает кислород каркаса цеолита).

Отсюда следует, что в цинксодержащих ZSM-5 присутствуют два типа изолированных обменных катионов Zn<sup>2+</sup>. Катионы Zn<sup>2+</sup> первого типа компенсируют отрицательные заряды близко расположенных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита. Катионы второго типа, компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров.

Таким образом, при введении цинка в ZSM-5 способом пропитки не удается достичь полного замещения кислотных протонов катионами цинка даже при избыточном количестве цинка. Вероятно, это значит, что в цинксодержащих образцах, приготовленных таким способом, часть введенного цинка остается в виде частиц оксида цинка ZnO, которые вероятнее всего располагаются на внешней поверхности цеолита.

Сравнительный анализ ИК-спектров исследованных образцов до и после адсорбции (каких катализаторов?) на их поверхности аммиака показал присутствие новых полос поглощения в спектре модифицированных катализаторов, в отличие от спектра немодифицированного ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В ИК-спектре системы Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ -4) обнаруживаются полосы 1200 см<sup>-1</sup>, 1620 см<sup>-1</sup>. При этом в полученном спектре отсутствует обертона 2143 см<sup>-1</sup> характеризующий газообразный СО, что говорит об отсутствии физически адсорбированной окиси углерода. Полоса валентного колебания 1070 см<sup>-1</sup> не может быть обнаружена, т.к. перекрывается с широкой полосой, характеризующей антисимметричные валентные колебания внутри тетраэдров TO<sub>4</sub> каркаса цеолита.

Вероятно, с увеличением температуры происходит изменение механизма образования ароматических углеводородов. С ростом температуры процесса происходит снижение содержания структурных ОН-групп на поверхности модифицированной цеолитной системы, что снижает её способность к протонированию алкена с образованием иона карбония. Дальнейшее дегидрирование уже образовавшегося непредельного углеводорода с последующим замыканием углеводородной цепи приводит к образованию циклоалкена и циклоалкадиена, которые в свою очередь дегидрируются в бензол.

Обобщая данные результатов ИК-спектральных исследований, можно сделать вывод, что при синтезе цеолитсодержащих катализаторов протекают два физико-химических процесса: диспергирование кристаллов цеолита в основе и образование новых структур. Введение в состав катализатора модифицирующей добавки приводит к изменению его структуры, о чем свидетельствуют изменения относительных интенсивностей характеристичных полос поглощения.

Таким образом, изменением глубины структур цеолитов, за счет внедрения модификаторов, можно варьировать природу, концентрацию, силу и доступность в различных каталитических процессах. Следует отметить, что в образцах с основой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КТГ-1), Zn-La-ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КТГ-2), Zn-La-P-ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КТГ-4) происходят меньшие структурные изменения цеолита, чем в катализаторе с металоцеолитной основой; Zn-La-P-ZSM-HY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КТГ-3), Zn-La-P-ZSM-B(цеолит)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КТГ-5), Zn-La-P-ZSM-MCM-40- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КТГ-6). Введение в основу цеолитов в форме HY, B(цеолит) и MCM-40 Zn или La и P, приводит к более существенным изменениям параметров элементарной ячейки, чем в основу ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем, происходят изменения кристаллической структуры исходного цеолита, и неодинаковый характер этих изменений свидетельствует о влиянии природы основы, обуславливающий достаточно высокую каталитическую активность и стабильность образцов, более высокую механическую прочность, и в целом на процесс ароматизации исследуемых катализаторов.

### **3.3 Исследования адсорбционных свойств, приготовленных образцов катализаторов методом БЭТ**

подавляющее большинство физико-химических процессов, протекающих с участием твердых тел, зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Удельная поверхность является весьма важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства твердых тел при использовании их в качестве адсорбентов газов и паров в условиях низких и средних относительных давлений [136 - 140]. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности при относительных давлениях [141, 142]. Методы анализа поверхности тел с

участием сорбируемых газов приобрели особое значение в связи с появлением новых материалов с уникальной структурой и свойствами, а именно цеолитов. Для измерения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью, таких как порошки, адсорбенты, катализаторы, а также для расчета размера нанесенных частиц широко используются изотермы адсорбции – экспериментальные зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре. Определение пористой структуры информирует о развитости внутренней поверхности катализаторов, а также о диффузионных явлениях, характеризующих степень причастности внутренней поверхности к каталитическому процессу. Также как и химический состав катализатора, пористая структура является важным свойством, обуславливающим качество катализаторов[143,144].

В ходе работы были получены физико-химические характеристики разработанных катализаторов: удельная поверхность и пористость катализаторов. Для всех катализаторов удельная поверхность находится в пределах 181,0—406 м<sup>2</sup>/г, преобладают поры с d = 1,5—3,0 нм (таблица 5).

Таблица 5 – Удельная поверхность и пористость катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, мл/г	Размер пор, нм
КТГ-1	406	0,26	2,0
КТГ-2	241	0,25	1,5
КТГ-3	207	0,24	2,0
КТГ-4	156	0,24	1,5; 3,0
КТГ-5	211	0,26	2,0
КТГ-6	181	0,24	1,5; 3,0

Изучение пористой структуры пентасилов различного состава показало, что адсорбционная емкость по азоту для всех исследованных катализаторов до и после различается незначительно и составляет — 0,03-0,08 см<sup>3</sup>/г. Наибольший вклад в общий объем пор вносит объем микропор у катализаторов КТГ-1 и КТГ-5, величина которого несколько больше чем у других и особенно у отработанных катализаторов.

На рисунке 14 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота катализаторов КТГ-1, КТГ-2, КТГ-3, КТГ-4, КТГ-5, КТГ-6

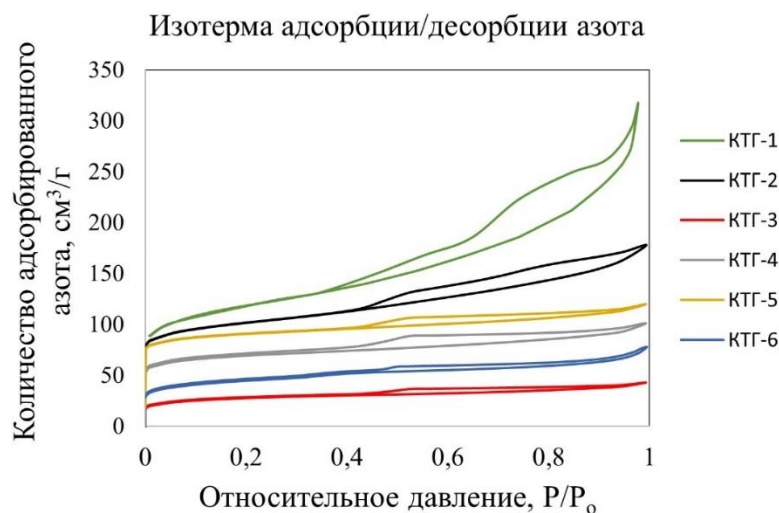


Рисунок 14 - Изотермы адсорбции-десорбции азота катализаторов КТГ-1, КТГ-2, КТГ-3, КТГ-4, КТГ-5, КТГ-6

Все полученные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 14) относятся к 4 типу с капиллярной конденсацией в диапазоне парциальных давлений 0,4-0,8, свидетельствующей о наличии мезопор. В пористой текстуре Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-содержащего цеолита в процессе его приготовления и конверсии установлено образование двух видов мезопор - протяженных мезопор с диаметром от 1,5 до 3 нм, имеющих выход на внешнюю поверхность цеолита, и мезопор, образующихся в результате деалюминирования цеолита в ходе реакции с последующим образованием алюмината цинка, либо его карбидированных форм(рис.15)

Развитие мезопористой структуры цеолита — важный фактор, способствующий повышению активности катализатора в реакциях образования высокомолекулярных ароматических соединений.

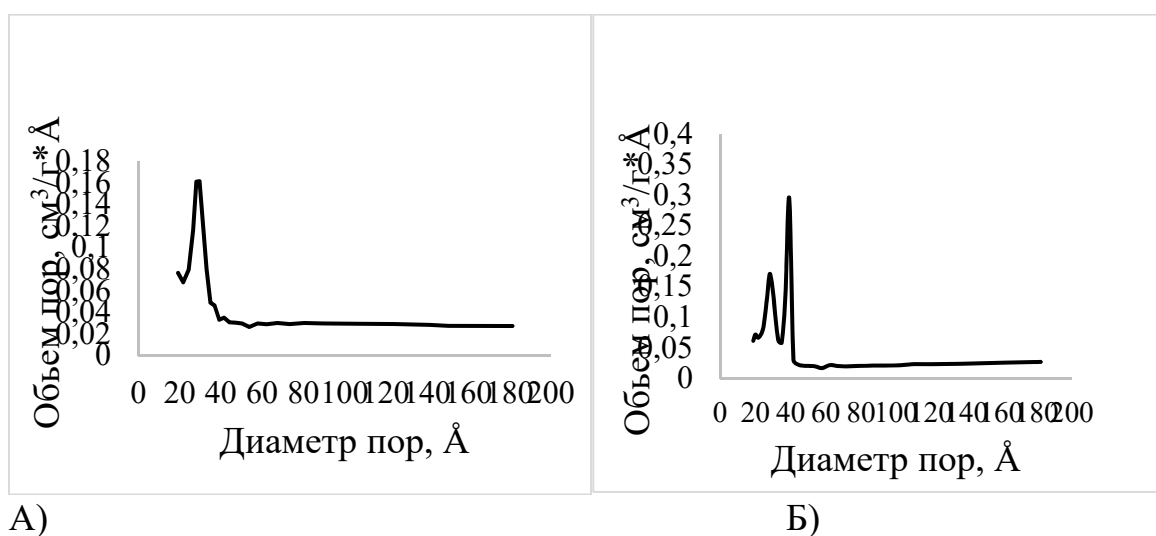


Рисунок 15- Распределение пор по размерам по кривой адсорбции (А) и десорбции (Б) азота

В таблице 6 представлены параметры пористой структуры исследуемых цеолитов, определенные по результатам адсорбции азота до и после проведения процесса ароматизации низших алканов: площадь поверхности, площадь внешней поверхности, площадь микропор, адсорбционный совокупный объем пор и объем микропор.

Таблица 6 - Параметры пористой структуры исходных и отработанных цеолитов

Катализатор	$S_{БЭ}$ , т, м <sup>2</sup> / г	$S_{Ленгмюр}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{микропор}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{суммарны}$ й, см <sup>3</sup> /г	$V_{микропо}$ р, см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , Å	$A$ , мкмол ь NH <sub>3</sub> /г
КТГ-1	406	484	-	0,43	-	45	-
Отработанный							
КТГ-2	241	353	109	0,17	0,06	41	1557
Отработанный	211	311	101	0,17	0,06	47	1200
КТГ-3	207	312	137	0,07	0,08	34	1256
Отработанный	89	134	58	0,04	0,03	39	1582
КТГ-4	156	237	111	0,04	0,06	32	1432
Отработанный	130	198	97	0,03	0,05	34	1036
КТГ-5	211	325	140	0,07	0,08	35	1221
Отработанный	92	138	55	0,05	0,03	43	1095
КТГ-6	181	0,05	79	36	1136	8	1770
Отработанный	155	0,04	65	37	1068	8	1480

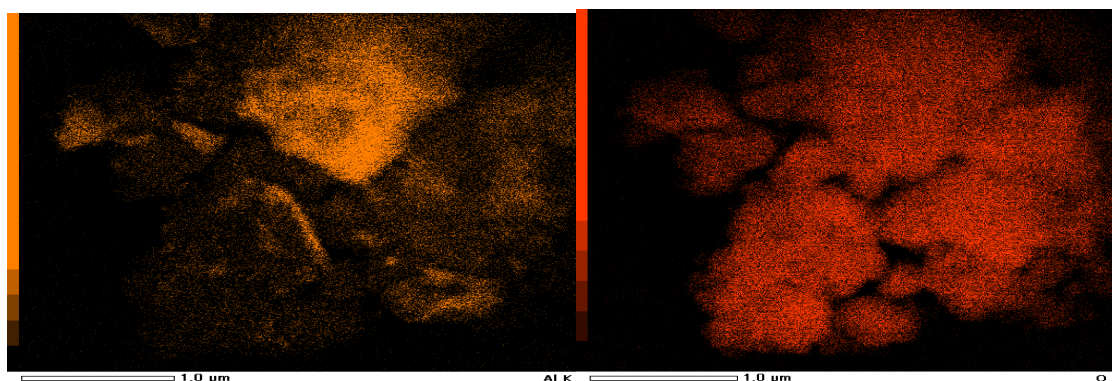
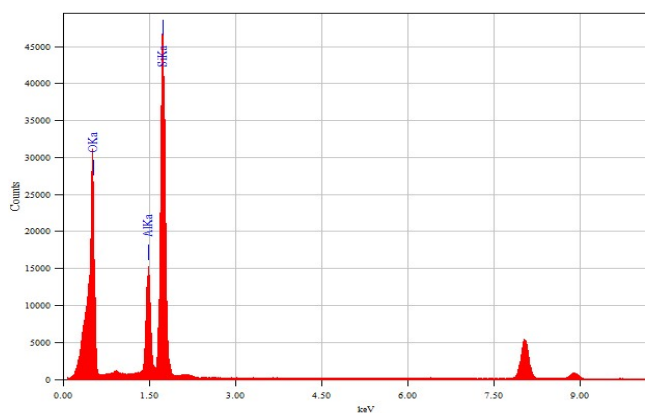
Приведенные в табл.6 данные по снижению поверхности и кислотности у отработанных катализаторов указывают на значительное закоксовывание поверхности контакта, что также подтверждается результатами снижению активности отработанного катализатора после регенерации. Последнее не позволяет полностью восстановить активность катализатора. Анализ данных таблицы также показывает, что модификация поверхности цеолитов, а именно, замена щелочных катионов на металлы Zn и La, увеличивает сорбционную способность по парам азота. Величины удельной поверхности, определенные по методу Ленгмюра, для модифицированных цеолитов КТГ-2, КТГ-3, КТГ-4, КТГ-5, КТГ-6 составили 353, 312, 237, 325 и 181 м<sup>2</sup>/г. Наибольший объем сорбционного пространства NH<sub>3</sub> 1557 (ммоль/г) наблюдается у цеолита КТГ-2, при этом основной объем составляют микропоры 0,06 см<sup>3</sup>/г. Цеолиты КТГ-4 и КТГ-6 по данным адсорбции также являются микро-мезопористыми цеолитами, объем микропор - 137 и 128 м<sup>2</sup>/г соответственно. Наименьшая сорбционная емкость по азоту характерна для цеолита КТГ-5, обладающего нанопористой структурой, причем размер преобладающих пор составляет 55 м<sup>2</sup>/г. Низкие значения можно объяснить большой заполненностью модификаторами.

Полученные результаты имеют важное значение при исследовании физико-химических свойств катионных форм цеолитов и понимания их происхождения. А именно, при объяснении происхождения тех или иных физико-химических свойств модифицированных цеолитсодержащих катализаторов необходимо принимать во внимание, что катионы введенных металлов, в зависимости от условий обработки цеолита, могут входить в состав различных внекаркасных структур, обладающих разными свойствами.

### 3.4 Исследование кислотно-основных характеристик катализаторов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

Морфологию синтезированных образцов исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

С помощью методов ПЭМ и СЭМ (электронной микроскопии и дифракции электронов) были исследованы различия кислотно-основных характеристик синтезированных катализаторов, которые зависят от природы и соотношения металлов активной фазы, дисперсности, размера частиц, структуры и состояния фазового состава активных центров поверхности. ПЭМ-дифрактограммы модифицированной цеолитной системы заметно отличаются от немодифицированной, отмечено изменение поверхности, за счет внедрения в структуру частиц цинка, лантана и фосфора, что приводит к появлению новых активных центров.





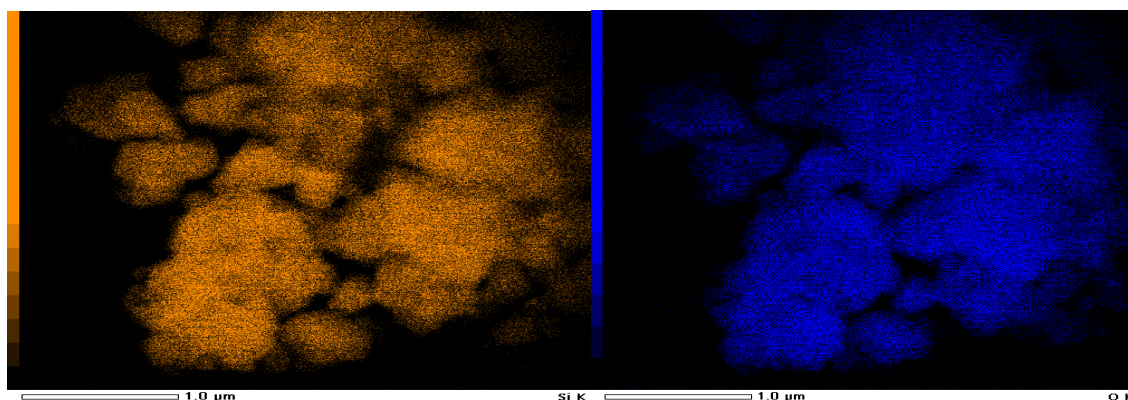
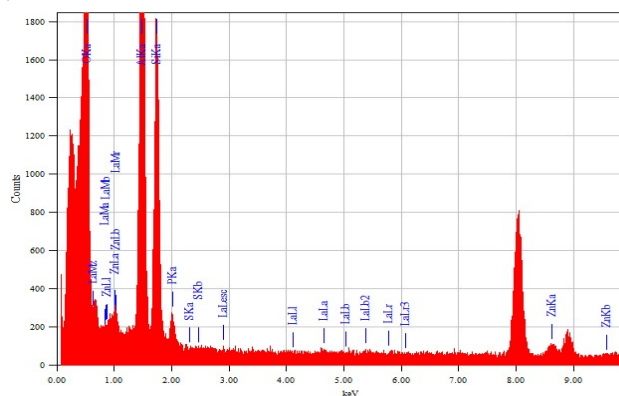


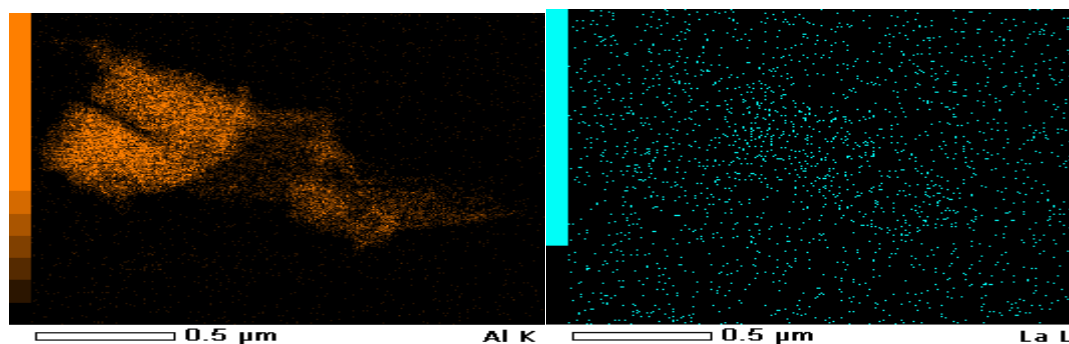
Рисунок 16- Микродифракционная картина поверхности КТГ-1

По данным электронной микроскопии, на поверхности немодифицированного катализатора  $ZSM-Al_2O_3$  (КТГ-1) (рис. 16) преобладают высокодисперсные структуры с  $d \approx 2,0—4,0$  нм.

На рисунке 17 приведена микродифракционная картина поверхности КТГ-2, из которой следует, что имеются равномерно расположенные обширные скопления наноразмерных частиц  $La_2O_3$  с  $d \approx 3,0-5,0$  нм. Присутствуют скопления – агрегаты из частиц округлой формы с  $d=20,0-30,0$  нм, микродифракционная картина которых представлена симметричными рефлексам и может быть отнесена к смеси модификаций  $ZnAl_2O_4$ ,  $LaO$ ,  $La_2O_4$  и  $LaAl_{11}O_{18}$ .



КТГ-2 - Zn-La-ZSM-  $Al_2O_3$



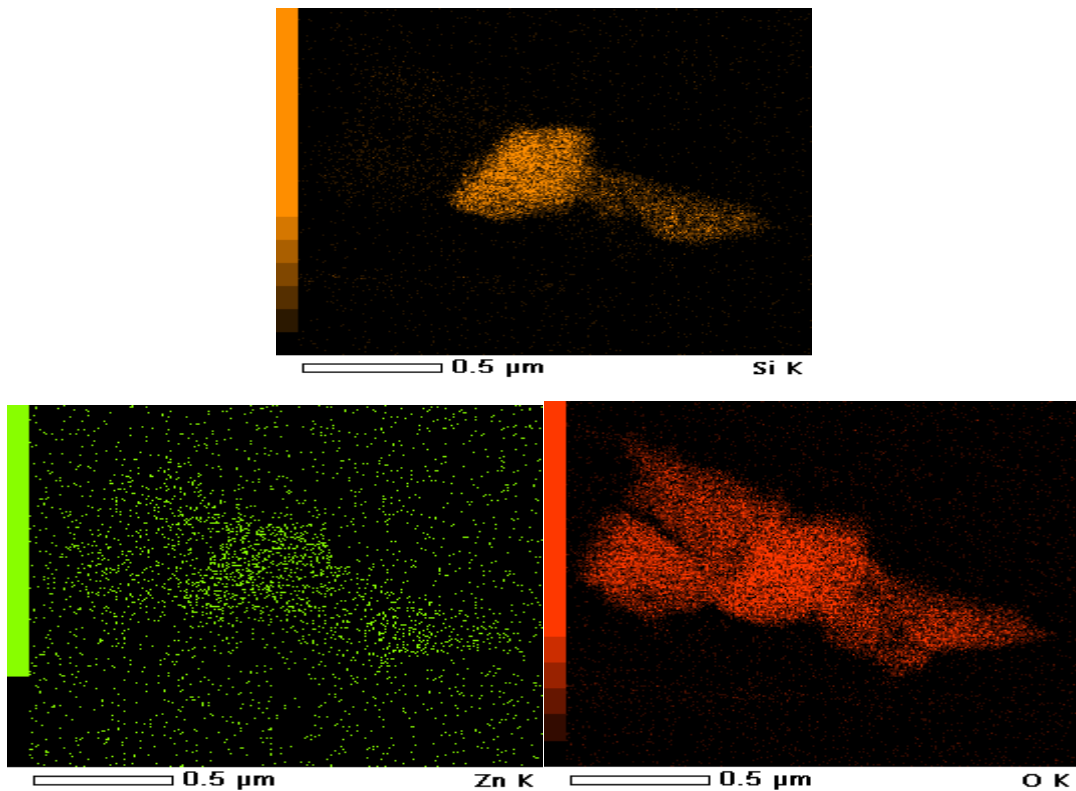
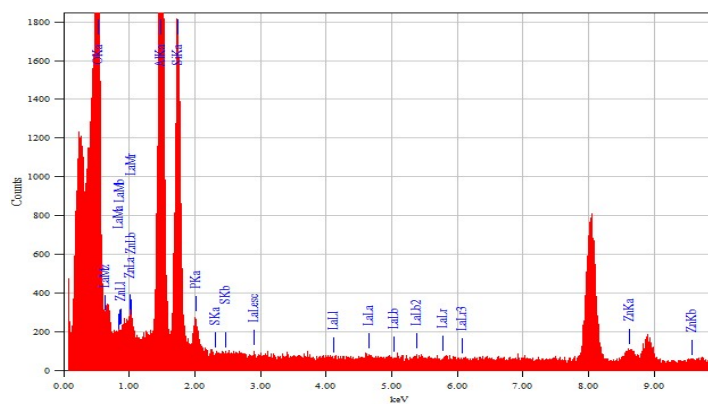


Рисунок 17- Микродифракционная картина поверхности КТГ-2

Следует отметить, что методами электронной микроскопии и дифракции электронов были обнаружены в составе катализаторов кластеры, например,  $ZnAl_2O_4$  и  $LaAl_{11}O_{18}$ , которые свидетельствуют о прямом взаимодействии атомов матрицы с модифицирующими металлами. Эти структуры могут работать как Льюисовские кислотные центры, на поверхности катализатора КТГ-2 преобладают образования с  $d \approx 3,0- 5,0$  нм, состоящие из наночастиц  $La_2O_3$  или  $La_2O_3 + La_2O_4$ .

На рисунках 18,19 приведены электронно-микроскопические снимки катализаторов Zn-La-P-ZSM-HY-  $Al_2O_3$  (КТГ-3) и Zn-La-P-ZSM-  $Al_2O_3$  (КТГ-4)



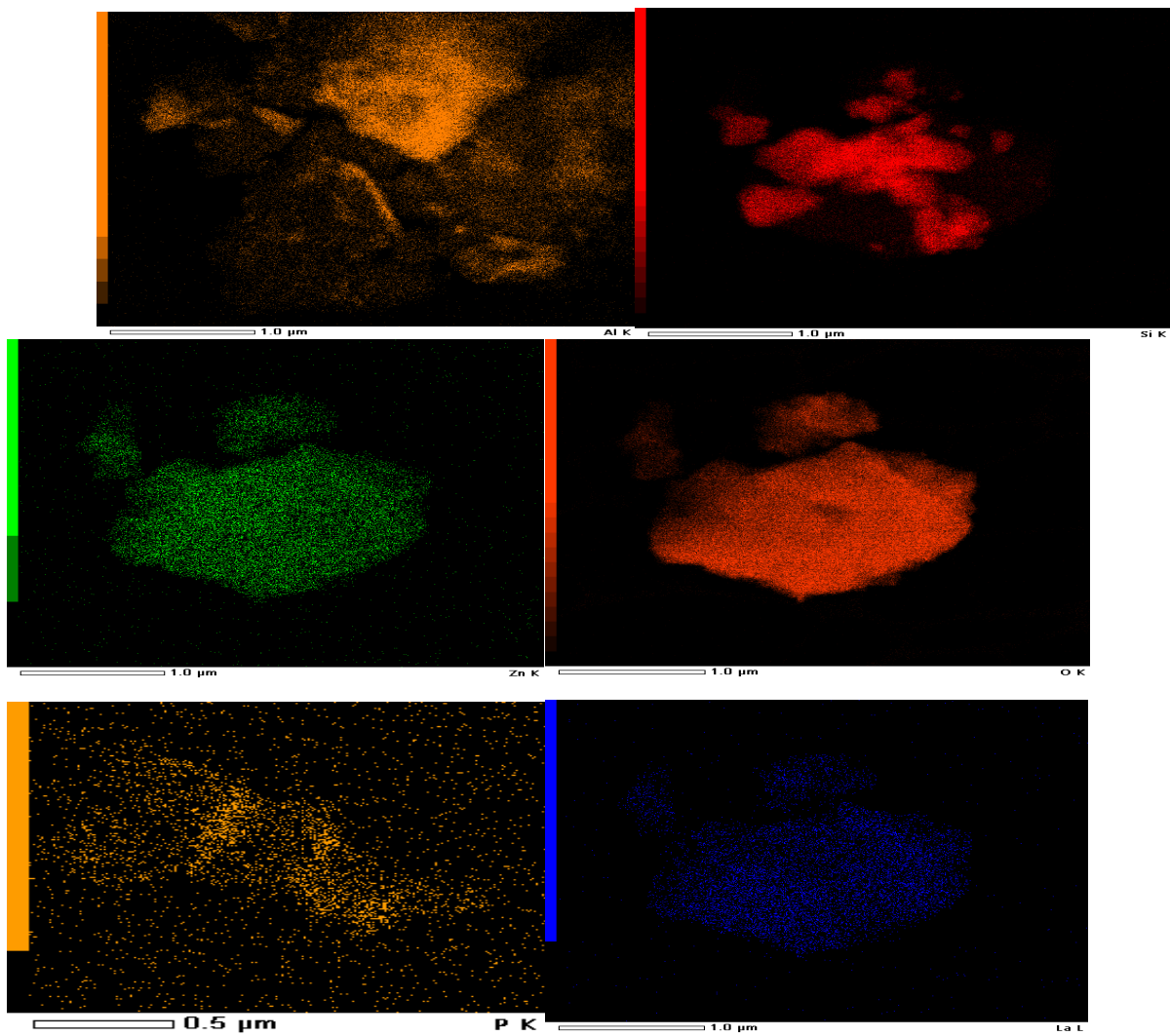
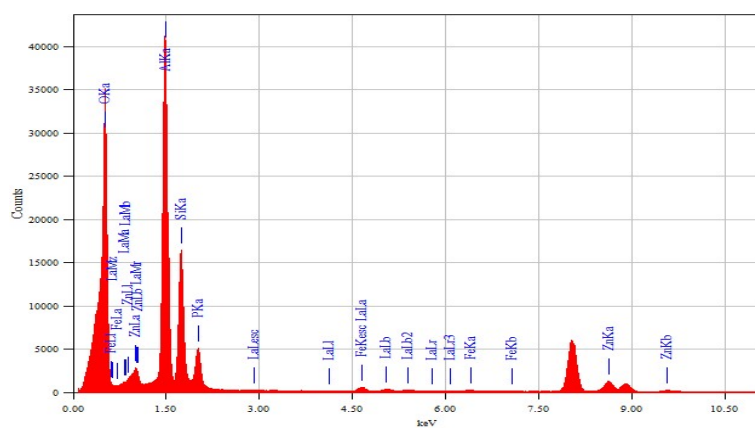


Рисунок 18–Микродифракционнаякартинаповерхности КТГ-4



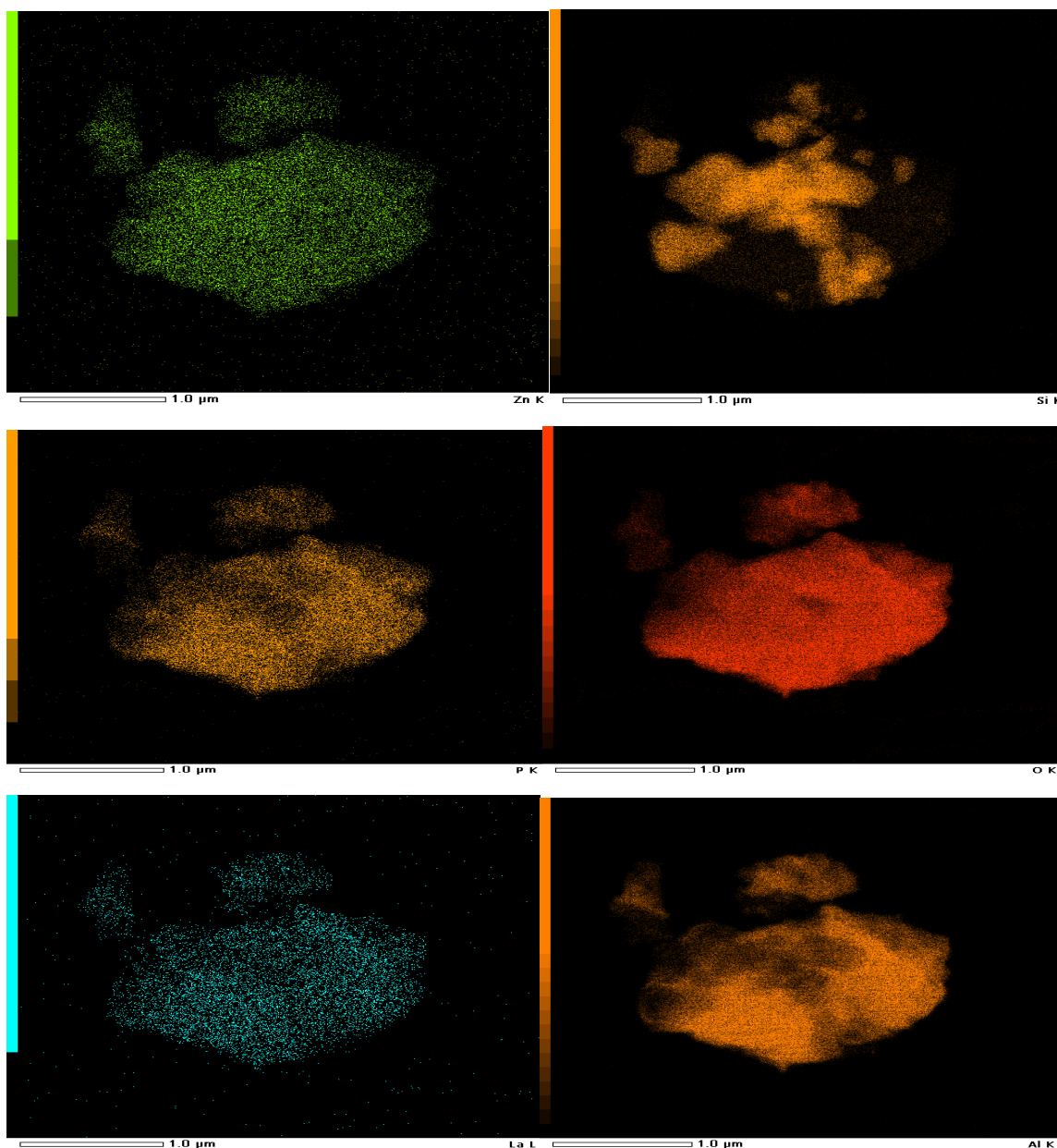


Рисунок 19 - Микродифракционная картина поверхности КТГ-3

Для катализаторов КТГ-4 и КТГ-3 (рисунки 18,19) с различной цеолитной матрицей (ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ZSM-HY- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) наблюдается несколько иная картина: введение лантана и фосфора в состав способствует снижению концентрации низкотемпературных кислотных центров, расположенных, преимущественно, на внешней поверхности цеолита, тогда как содержание высокотемпературных кислотных центров, расположенных в каналах цеолита, не изменяется. Это связано с тем, что при высоких температурах прокаливания катализатора, видимо, наблюдается агрегация наночастиц лантана в крупные образования, которые блокируют каналы цеолита.

При этом миграция в каналы цеолита и его взаимодействие с сильными кислотными центрами не происходит, переход из тетраэдрической координации в октаэдрическую, что происходит при dealюминировании цеолита.



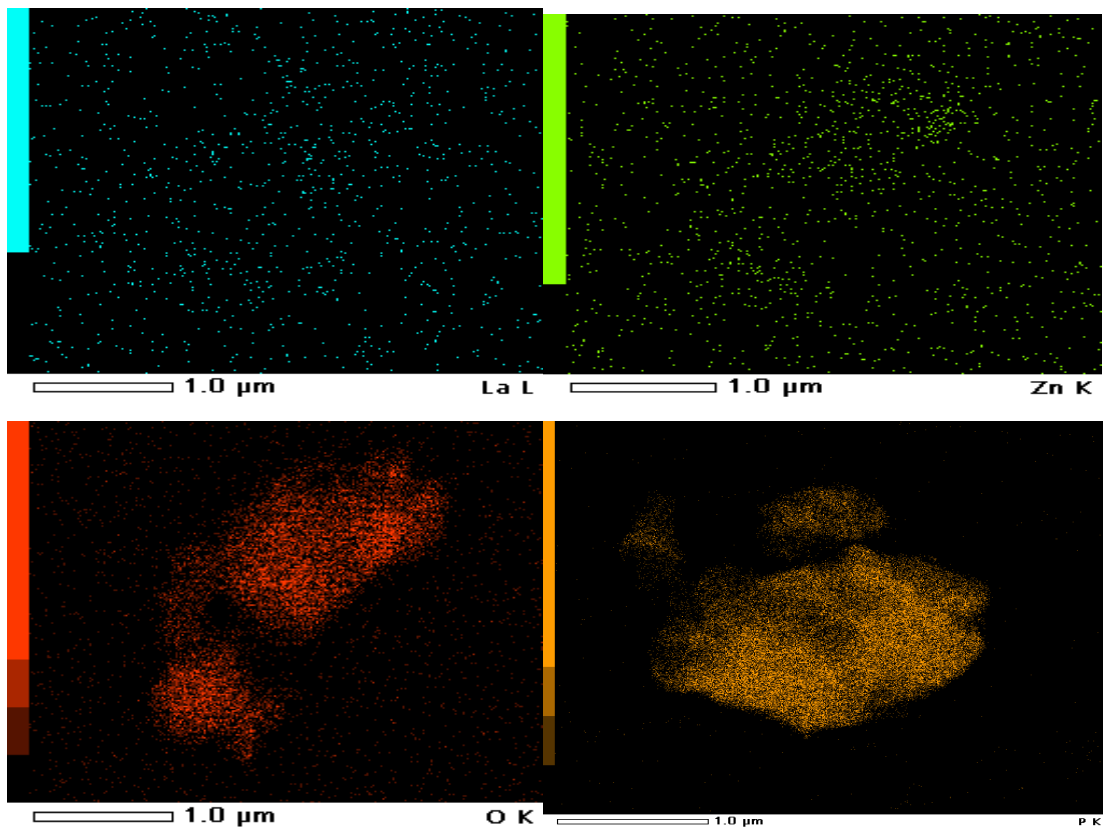
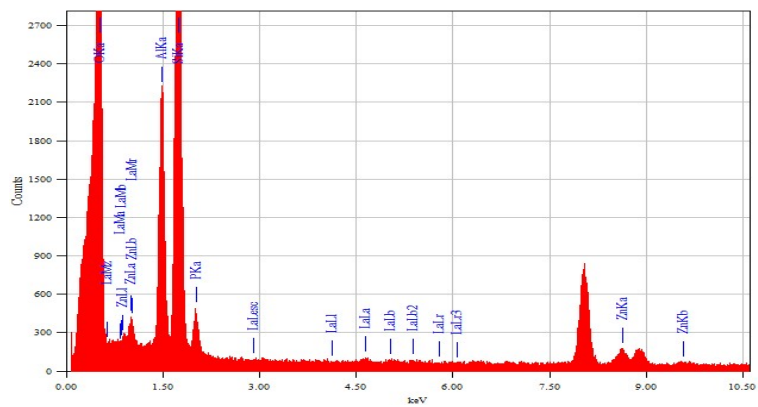


Рисунок 20- Микродифракционная картина поверхности КТГ-5

КТГ-6 Zn-La-P-ZSM-MCM-40- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



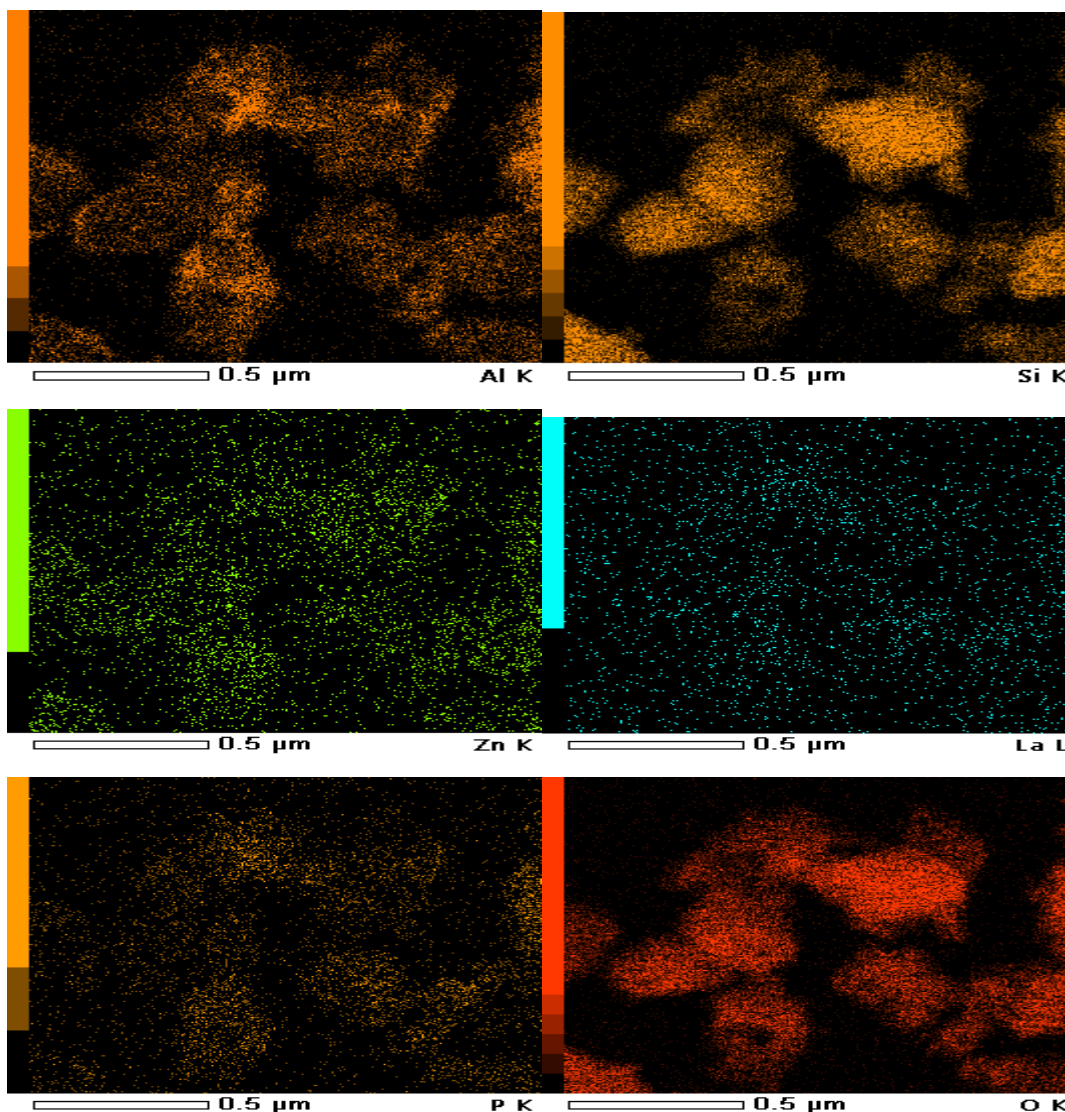


Рисунок 21 - Микродифракционная картина поверхности КТГ-6

Исследование кислотно-основных характеристик катализаторов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии показали, что модифицирование цеолита ZSM-5 позволяет изменять его физико-химические свойства (концентрацию и силу кислотных центров, пористую структуру). Модифицирование цеолита цинком, лантаном или соединениями фосфора оказывает существенное влияние на соотношение Si/Al в готовом цеолите, что позволяет рассматривать данные обработки эквивалентными изменению модуля цеолита. Значительно повышает выход алкенов  $C_2-C_4$  модифицирование цеолита фосфором, вероятно, за счет частичной нейтрализации фосфором кислотных центров. Высокое содержание фосфора подавляет сильные кислотные центры цеолита, отвечающие за перенос водорода, способствуя высокому выходу легких олефинов. Модифицирование цеолита типа ZSM-5 фосфором приводит к снижению площади поверхности, объема пор и кислотности цеолита (табл. 7). При этом происходит уменьшение коэффициента переноса водорода.

Таблица 7 - Кислотно-основные характеристики катализаторов

Катализаторы					
КТГ-1	КТГ-2	КТГ-3	КТГ-4	КТГ-5	КТГ-6
Данные кислотности катализатора ( $10^{-4}$ моль/г)					
27,68	25,34	21,23	37,00	25,45	35,43

Сопоставление полученных кислотных характеристик цеолитов с их каталитическими свойствами показало, что активность исходных и модифицированных цеолитных катализаторов и их селективностью по ароматическим углеводородам определяется не суммарной концентрацией, а силой кислотных центров (табл.7)

Таким образом, как модификатор, фосфор химически связывается с кристаллическим каркасом цеолита, т.е. модифицирование цеолита фосфором эквивалентно уменьшению модуля цеолита. Фосфор присутствует в двух состояниях, одно из которых соответствует координационному и электронному состоянию фосфора в  $H^+_2PO_4$ , второе - возможно образование связей  $Al-O-P$ .

### **3.5 Исследование взаимосвязи между физико-химическими характеристиками синтезированных катализаторов с их каталитическими свойствами в изучаемых процессах**

Активность многокомпонентной гетерогенной системы определяется не только составом, но и, в значительной степени, состоянием поверхности. Для цеолитной системы активность зависит в значительной степени от удельной поверхности, объема пор, а также соотношения микро-, мезо- и макропор. Введение металлов в каркас цеолита приводит к усложнению рельефа поверхности: появляются новые одиночные центры и их скопления. Сложный рельеф поверхности оказывает влияние на геометрию окружения различных атомов, что меняет их энергетику, и, следовательно, реакционную способность активных центров. Размер частиц, структура, фазовый состав активных центров поверхности зависят от природы и соотношения металлов активной фазы [52, 143].

С помощью электронной микроскопии и микродифракционного анализа изучены взаимосвязь между пористо-текстурными, микроструктурными и кислотными свойствами исследуемых катализаторов.

Получены данные морфологического анализа цеолитных систем: исходного ZSM- $Al_2O_3$  и модифицированных Zn-ZSM- $Al_2O_3$ , Zn-La-ZSM- $Al_2O_3$  и Zn-La-P-ZSM- $Al_2O_3$ , которые указывают на достаточно сложную, но сходную структуру поверхности рассматриваемых систем, которые содержат в своем составе кристаллиты размером от 2 до 10 нм.



По данным электронной микроскопии, на поверхности немодифицированного катализатора  $ZSM-Al_2O_3$  преобладают высокодисперсные структуры с  $d \approx 2,0 - 4,0$  нм.

Прямые каналы цеолита ZSM-5 пересекаются с зигзагообразными каналами, образуя трехмерную структуру узких каналов с размерами 5.1–5.6 Å. Такое строение обуславливает с одной стороны избирательность цеолита, а с другой – диффузионные ограничения, которые приводят к невысокой каталитической активности.

На рисунке 22 приведена сканирующая электронная микроскопия исходного катализатора КТГ – 1

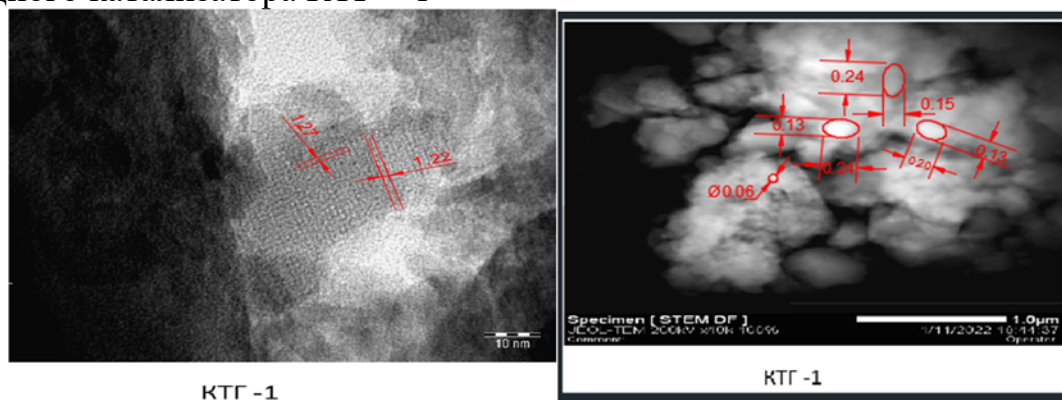
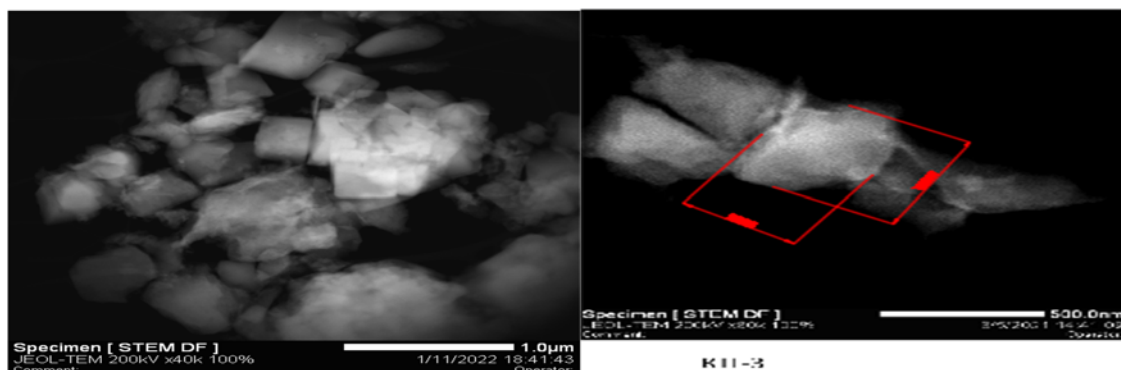


Рисунок 22 - Сканирующая электронная микроскопия исходного катализатора КТГ – 1

На рисунке 23 представлены дифрактограммы цеолита  $Zn-La-ZSM-Al_2O_3$ ;



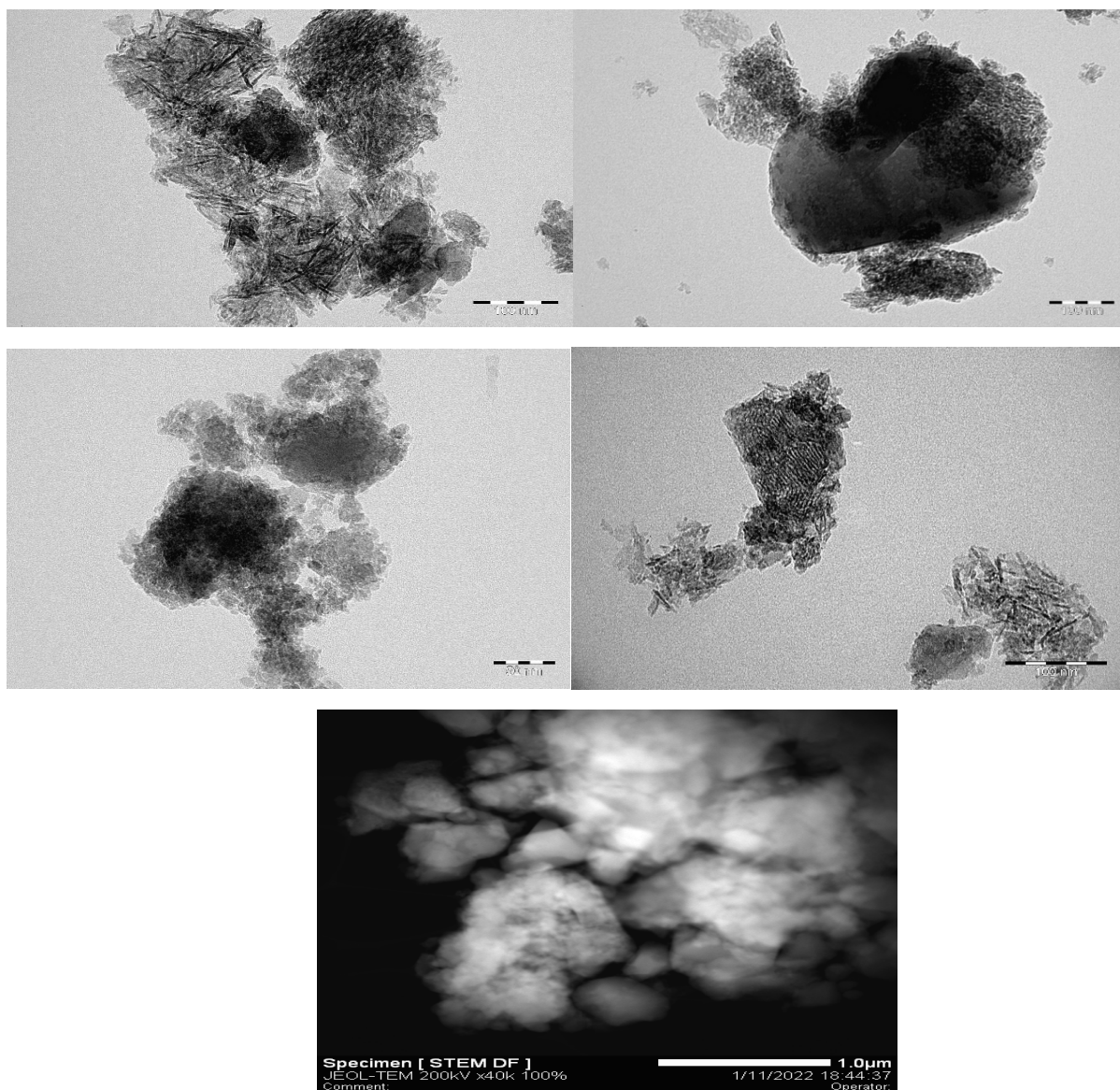


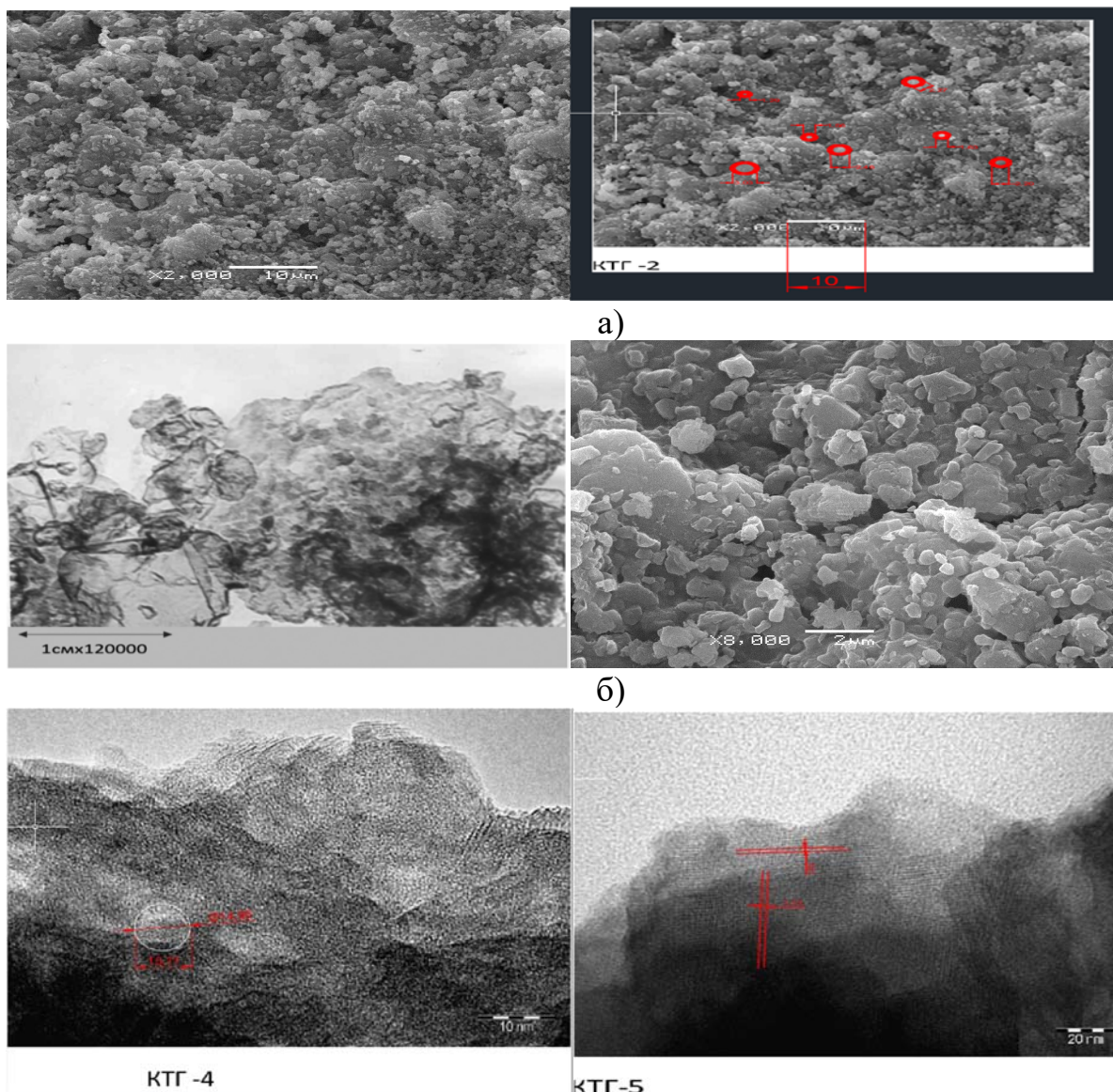
Рисунок 24 - Сканирующая электронная микроскопия исходного катализатора КТГ – 3

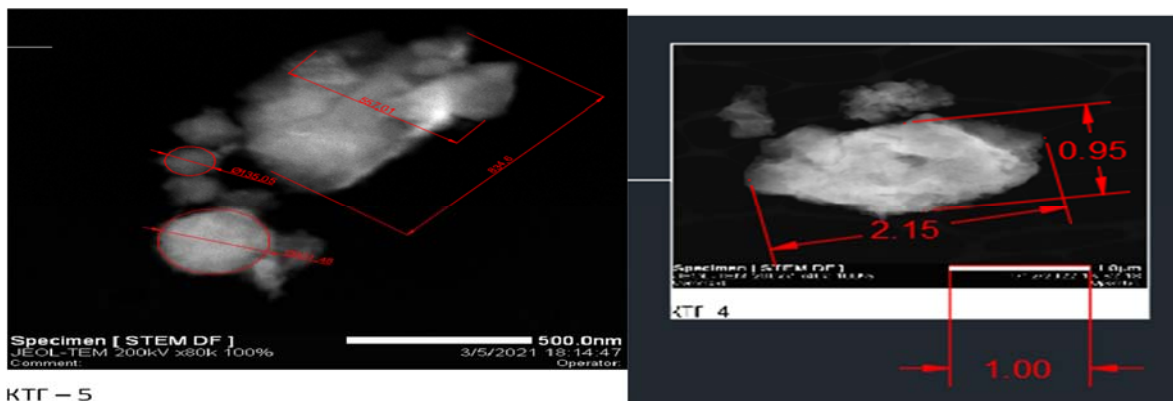
Как видно из электронно-микроскопического снимка (рис.24) на поверхности катализатора преобладают образования с  $d \approx 3,0—5,0$  нм, состоящие из  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_4$ . Имеются структуры, размер которых колеблется в пределах 5,0-7,0 нм, образованные  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Имеет также место внедрение атомов цинка и лантана в структуру цеолита и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием  $\text{La}_4\text{Zn}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{LaAlO}_3$ . Установлено, что на поверхности  $\text{La-Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$  катализатора преобладают равномерно расположенные скопления частиц  $\text{La}_2\text{O}_3$  с  $d \approx 1,5-2,5$  нм, а также единичные полупрозрачные образования  $\text{La}_2\text{O}_3$  гексагональной структуры с  $d \approx 3,0-4,0$  нм, на которых располагаются мелкодисперсные частицы  $\text{La}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификациях  $\text{La}_2\text{O}_3$ . В целом, изображение катализатора КТГ-3, полученное методом СЭМ, показывает, что

частицы данного образца обладают полигональной формой, их размер составляет 0,5 – 10нм.

Изображения мезопористых материалов- Zn-La-ZSM- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-2) и Zn-La-P-ZSM- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-4), модифицированных цинком, лантаном и фосфором, полученные с помощью СЭМ и ПЭМ приведены на рисунке 25а), б).

На микрофотографии, полученной методом ПЭМ (рис. 25 в), видна регулярная структура каналов КТГ- 4 и КТГ-5 описываемого материала, которые демонстрируют гексагональную ячеечную структуру типа пчелиных сот, что дает представление об однородной морфологии цеолита. Образец цеолита имеет вид поликристаллов микронного размера, наблюдаются частицы микронного размера овальной формы.





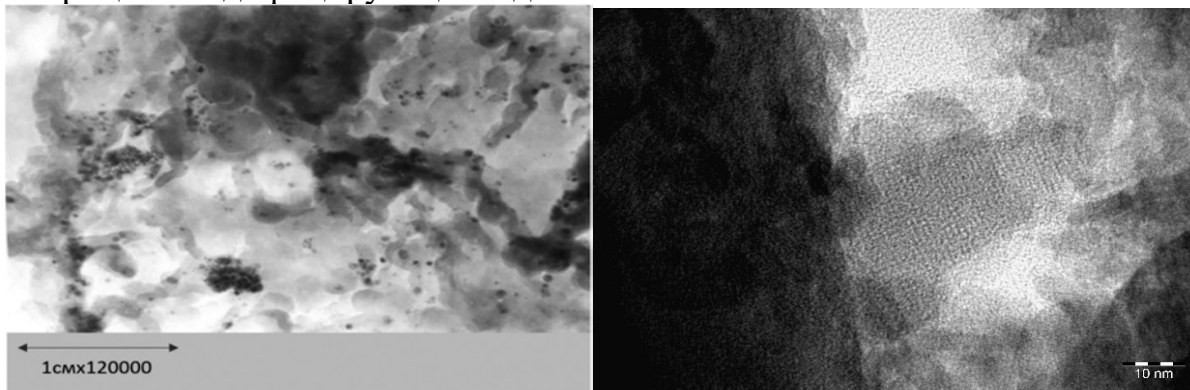
в)

Рисунок 25 - Микрофотографии сканирующей просвечивающей электронной микроскопии катализатора Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Некоторые из них агломерированы. Встречаются агломераты неправильной формы. На фотографиях можно увидеть кристаллы цеолита, однако даже при использовании просвечивающей микроскопии не всегда удается обнаружить поры ввиду их малого размера (менее 1 нм). Увидеть поры малых размеров позволяет только микроскопия высокого разрешения.

Высокая активность La видимо, связана с наличием свободных атомных орбиталей, которые участвуют в образовании химических связей с молекулами углеводородов, находящимися на поверхности. Эти структуры, согласно [17], могут работать как льюисовские кислотные центры, что может обеспечивать высокую активность этого катализатора в процессе ароматизации легких УВ.

Электронно-микроскопический снимок катализатора La-Zn-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывает, что на поверхности цеолита (рис. 26) имеются равномерно расположенные обширные скопления частиц La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $cd \approx 3,0—5,0$  нм. Присутствуют скопления — агрегаты из частиц округлой формы с  $d = 10,0—30,0$  нм, состоящие из более мелких частиц с  $d = 0,2-0,3$  нм, идентифицированные как смесь ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LaO, и LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>. На поверхности катализатора присутствуют также структуры, образованные AlPO<sub>4</sub>, SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и ZnO с  $d = 0,3—0,5$  нм. Следует отметить, что методами электронной микроскопии и дифракции электронов в составе катализаторов были обнаружены также соединения ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>, AlP, AlPO<sub>4</sub> и SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которые свидетельствуют о прямом взаимодействии атомов матрицы с модифицирующими добавками.



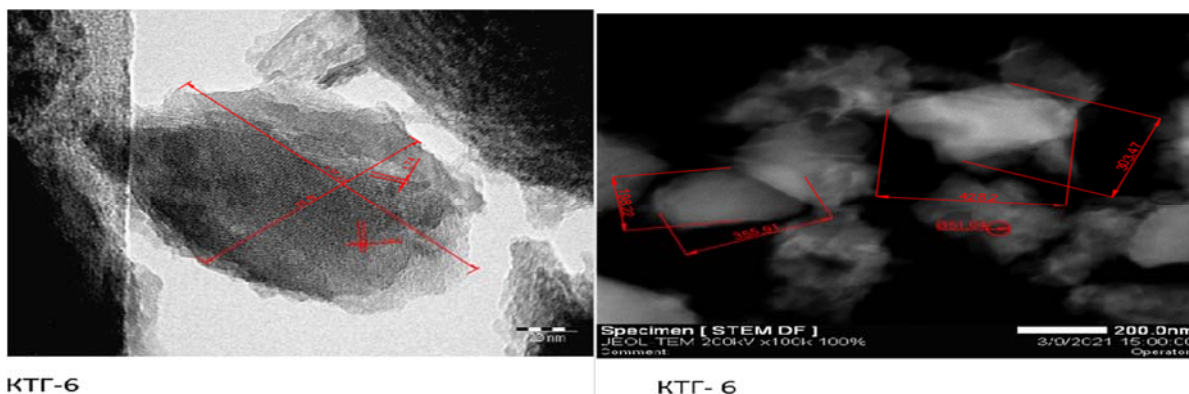


Рисунок 26 - Сканирующая электронная микроскопия катализатора La-Zn-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, модифицированные катализаторы обладают схожей морфологией. Кристаллиты катализатора Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеют четкую форму микростержней, а образцы La-Zn-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наоборот, обладают менее вытянутой по одной из осей морфологией, что согласуется с данными ПЭМ. Модифицированные формы цеолитов также представляют собой кристаллы микронного размера, однако, происходит некоторое размельчение крупных поликристаллов (рис.23,24), данные свидетельствуют о том, что морфология образцов практически не меняется. Микрофотографии подтверждают наличие на поверхности цеолита наночастиц лантана (рисунок 24). Кроме того, по полученным микрофотографиям можно утверждать о достаточно равномерном распределении металлов на поверхности матриц. Различие в размерах металлических образований, определяемых независимыми физическими методами, можно объяснить тем, что наночастицы образуются на поверхности цеолита, а рост кластеров ограничен размерами пор структуры цеолита. Для всех катализаторов характерно внедрение металлов-модификаторов в структуру матрицы.

Анализ результатов электронной микроскопии и термодесорбции аммиака показывает, что на поверхности разработанных катализаторов кислотные центры сосуществуют с металлическими. В зависимости от природы металла-модификатора их размер колеблется от 0,2 до 10,0—20,0 нм. Металлы находятся в различной степени окисления и могут быть закреплены как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне, что согласуется с литературными данными и подтверждается данными электронной микроскопии. Функционирование различных типов центров в каталитических процессах часто рассматривают как независимое, не принимая во внимание возможность совместного их воздействия на молекулу реагента. Эти структуры могут функционировать как Льюисовские кислотные центры. Однако можно предположить, что именно одновременное их присутствие обеспечивает полифункциональность каталитической системы [120].

На основании проведенных исследований структуры исходных цеолитов и модифицированных металлами цеолитсодержащих катализаторов предложен возможный структурный механизм взаимодействия кристаллического каркаса цеолита и рентгеноаморфной металлосиликатной основы, заключающийся в диспергировании кристаллической фазы в основе и образовании новых микрокристаллических структур в катализаторе. В связи с этим, можно предположить, что на выход продуктов реакции превращения предельных углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> будет влиять количество и тип исходных компонентов цеолитсодержащих катализаторов, применяемых в данном процессе.

### **3.6 Изучение процесса превращения легких алканов в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитных катализаторах**

Совместное превращение пропан-бутановой фракции характеризуется сложными кинетическими закономерностями, поскольку реакционная смесь включает несколько десятков веществ, которые одновременно участвуют в нескольких типах элементарных реакций на активных центрах многокомпонентной системы [123,124].

Поэтому, углеводородный состав исходной газовой смеси оказывает существенное влияние на показатели процесса её превращения в ароматические соединения. В связи с этим были проведены исследования по изучению закономерностей превращения компонентов газообразных смесей - пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций, на цеолитсодержащих катализаторах. В ходе изучения процесса превращения низших алканов в ароматические УВ, рассмотрены такие факторы, как степень конверсии и состав соединений, образующихся в результате переработки на цеолитсодержащих катализаторах, стабильность работы, зависимость от состава смеси, температуры процесса и природы компонентов каталитической системы. Процессы превращения пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракции в ароматические углеводороды были изучены на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных металлами Zn и La, а также P. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на степень превращения углеводородов и состав образующихся соединений.

#### **3.6.1 Изучение процесса превращения пропан- бутановой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитных катализаторах**

При переработке пропан-бутановой фракции изучены конверсия C<sub>2</sub>— C<sub>4</sub>-алканов в ароматические УВ, состав соединений, образующихся в результате их превращений на цеолитсодержащих катализаторах, состав смеси, температура процесса и природа компонентов каталитической системы. Исследования этого процесса на немодифицированном катализаторе ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали

образование ароматических УВ и газообразных продуктов. В жидкой фазе обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы и C<sub>8+</sub> - УВ (табл. 8). В газообразных продуктах реакции присутствуют C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканы, водород. С увеличением температуры от 400 до 600°C конверсия повышается с 73,7 до 90,6% и наблюдается рост содержания бензола от 10,3 до 30,0%, толуола от 30,9 до 36,5%, а этилбензола снижаются от 15,3 до 9,6%. Содержание ксилола колеблется в пределах 2,9 - 4,1 %.

Таблица 8 -Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе КТГ-1 (V=300ч<sup>-1</sup>)

T <sub>опыта</sub> , °C	400	450	500	550	600
Конверсия, %	73,7	82,7	86,3	92,3	90,6
Выход жидкой фазы, % мас	12,2	10,4	10,4	8,37	12,9
Селект. АрУ %	16,5	12,6	12,0	9,1	14,2
Состав жидкой фазы, % масс					
Бензол	10,3	15,6	19,5	22,3	30,0
Толуол	30,9	35,6	36,0	32,9	36,5
Этилбензол	15,3	14,5	12,9	12,3	9,6
Ксилолы	3,8	4,0	4,1	4,1	2,9
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> углеводор.	16,6	8,1	2,3	1,7	4,7
C <sub>8+</sub>	23,1	22,2	25,2	26,7	16,3

Суммарный выход ароматических углеводородов составляет 8,4 - 12,9 %, селективность по АрУ – от 9,1 (550°C) до 14,2% (600°C). В этих условиях усиливается крекинг с образованием C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> углеводородов.

В ходе проведения процесса изучена стабильность катализатора. Срок службы катализаторов зависит как от их состава, природы модифицирующих добавок, так и от качества перерабатываемого сырья. Основной причиной постепенного снижения активности катализаторов в процессе получения ароматических соединений из легких углеводородов является накопление кокса на их поверхности. Для восстановления активности катализаторы регенерируют непосредственно в реакторах путем окислительного выжига кокса. Исследования стабильности работы немодифицированного катализатора КТГ-1 показали, что с ростом продолжительности работы его активность быстро падает, при этом выход целевого продукта через 7 часов работы существенно снижается с 12,9 до 5,8 мас.%.

Для сравнения активности катализаторов был исследован процесс ароматизации на модифицированных образцах, имеющих в составе Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(КТГ-2) и Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (КТГ-4)

При превращении пропан-бутановой фракции на катализаторе КТГ-2 (таблица 9) с увеличением температуры от 400 до 600°C конверсия повышается

от 60,2 до 99,9%. Выход ароматических углеводородов проходит через максимум (31,4%) при 550<sup>0</sup>С. Селективность по ароматическим углеводородам снижается от 37,0 (450<sup>0</sup>С) до 20,2% (400<sup>0</sup>С). С увеличением температуры от 400 до 600<sup>0</sup>С содержание бензола в жидкой фазе возрастает с 16,0 до 49,2%, доля толуола снижается с 52,0 до 34,7%, этилбензола с 13,9 до 2,7% и ксилолов с 3,8% до 0,9%.

Таблица 9 - Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (КТГ-2) - V=300 ч<sup>-1</sup>

Т опыта, <sup>0</sup> С	400	450	500	550	600
Конверсия, %	99,9	60,2	81,3	92,6	98,4
Выход жидкой фазы, %	16,91	22,3	28,4	31,4	24,1
Селективность по АрУ, %	20,2	37,0	34,9	33,9	24,5
Состав жидкой фазы, %					
Бензол	27,7	16,0	35,8	41,3	49,2
Толуол	35,8	44,5	34,7	52,0	47,2
Этилбензол	7,9	13,9	9,3	5,1	2,7
Ксилолы	2,5	3,8	2,7	1,6	0,9
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	22,3	20,1	17,0	-	-
С <sub>8</sub> +	3,8	1,7	0,5	-	-

Введение цинка в состав катализатора заметно сказывается на поведении в реакции превращения пропан-бутановой фракции. При переработке на катализаторе Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> максимальная степень конверсии достигает 92,6% (550<sup>0</sup>С). При температуре 550<sup>0</sup>С в жидкой фазе содержатся 41,3% бензола, 52,0% толуола, 5,1% этилбензола и 1,6% ксилолов. Селективность по АрУ снижается в этих условиях от 37,0 до 20,2%. На катализаторе Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход ароматических углеводородов значительно выше по сравнению с ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением температуры от 400 до 600<sup>0</sup>С конверсия повышается от 60,2 до 99,9%. Наибольший выход ароматических углеводородов (31,4%) образуется при температуре 550<sup>0</sup>С. С увеличением температуры от 400 до 600<sup>0</sup>С содержание бензола в жидкой фазе возрастает с 16,0 до 49,2%, доля толуола снижается с 64,6 до 47,2%, этилбензола с 13,9 до 2,7% и ксилолов с 3,8% до 0,9%. Снижение выхода целевых продуктов может указывать на дезактивацию катализатора вследствие образования коксогенных структур на его поверхности.

В таблице 10 приведены данные, полученные в процессе селективного превращения пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-XY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-3), синтезированном на основе крупнокристаллического цеолитного носителя ZSM-XY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 10 - Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-XY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-3) при 300 ч<sup>-1</sup>



Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550	600
Конверсия %	30,2	43,3	66,9	70,6	97,4
Выход жидкой фазы, % мас	17,8	22,0	23,6	30,8	28,1
Селективность по АрУ, %	58,9	50,8	35,2	32,3	28,8
состав жидкой фазы, % мас					
Бензол	5,2	15,8	28,8	22,9	23,9
Толуол	38,8	39,6	33,7	35,5	33,0
Этилбензол	20,9	18,6	15,3	10,4	10,0
Ксилолы	5,7	4,3	3,6	2,2	1,5
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводороды	16,6	10,3	7,2	12,8	13,3
С <sub>8+</sub> углеводороды	12,8	11,4	11,4	16,2	18,3

Как видно из табл. 10 катализатор КТГ-3 показывает средние показатели по конверсии –70,6%, селективности по АрУ - 32,3% при 550°С, наибольший выход ароматических углеводородов в процессе селективного превращения пропан-бутановой фракции на этом катализаторе Zn- составляет 30,8%,

При превращении пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-XY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсия при 400 °С составляет 30,2%, с ростом температуры до 600 °С повышается до 97,4% (табл.11). При 400°С общий выход ароматических УВ составил 17,8%. С увеличением температуры реакции до 600°С выход ароматических УВ повышается до 28,1%. В условиях максимальной конверсии в катализаторе содержится 23,9% бензола, 33,0% толуола, 10,0% этилбензола и 1,5% ксилолов. В газовой фазе содержатся С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-УВ и водород. Максимальная селективность по ароматическим УВ равна 58,9% при 400 °С, с ростом температуры ее величина понижается до 28,8% (600 °С).

Таблица 11- Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-4) при 300ч<sup>-1</sup>

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550	600
Конверсия, %	16,8	23,6	32,2	80,0	81,4
Выход жидкой фазы, % масс.	13,3	20,5	26,2	43,6	52,6
Селект. АрУ, %	79,2	80,3	81,4	62,1	64,6
Состав жидкой фазы, % мас					
Бензол	1,1	6,2	9,8	20,4	17,6
Толуол	30,0	40,1	42,5	36,8	41,7
Этилбензол	41,6	23,9	26,6	22,4	17,7
Ксилолы	9,3	6,0	5,4	3,2	5,7
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	11,9	12,0	10,0	11,0	10,0
С <sub>8+</sub>	6,1	11,8	5,7	6,2	7,3

Результаты исследования процесса переработки легких углеводородов на изученных катализаторах показывают, что наиболее высокий выход ароматических углеводородов характерен для катализатора Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (таблица 11); с увеличением температуры от 400 до 600 °С конверсия возрастает с 16,8 до 81,4%, максимальная селективность по ароматическим УВ равна 81,4%.

Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы процесса превращения низших алканов в АрУ обладают полифункциональными свойствами [118]. Так, состав продуктов переработки пропан-бутановой смеси показывает, что образование ароматики происходит в результате одновременно и параллельно протекающих реакций крекинга, дегидрирования, олигомеризации, дегидроциклизации. Стоит отметить, что снижение содержания линейных и изоалканов в продуктах, по сравнению с сырьем, указывает, что помимо реакций дегидрирования циклоалканов, образование аренов происходит, вероятно, за счет вовлечения линейных и изо- алканов реакции дегидроциклизации.

В исследованном интервале времени контакта при 400 °С преобладает реакция диспропорционирования. При температурах 450 и 500 °С наблюдается увеличение вклада реакций ароматизации и крекинга. При температуре 550 °С содержащийся в исходном сырье и образующийся в ходе реакции пропан подвергается дегидроциклизации с образованием ароматических соединений. Основными жидкими продуктами конверсии пропан-бутановой смеси являются ароматические углеводороды C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, также в небольшом количестве образуются алкилбензолы C<sub>9</sub>+, нафталин и алкилнафталины. В составе газообразных продуктов преобладают метан и этан, а также не превращенные компоненты исходного сырья.

Повышение температуры процесса приводит к увеличению глубины превращения алканов, вероятно за счет интенсификации реакций дегидрирования, дегидроциклизации и крекинга, о чем свидетельствует увеличение выхода бензола, толуола, ксилолов. В целом, можно считать, что с ростом температуры закономерно возрастает содержание ароматических углеводородов в продуктах процесса.

Детальный анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование содержания толуола. Это говорит о том, что разрыв C-C связи происходит в β-положении молекулы алкана, что приводит к увеличению вероятности образования метильных радикалов, алкилирующих бензол.

При использовании металлсодержащих цеолитных катализаторов предполагается, что стадия дегидрирования протекает на металлическом компоненте катализатора, а стадия циклизации полиенов - на кислотных центрах цеолита. При сбалансированной активности металлического и кислотного компонентов на основе цеолитов могут быть получены либо большие скорости

превращения при значительных выходах ароматических соединений, либо процесс можно остановить на стадии дегидрирования и в качестве продукта реакции получить алкены.

На микропористом катализаторе Zn-La-P-ZSM-Beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (КТГ-5)(табл.12) зарегистрирован максимальный выход ароматических углеводородов -16,3%, это заметно ниже выхода чем на Zn-La-P-ZSM-MCM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18,6%) - (КТГ-6) (табл.13).

Таблица 12- Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-Beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-5) при 300ч<sup>-1</sup>

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550	600
Конверсия, %	72,1	76,8	91,0	94,9	94,1
Выход жидкой фазы, % масс.	15,2	15,8	14,6	14,9	16,3
Селект. АрУ, %	79,2	80,3	81,4	62,1	64,6
Состав жидкой фазы, % мас					
Бензол	9,5	13,6	19,9	23,7	25,3
Толуол	41,2	42,2	44,1	46,7	47,9
Этилбензол	23,7	20,7	13,5	14,2	15,2
Ксилолы	5,8	5,0	3,5	2,3	1,8
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	3,5	2,7	0,9	2,5	2,3
С <sub>8</sub> +	16,3	15,8	18,1	10,6	7,5

В таблице 13 приведены данные полученные при испытании цеолитного катализатора КТГ-6с мезопористой системой ZSM-MCM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> откуда следует, что максимальный выход ароматических углеводородов, составил – 16,3% при селективности 64,6%.

Таблица 13- Переработка пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-MCM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-6) при 300ч<sup>-1</sup>

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550
Конверсия, %	99,5	99,5	87,1	98,9
Выход жидкой фазы, % масс.	1,80	1,14	18,64	14,0
Селект. АрУ, %	1,8	1,1	21,4	14,2
Состав жидкой фазы, % мас				
Бензол	35,1	37,4	28,0	32,6
Толуол	28,2	37,7	44,1	43,5
Этилбензол	8,2	12,2	14,8	9,7
Ксилолы	1,3	1,5	3,2	2,3
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	0	0,2	0,2	1,1
С <sub>8</sub> +	27,2	11,0	9,7	10,8

Таким образом, увеличение размера кристалла ZSM-5 способствует незначительному снижению площади внешней поверхности и снижению кислотности внешней поверхности носителей. Формирование цинкатов и лантаноидов алюминия в случае мелкокристаллического цинк-цеолитного катализатора приводит к более быстрому снижению показателей конверсии ПБФ и выхода ароматических углеводородов в реакции ароматизации по сравнению с катализатором, приготовленным на основе крупнокристаллического ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который проявил большую активность.

По итогам испытаний разработанного катализатора Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-4), на основе кристаллического цеолита типа ZSM с мезопористой системой было показано, что он обладает наибольшей активностью и высокой стабильностью работы в условиях каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов регенерации. Максимальная конверсия на катализаторе составила 81,4% при выходе ароматических углеводородов 52,6%. Данные показатели остаются стабильными на протяжении 7 ч испытаний с сохранением селективности в отношении ароматических углеводородов на уровне 65%.

### **3.6.2 Изучение процесса превращения пропан-пропиленовой фракции в ароматические УВ на модифицированных цеолитных катализаторах**

Поскольку пропан-пропиленовая фракция - промышленно важное сырье и более доступно для проведения эксперимента, в работе протестированы наиболее эффективные модифицированные катализаторы, которые позволяют получать достаточно высокий выход АрУ и могут быть рекомендованы к опытно-пилотным испытаниям на производстве, где эти газы используются в основном как технологическое топливо.

Процесс переработки пропан-пропиленовой фракции осуществляли в интервале температур 400—650 °С в присутствии модифицированного катализатора Zn- La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(КТГ-2) и наиболее эффективного катализатора - Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(КТГ-4)

Изучение процесса превращения пропан-пропиленовой фракции на модифицированном цеолитном катализаторе Zn- La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что в результате образуются ароматические углеводороды и газообразные продукты. В жидкой фазе обнаружены бензол, толуол, этилбензол, ксилолы и С<sub>8+</sub>-углеводороды, а в газовой фазе содержатся С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> углеводороды. С увеличением температуры процесса от 400 до 650°С степень конверсии повышается от 1,4 до 100,0%. Выход ароматических углеводородов в этих условиях растет от 8,9 до 28,9 -29,2 %,максимальная селективность по АрУ наблюдается при 450°С и составляет 32,1%. Количественный состав образующихся ароматических углеводородов существенно зависит от температуры процесса: выход толуола в интервале 400- 650°С меняется экстремально, достигая максимального значения

при 450°C, и составляет 46,9%, выход бензола с ростом температуры возрастает от 4,1 (400°C) до 39,2% (650°C), содержание ксилола в жидком катализате - 1,6-7,2%. Выход этилбензола и C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> углеводородов снижается с ростом температуры в интервале 400- 650°C от 24,8 до 4,8% и от 21,8 до 4,6 % соответственно. Полученные данные процесса переработки газовой фракции в присутствии Zn- La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены в табл.14.

Таблица 14- Переработка пропан-пропиленовой фракции на катализаторе Zn- La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550	600	650
Конверсия, %	1,4	38,6	97,2	99,5	100	100
Выход жидкой фазы, % масс.	8,9	12,4	18,4	26,3	29,2	28,9
Селект. АрУ, С <sub>4</sub> %	-	32,1	18,9	26,2	29,2	28,9
Состав жидкой фазы, % масс.						
Бензол	4,1	10,1	16,5	20,7	32,2	39,2
Толуол	31,8	46,9	44,5	32,1	37,2	32,6
Этилбензол	24,8	22,2	21,0	8,8	6,6	4,8
Ксилолы	7,2	6,6	6,6	2,8	2,2	1,6
С <sub>8+</sub>	10,3	12,7	11,1	8,4	12,7	17,2
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> -УВ	21,8	1,5	0,3	27,2	9,1	4,6

Результаты исследования процесса ароматизации пропан- пропиленовой фракции в присутствии Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали снижение выхода АрУ до 29,2 % по сравнению с пропан - бутановой фракцией.

В таблице 15 приведены данные по тестированию процесса переработки пропан-пропиленовой фракции в интервале температур 400-600 °С в присутствии катализатора Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КТГ-4).

Таблица 15- Переработка пропан-пропиленовой фракции на катализаторе Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(КТГ-4)

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550	600
Конверсия, %	26,6	17,2	58,2	88,3	91,0
Выход жидкой фазы, % мас	52,5	55,8	56,3	59,1	63,9
Селект. АрУ, С <sub>4</sub> %	-	-	96,7	66,9	70,2
Состав жидкой фазы, % мас					
Бензол	3,4	9,7	15,3	21,2	23,7
Толуол	34,8	45,6	40,7	40,2	37,5
Этилбензол	33,9	27,4	18,5	14,4	10,7
Ксилолы	7,7	7,0	5,2	4,1	3,2
С <sub>8+</sub>	13,6	8,8	9,6	9,2	13,2
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> -УВ	6,6	1,5	10,7	10,9	11,7

Как следует из данных табл.11, на катализаторе КТГ-4 конверсия с ростом температуры 400 до 600<sup>0</sup>С повышается от 17,2 до 91,0%. В этих условиях увеличивается выход бензола от 3,4 до 23,7%, а выходы толуола и этилбензола меняются экстремально. Так, выход толуола повышается с 34,8 до 45,6% в интервале 400- 450<sup>0</sup>С, затем падает до 37,5% при 600<sup>0</sup>С. Максимальный выход ксилола наблюдается при 400<sup>0</sup>С и составляет 7,7%. Суммарный выход ароматических углеводородов увеличивается от 52,5 (400<sup>0</sup>С) до 63,9% (600<sup>0</sup>С), селективность составляет 96,7% при 500<sup>0</sup>С и 70,2% при 600<sup>0</sup>С.

Изучение стабильности катализатора КТГ-4 показало, что в течение семи часов работы катализатора без регенерации конверсия меняется: 67,3-61,7%, выход ароматических углеводородов практически не меняется и составляет 43,2-47,7%. Селективность по АрУ составляют 80,7-61,9%. С увеличением продолжительности работы катализатора конверсия снижается и через 15 часов равна 25,5%, выход жидкой фазы и селективность по АрУ составляют 19,4 и 66,7% соответственно.

В таблице 16 приведены данные по тестированию процесса переработки пропан-пропиленовой фракции в интервале температур 400—600 °С на катализаторе (КТГ-5)-

Zn-La-P-ZSM-B(цеолит)- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 16- Переработка пропан-пропиленовой фракции на катализаторе КТГ-5

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	450	500	550	600
Конверсия, %	34,4	36,6	61,9	74,5	93,7
Выход жидкой фазы, % мас	13,7	14,6	16,3	15,2	16,0
Селект. АрУ, С <sub>4</sub> %	39,7	39,9	26,4	20,4	17,1
Состав жидкой фазы, % мас					
Бензол	13,6	19,7	26,9	29,4	35,1
Толуол	47,4	42,5	43,6	40,2	29,7
Этилбензол	22,0	14,1	10,5	8,1	4,4
Ксилолы	5,3	3,5	2,5	1,9	1,3
С <sub>8+</sub>	0,4	1,3	1,5	0,8	2,6
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> -УВ	11,3	18,9	15,0	19,6	26,9

В таблице 17 приведены данные результатов, полученных при переработке пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций. Наибольший выход жидкой фазы (43,6%) при переработке пропан-бутановой фракций наблюдается на катализаторе К-4 при 550<sup>0</sup>С, а максимальная селективность по выходу ароматических углеводородов равна 62,1%. Степень конверсии от К-1 до К-6 возрастает с 92,3 до 98,9% при температуре реакции 550<sup>0</sup>С. При сравнении этих

данных для пропан–пропиленовой фракции наблюдается следующая картина: для самого эффективного и активного катализатора К–4 степень конверсии при 550°С составляет 88,3%, выход жидкой фазы (59,1%), максимальная селективность составляет 66,9% при 550°С.

Как видно из таблицы, наибольший выход образующихся ароматических углеводородов наблюдается в случае со второй смесью, а именно, - с пропан–пропиленовой фракцией. Например, при температуре 550°С на катализаторе КТГ-4 выход жидкой фазы при переработке пропан–бутановой фракции равен 43,6%, а пропан–пропиленовой - 59,1% при степени конверсии 70,2 и 88,3 соответственно. Состав продуктов переработки пропан-пропиленовой фракции показывает, что образование ароматических углеводородов происходит в одну стадию в результате протекания реакций крекинга, дегидрирования, олигомеризации, дегидроциклизации, алкилирования.

Таблица 17- Сравнительная таблица данных переработки пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций

Катализатор	T <sub>опыта</sub> , °С	Конверсия C <sub>3</sub> , %	Выход жидкой фазы, %масс.	Селективность, АрУ, %
Пропан-бутановая фракция				
КТГ-1	550	92,3	8,37	9,1
КТГ-2	550	92,6	31,40	33,9
КТГ-3	550	70,6	30,80	32,3
КТГ-4	550	80,0	43,60	62,1
КТГ-5	550	94,9	14,90	62,1
КТГ-6	550	87,1	18,64	21,4
Пропан-пропиленовая фракция				
КТГ-2	550	99,5	26,3	26,2
КТГ-4	550	88,3	59,1	66,9
КТГ-5	550	74,5	15,2	20,4

Сравнительный анализ результатов, полученных при переработке пропан–бутановой и пропан–пропиленовой фракции, показывает, что выход образующихся ароматических углеводородов выше при превращении пропан–пропиленовой фракции.

Поведение катализаторов в процессах переработки легких углеводородов, в основном, зависит от структуры и состояния активных центров. В таблице 18 приведены данные влияния свойств изученных катализаторов на выход ароматики.

Таблица 18- Влияние свойств цеолитсодержащих катализаторов на общий выход ароматических углеводородов

Катализатор	$\text{NH}_3\Sigma$ , $10^{-4}$ моль / г катализатора	Преобладающие фазы	Размер частиц на поверхности, нм	Выход УВ при $T = 550^\circ\text{C}$ , общ. %	Размер пор, нм
ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$	27,68	ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0-4,0	8,37	2,0
Zn-La-ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,	25,34	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , ZnO	50-100	31,40	1,5
Zn-La-P-ZSM-HY- $\text{Al}_2\text{O}_3$	21,23	$\text{La}_2\text{O}_3$ ; $\text{La}_2\text{O}_4$	3,0—5,0	30,80	2,0
Zn-La-P-ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$	37,00	$\text{AlPO}_4$ ; $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{Si}$ $\text{P}_2\text{O}_7$ ; ZnO	3,0—5,0	43,60	1,5; 3,0
Zn-La-P-ZSM-BETA (цеолит)- $\text{Al}_2\text{O}_3$	25,45	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ; $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ $\text{AlPO}_4$ $\text{SiP}_2\text{O}_7$	1,1-1,5	14,90	2,0
Zn-La-P-ZSM-MCM- $\text{Al}_2\text{O}_3$	35,43	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , $\text{AlPO}_4$	0,2-0,5	18,64	1,5; 3,0

Из данных таблицы 18 следует, что при ароматизации пропан-бутановой и пропан-пропиленовой смесей на разработанных поликомпонентных катализаторах на выход ароматических УВ влияют структурные свойства цеолитсодержащих катализаторов, например, введение добавок цинка лантана и фосфора позволяет повысить выход АpУ до 43,6-59,1%, по сравнению с исходным катализатором. (см. табл.17).

Таким образом, в результате проведенных исследований определены следующие достоинства применения цеолитсодержащего катализатора в процессе ароматизации пропан-бутановых фракций.

- высокая селективность в реакциях превращения алканов линейного строения в арены;
- повышение выхода жидких продуктов, вследствие сокращения времени пребывания сырья в реакционной зоне;
- пониженное коксообразование на активных центрах ввиду особенностей структуры модифицированного катализатора.

Сопоставление адсорбционных свойств катализаторов с их кислотными и каталитическими свойствами в процессе конверсии  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  алканов привело к выводу, что наибольшая активность наблюдается у многокомпонентной системы цеолита Zn-La-P-ZSM- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что связано в изучаемом процессе с большей кислотностью образца (обладает наиболее сильными кислотными центрами), для



него характерны максимальная адсорбция в отношении аммиака и наиболее энергетически сильные адсорбционные центры. Максимальный выход ароматических углеводородов при переработке пропан-бутановой фракций наблюдается на катализаторе КТГ – 4 при 550°C, составил 43,6%.

Комплексный подход к дизайну катализатора – подбор оптимальной цеолитной структуры, селективное управление кислотными центрами и использование химических элементов-модификаторов – позволил разработать эффективный катализатор ароматизации легких олефинов, который продемонстрировал повышение конверсии пропан-бутановой смеси в 3 раза по сравнению с немодифицированным аналогом.

### **3.6.3 Механизм ароматизации пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах**

Задача установления механизма осуществления той или иной реакции необычайно сложна и имеет большое практическое значение.

Из приведенных выше альтернативных механизмов реакции превращения указанных легких фракций, предложенных различными исследователями, видно, что все механизмы рассматривают, в основном, как элементарные реакционные пути. Однако прямых экспериментальных доказательств этих механизмов до сих пор не было получено.

Исследование конверсии низших алканов на исследуемых цеолитных катализаторах в настоящей работе, дает основание предполагать, что механизм идентичен, так как закономерности образования продуктов реакций приблизительно одинаковые.

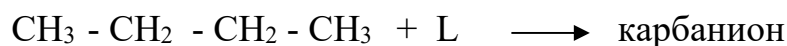
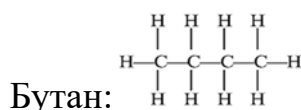
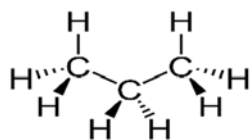
На основе имеющихся у нас экспериментальных данных, можно сделать вывод, что как MeO-частицы, так и брэнстедовские центры могут принимать участие в первой стадии ароматизации — дегидрировании алканов. Олигомеризация на брэнстедовских кислотных центрах, дегидрирование и циклизация олигомеров, в конечном счете, дают ароматические углеводороды (схема).

В силу высокого соотношения Si/Al в каркасе ZSM-5, вероятность существования близкорасположенных алюминий-кислородных тетраэдров в каркасе цеолита невелика и уменьшается с увеличением отношения Si/Al. Соответственно, большая часть катионов модификаторов, например, двухвалентного цинка, связана с алюминий-кислородными тетраэдрами, удаленными друг от друга. Для компенсации отрицательных зарядов этих тетраэдров катионы  $Zn^{2+}$  должны располагаться как можно ближе к каждому из них. А условие минимума электростатической энергии взаимодействия требуют, чтобы катион находился на одинаковом расстоянии от этих тетраэдров (схема 1).

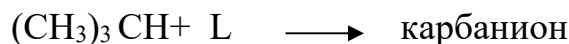
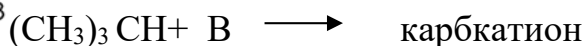
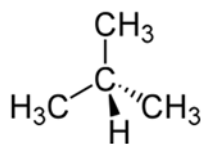


Вероятные механизмы образования ароматических соединений из пропан-бутановой смеси на модифицированных цеолитных катализаторах можно представить, что на присутствующих брэнстедовских (В) и льюсовских (L) могут образовываться промежуточные карбониевые ионы следующих видов:

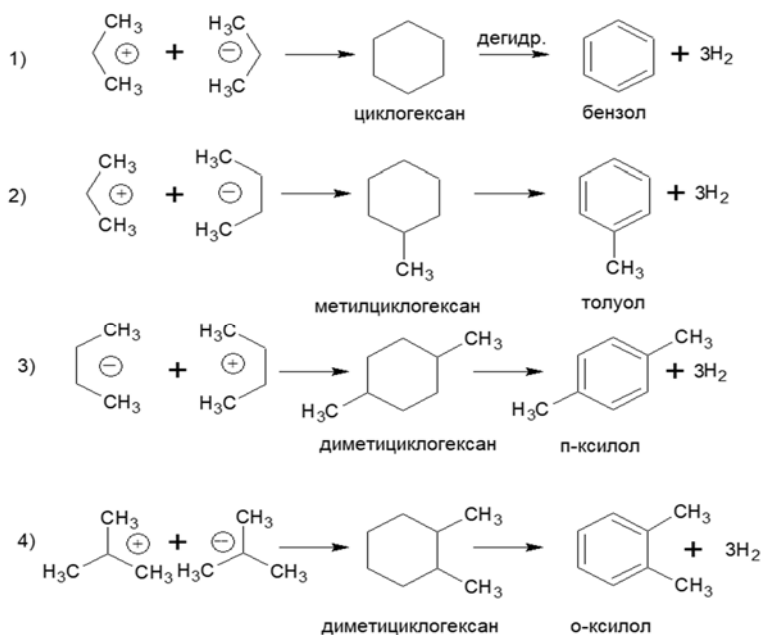
Пропан:

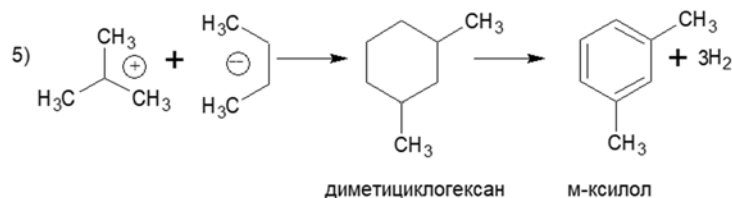


Изобутан



Отрицательно и положительно заряженные карбониевые ионы могут взаимодействовать и между собой, с образованием следующих соединений (схема 3):

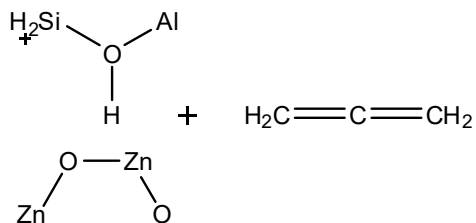
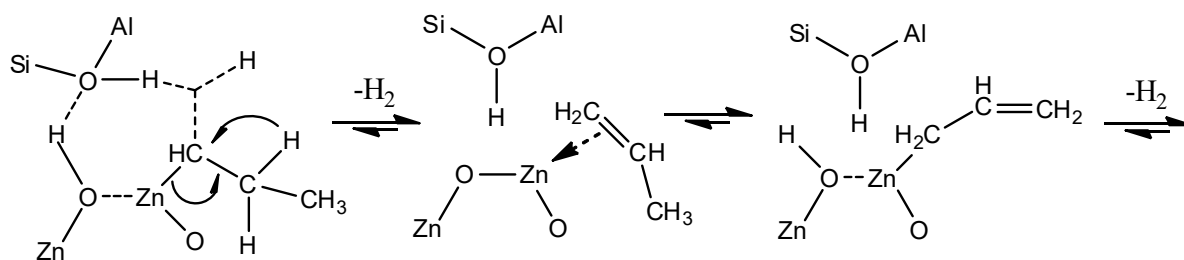




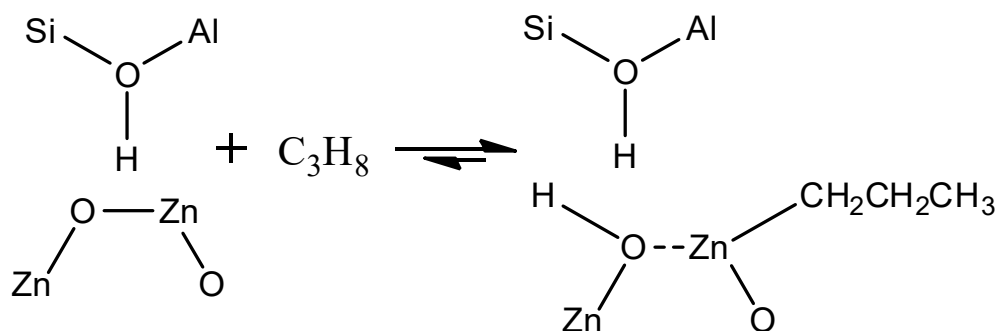
Механизм взаимодействия карбониевых ионов может быть различным, выше приведены случаи образования ароматических соединений. Время жизни карбониевых ионов очень мало, типа  $10^{-8}$  секунд, температуры реакции выше  $400-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Модифицирующие добавки фосфорной кислоты могут катализировать рекомбинацию (алкилирование) карбониевых ионов, а наличие ZnO и других оксидов дегидрирование циклогексанового кольца, поскольку образование ароматики и водорода является результатом проводимых экспериментов.

Превращение алканов в присутствии катионов цинка в ароматические углеводороды будет происходить согласно следующей схеме:

а) дегидрирование



б) олигомеризация



Первый шаг - диссоциативная адсорбция пропана на ZnO-частицах, расположенных внутри каналов цеолита, с образованием н-пропилцинка. Далее

с участием брэнстедовского кислотного центра происходит отщепление водорода, в результате чего получается пропилен. Образовавшийся пропилен не десорбируется с Zn-центра, но остается с ним в сильном взаимодействии, образуя  $\pi$ -комплекс. Вероятно, также, что когда алюминий-кислородные тетраэдры чрезвычайно удалены друг от друга, катионы  $Zn^{2+}$  могут располагаться на разных расстояниях от них (вблизи одного из таких тетраэдров). В результате этого имеет место высокая локальная нескомпенсированность зарядов, и такие центры обладают еще более высокой избыточной энергией и, как следствие, высокой активностью в реакциях с участием водорода и углеводородов, происходящих с разрывом связи  $Zn^{2+}-O^{2-}$  (катион цинка - кислород каркаса цеолита).

Присутствие в продуктах ароматизации пропан-бутановой смеси на изученных модифицированных катализаторах, метана и этана, позволяет предположить, что процесс активации исходных алканов протекает на окислительных центрах изучаемой системы (наличие которых показано методом ИК-спектроскопии с применением аммиака в качестве молекул-зондов) через образование катион-радикалов, которые в дальнейшем распадаются с образованием алкена и водорода, либо алкена и алкана с меньшей длиной цепи. Образовавшиеся алкены подвергаются олигомеризации, что подтверждается присутствием в продуктах превращения смеси алкенов  $C_3-C_6$ . (табл.12, 13)

На рисунке 27 приведена схема протекания стадий ароматизации низших алканов в присутствии ВКЦ, модифицированных активными добавками цинка, лантана и фосфора, предложенная автором данной работы.

Как следует из данной схемы (рис.27), ароматические углеводороды могут образовываться не только за счет последовательного отрыва гидрид-иона от молекул более высокомолекулярных олефинов (с числом атомов углерода не менее шести), но и путем прямого взаимодействия двух алкильных структур с одновременным отщеплением молекулы водорода [137]. Такой путь формирования ароматических структур не требует обязательного одновременного образования алканов и поэтому в случае модифицированных цеолитов выход ароматических углеводородов не ограничен стехиометрическим соотношением (одна молекула ароматических углеводородов + три молекулы алкана). Очевидно, именно этим и объясняется более высокий выход продуктов ароматизации низкомолекулярных парафинов на модифицированных пентасилах [138].

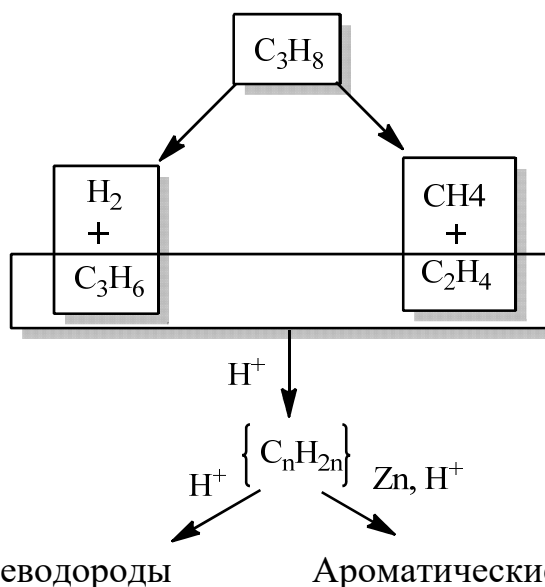
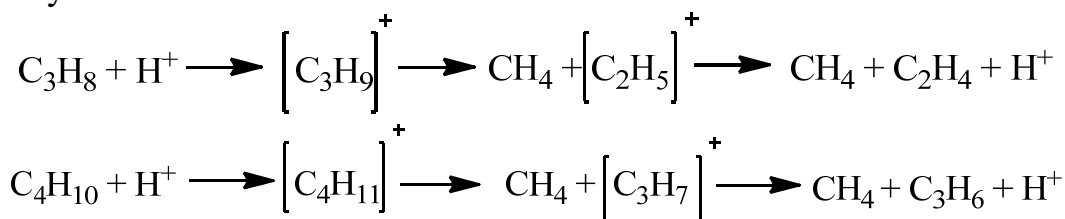


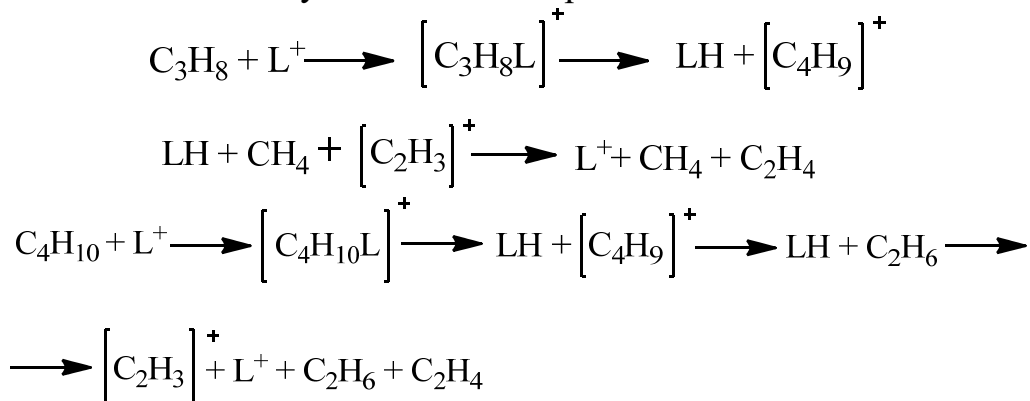
Рисунок 27 - Схема протекания стадий ароматизации низших алканов в присутствии ВКЦ, модифицированных элементами Zn, La, P.

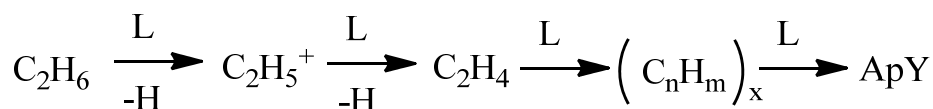
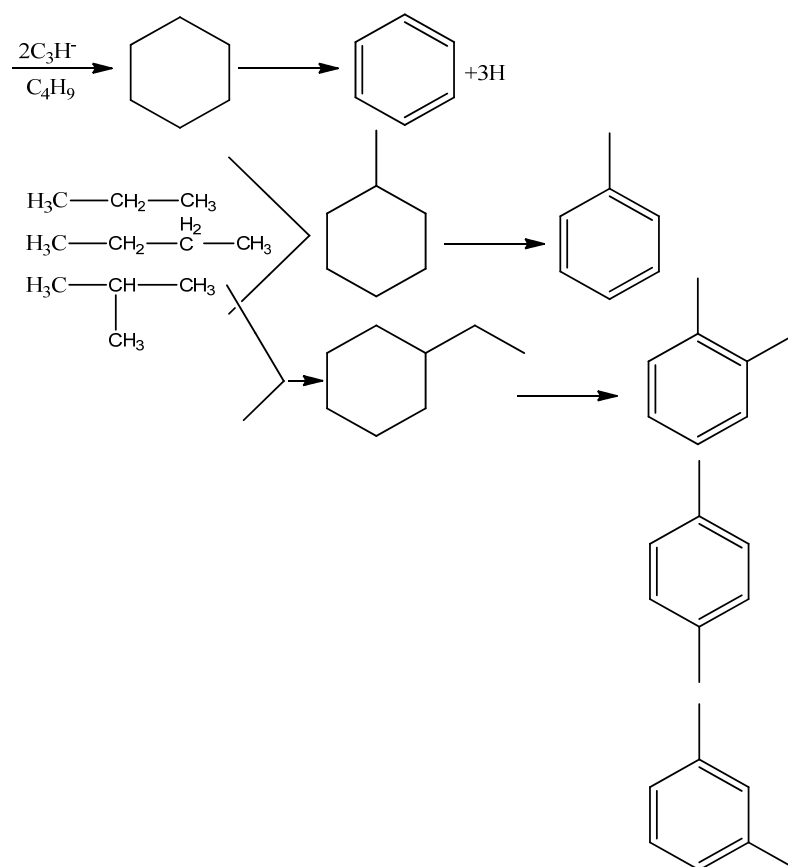
Изомеризация на цеолитных катализаторах, не содержащих модификатора, протекает обычно через стадию образования промежуточного иона карбония, подвергающегося дальнейшей перегруппировке с образованием изомеров. Ионы карбония могут возникать в результате протонирования олефинов, образующихся при дегидрировании на металлической компоненте катализатора, и в небольших количествах за счет реакций крекинга.

При низких температурах превращение алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитах, модифицированных металлами протекает, по-видимому, по карбониевому механизму:



При повышении температуры проведения процесса включается карбониевый механизм с участием L-центров:





Резюмируя полученные результаты исследованных модифицированных цеолитов, можно предположить следующий механизм: на катализаторах протекает многомаршрутный процесс превращения низших алканов и реализуются реакции последовательно-параллельного характера: дегидроциклизации, изомеризации, алкилирования, дегидрирования. Отличительной особенностью превращения алканов на исследованных цеолитсодержащих системах является преобладание толуола в составе жидкой фазы, к примеру, на образце Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отношение толуол:ксилол равно примерно 1:1.

Данный факт практически значим, т.к. толуол и ксилол служат сырьем для нефтехимического синтеза и являются ценным продуктом нефтепереработки.

Таким образом, полученные в работе результаты позволили с одной стороны выявить природу различных катионных структур в катион содержащих высококремнеземных цеолитах, являющихся каталитически активными системами в промышленно важных каталитических реакциях, а с другой – сделать выводы о том, какие именно из этих структур могут быть активными в реакциях, катализируемыми этими цеолитами. Помимо этого, обнаружены новые уникальные свойства катионных центров в ZSM-5, открывающие возможные пути применения исследованных каталитических систем. Физико-

химические свойства цеолитов ZSM-5, содержащих ионы различных металлов (цинка, лантана) и фосфора обусловлены тем, что в этом цеолите, благодаря высокому отношению Si/Al и особенностям строения каркаса возможна как стабилизация многовалентных катионов в конфигурациях, обеспечивающих их высокую электрофильность, так и стабилизация катионов в нетипично низковалентном состоянии. Возможность формирования таких катионов и обеспечивает уникальные физико-химические свойства исследованных модифицированных цеолитных катализаторов.

#### **3.6.4 Оценка стабильности работы цеолитсодержащего катализатора**

Срок службы катализаторов зависит как от их состава, природы модифицирующих добавок, так и от качества перерабатываемого сырья. Основной причиной постепенного снижения активности катализаторов в процессе получения ароматических соединений из легких УВ является накопление кокса на их поверхности. Образование кокса, связанное с наличием высокомолекулярных ненасыщенных углеводородов, такими как полиядерные ароматические соединения (или полициклическими соединениями, которые могут подвергнуться дегидрированию), образующимися либо из сырья, либо в результате поликонденсации ароматических углеводородов, образующейся в ходе процесса. Следовые количества тяжелых алкенов или диенов также могут быть результатом протекания некоторых реакций (например, дегидроциклизация, алкилирование) и приводить к образованию кокса.

Тяжелые углеродные отложения, образующиеся в процессе дегидроароматизации метана, являются основным препятствием для лучшего понимания механизма реакции и дальнейшего развития процесса [140]. Закоксовывание катализаторов вызывает изменение их основных характеристик: активность и селективность катализаторов уменьшается, процесс становится периодическим с отключением реактора для регенерации катализаторов. Это приводит к увеличению затрат, увеличивается расход катализаторов из-за их разрушения в условиях больших переменных нагрузок. Поэтому исследования, направленные на поиск возможных путей снижения коксообразования в металлсодержащих цеолитных катализаторах, имеют большое значение.

Высокая температура конца кипения сырья, вероятно, означает более высокое содержание полициклических соединений и, следовательно, свидетельствует о более высокой тенденции к образованию кокса. Так как протеканию реакций поликонденсации способствуют высокие температуры, то в случае неравномерного распределения газосырьевой смеси в реакторе возможно возникновение локальных перегревов и, как следствие, накоплению в них отложений кокса. Отложение кокса на поверхности катализатора уменьшает площадь активных центров, что, соответственно, приводит к снижению активности катализатора.



Исследование стабильности работы немодифицированного катализатора ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что с ростом продолжительности работы его активность падает; при этом выход целевого продукта через 7 ч работы существенно снижается с 12,9 до 5,8% (масс.).

Модифицирование катализатора введением цинка, лантана и фосфора существенно влияет на стабильность работы катализатора, по сравнению с немодифицированным катализатором КТГ-1. Так, изучение стабильности наиболее активного катализатора Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что в течение 7 ч работы катализатора без регенерации конверсия мало меняется (с 67,3 до 66,7%), выход ароматических УВ практически не меняется и составляет 46,2-47,7%. С дальнейшим увеличением продолжительности работы катализатора конверсия снижается и через 15 ч равна 25,5%. Выход жидкой фазы и селективность по ароматическим УВ составляют 19,4 и 66,7% соответственно. Для восстановления активности катализаторы регенерируют после 1 ч работы непосредственно в реакторах путем окислительного выжига кокса при 550 °С (2 ч в токе воздуха).

Таким образом, катализаторы, модифицированные системой элементов «цинк – лантан - фосфор», отличаются высокой активностью в конверсии низших алканов, высокой селективностью в образовании ароматических УВ, низкой коксуемостью и высокой стабильностью.

Выводы к разделу 3:

1. На основании проведенных исследований показано, что разработанные модифицированные цеолитсодержащие катализаторы Zn-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают полифункциональными свойствами и высокой каталитической активностью, и селективностью в процессе переработки газа в ароматические УВ;

2. Состав продуктов переработки пропан-бутановой смеси показывает, что образование ароматических УВ происходит в результате одновременно и параллельно протекающих реакций крекинга, дегидрирования, олигомеризации, дегидроциклизации;

3. Сравнительный анализ результатов, полученных при переработке пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций, показал, что выход образующихся ароматических УВ выше при использовании пропан-пропиленовой фракции. Например, при температуре 550 °С на катализаторе Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход жидкой фазы при переработке пропан-бутановой фракции равен 43,6%, а пропан-пропиленовой — 59,1% при степени конверсии 70,2 и 88,3 соответственно;

4. Выявлен наиболее активный модифицированный катализатор Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который обеспечивает достаточно высокий выход ароматических УВ и может быть рекомендован к промышленным испытаниям.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем итоги полученных в работе результатов исследований синтеза высококремнеземных цеолитов, модифицированных ионами цинка, лантана и фосфора, структурные формирования, влияние природы и свойств активных центров в процессе ароматизации низших алканов.

Постоянное усиление экологических требований к характеристикам топливобусловливает необходимость разработки новых эффективных катализаторов гидропроцессов. Это стимулирует создание новых катализаторов гидроочистки.

Как следует из обзора научно – технической литературы, в сложившейся мировой практике, основным направлением использования низкомолекулярных углеводородов в нефтехимии и нефтепереработке остается термический пиролиз этана и пропана, дегидрирование парафинов  $C_3-C_4$ , парциальное окисление олефинов и парафинов  $C_2-C_4$ , алкилирование ароматических углеводородов и алканов олефинами. Несмотря на крупнотоннажные процессы полимеризации этилена и пропилена и производства синтез-газа с последующим получением из него различных химических соединений, доля легких углеводородов, потребляемая в нефтехимических и других синтезах, не превышает 30 % от общего количества производимого газообразного углеводородного сырья [140]. Помимо сжиженных углеводородов целевыми продуктами газопереработки являются моторные топлива, метанол и другие оксигенаты, включая высокооктановые компоненты моторных топлив. Производство жидких моторных топлив из природного газа в ряде стран уже осуществляется в промышленных масштабах [141].

Использование этих важнейших энергоносителей остается до настоящего времени проблемным из-за некачественного их использования: нерациональное применение (в частности, в качестве технологического и бытового топлива), прямое уничтожение - сжигание на факелах наряду, значительные потери легких углеводородов при транспортировке и первичной переработке. В результате не только теряется ценное химическое сырье, но и накапливается целая гамма разнообразных отходов и выбросов, оказывающие в сумме мощный и крайне негативный экологический прессинг на окружающую среду в регионах размещения НПЗ.

Задача оптимального использования всех углеводородных компонентов природного, попутного нефтяного и нефтезаводских газов, а также газового конденсата может быть решена путем внедрения в нефтепереработку процесса ароматизации парафиновых углеводородов.

На основании проведенных исследований можно заключить, что процесс ароматизации низших алканов протекает на алюмосиликатном или элементоалюмосиликатном катализаторе цеолитной структуры, состав которого будет определяться соотношением углеводородных компонентов в исходном сырье. При использовании газообразной смеси, обогащенной метаном

(природный и попутный газ), наиболее эффективными катализаторами являются цеолиты с высоким алюмосиликатным модулем (30-50), промотированные Zn, La и P.

Каталитические свойства цинк-, лантан-и фосфорсодержащих цеолитов ZSM-5 оказались уникальными и, как считается, связаны со структурными особенностями активных катионных центров в них. Не смотря на большое количество исследований, до настоящего времени единого мнения относительно природы этих центров. Причинами этого могут быть многообразие различных типов внекаркасных структур, которые могут присутствовать в ионообменных цеолитах (различные типы обменных катионов, частицы оксида металла), неоднородность возможных мест локализации катионных центров, связанная с распределением атомов алюминия в каркасе цеолита.

Таким образом, эффективность каталитических процессов, в основном, определяется природой используемых катализаторов и технологическими параметрами условий проведения. Основным направлением конверсии n-алканов, бензиновой и дизельной фракций на разработанных катализаторах является их изомеризация. Высокое содержание изоалканов в катализате обуславливает высокое октановое число переработанного продукта. Разработаны новые модифицированные цеолитсодержащие катализаторы, обладающие полифункциональными свойствами в ходе конверсии n-алканов и бензиновых фракций. Структура и состав образующихся продуктов при переработке C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub> n-алканов и бензиновой фракции нефти свидетельствует о развитии на катализаторах нескольких направлений превращения парафинов: одновременно и параллельно протекают несколько реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование.

Исследования показали, что наиболее эффективный модифицированный катализатор - Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть рекомендован к опытно-пилотным испытаниям на НПЗ, где пропан-пропиленовая фракция используется в основном как технологическое топливо. Поскольку эти газы представляют промышленно важное сырье и более доступны, то в дальнейшем, использование модифицированных катализаторов позволит получать достаточно высокий выход ароматических углеводородов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведены синтез и исследование катализаторов на основе кремнеземных цеолитов типа ZSM-5, полученных модифицированием цеолитной матрицы активными компонентами, а именно, системой элементов Zn, La и P, в реакциях превращения пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций в ароматические углеводороды. Показано, что модифицирование цеолитной матрицы приводит к значительному повышению активности гетерогенной системы ZSM-5 и селективности превращения углеводородов в реакциях ароматизации (67,6 %);

2. Модифицированные цеолитсодержащие катализаторы Zn-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают высокой каталитической активностью, и селективностью в процессе переработки углеводородного газа в ароматические УВ; наибольший выход ароматических углеводородов (40,3%) получен на катализаторе Zn-La-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 600°C, при степени конверсии 98,4%.

3. Установлено, что ароматизирующая способность созданных катализаторов определяется величиной силикатного модуля в цеолите, природой и концентрацией модифицирующей добавки;

4. Исследованиями процесса ароматизации пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций на катализаторах, предложен эффективный цеолитсодержащий катализатор, модифицированный цинком, лантаном и фосфором- Zn-La-P-ZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающий оптимальный баланс между содержанием в продукте и выходом целевых ароматических углеводородов (59,1 % масс.).

5. Выявлена зависимость конверсии и селективности образования продуктов превращения пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций на модифицированных цеолитах от технологических параметров: температуры реакции и объемной скорости подачи сырья, время работы катализаторов. Установлено, что температура является решающим фактором, определяющим глубину и направление превращения низших алканов: с повышением температуры степень превращения C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> возрастает из-за увеличения скорости реакций крекинга и дегидрирования;

6. Установлено, что модифицированные цеолитсодержащие катализаторы обладают полифункциональными свойствами; в состав кислотных центров могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне; состав продуктов переработки легких алканов показывает, что образование ароматических углеводородов происходит в одну стадию в результате протекания реакций крекинга, дегидрирования, олигомеризации, дегидроциклизации, алкилирования;

7. Совокупность результатов исследования каталитических систем на основе модифицированного кремнеземного катализатора (ZSM-5) различными экспериментальными и физико-химическими методами позволили сделать

предположение о механизме реакций низших алканов  $C_1 - C_4$  на границе раздела фаз «газ – твердое тело» с участием активных центров разной природы; на исследованных катализаторах протекает многомаршрутный процесс превращения низших алканов и реализуются реакции последовательно-параллельного характера: дегидроциклизации, изомеризации, алкилирования, дегидрирования.

8. Полифункциональный катализатор Zn-La-P-ZSM- $Al_2O_3$  рекомендуется к пилотным испытаниям на нефтеперерабатывающих заводах в процессе переработки пропан-пропиленовой фракции для получения ароматических углеводородов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Нефтегазовый сектор Казахстана. Энергетическое будущее Казахстана // Нефть и газ -2018. -№ 4. - С.142-145.
2. Назаров Т. Э., Долматов Л. В. Развитие катализаторов гидрокрекинга // Башкирский химический журнал -2013 -Т. 20-№ 2. - С.119-124
3. Капустин В.М., Ривкина Т.В. Катализ в процессах нефтепереработки//М.:Химия- 2016. - 203с.
4. Колесников И.М. Катализ в нефтегазовой отрасли. /М.: ИЦ РГУ нефти и газа.-2013. -484 с.
5. Белый А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти // Катализ в промышленности. - 2014. -№ 5. -С. 36-39.
6. Иванова И., Пономарева О., Андриако Е., Нестеренко Н. Инновации в области цеолитного катализа //Ж. энергетическая политика 2021. №6. С. 68-79
7. Дергачев А. А., Лapidус А. Л. Каталитическая ароматизация низших алканов// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - Т. LII. - № 4. – С.15-22.
8. Кузьмина Р.И. Технология переработки нефти и газа. Саратов. -2010. - 254с.
9. Трапезникова Е.Ф., Смольников Т.В., Хафизов С.Р., Николаева Т.В., Нурисламова Р.Р. Перспектива применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе алкилирования // Нефтегазовые технологии и аналитика. - 2018. -№ 10. - С. 117-143.
10. Мустафаева Р.М. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов /Монография. Баку. – 2012. – 175 с.
11. Хамзин Ю.А., Давлетшин А. Р., Рахимов М.Н., Мовсумзаде Э.М., Шадрин А.Э. Катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов для переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9. № 5. – С. 134–148.
12. Vosmerikov A. A., Vosmerikova L. N., Danilova I. G., Vosmerikov A. V. Production of Aromatic Hydrocarbons from C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-alkanes over Zeolite Catalysts// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – Т. 12. - P.144-154
13. Tuktin B.T., Nurgaliev N.N., Tenizbaeva A.S., Shapovalova L.B., Komashko L.V. Hydrotreating of various petrol fractions over modified alumocobaltmolybdenic catalysts // News of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakh.stan. Series chemistry and technology. - 2018 -N 431 -P. 67 – 73.
14. Харитонов А.С. и др. Перспективы переработки нефтезаводских газов в высокооктановые кислородсодержащие компоненты моторных топлив. Обзор //Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2017. -Т.17. - №6 -С. 465-468

15. Хамзин Ю. А. Исследование стабильности цеолитных катализаторов в условиях фазового перехода углеводородов в процессе алкилирования изобутана олефинами // дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. Уфа. – 2018. – 130 с.
16. Тасекеев М., Васильянова Л. Утилизация нефтяного газа // Промышленность Казахстана. – 2014. – №1 (82). – С.93-96.
17. Кузьмина Р.И., Афонин А. А., Ливенцев В.Т., Аниськова Т.В. Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Известия Саратовского университета. Серия химия. Биология. Экология. Саратов. -2010. - №2. -С. 23-26.
18. Agabekov V.E., Sen'kov G.M. Kataliticheskay aizomerizaciy a legkih parafinov yuglevodorodov // Kataliz v himicheskoy i neftekhimicheskoy promyshlennosti [Catalysis in the chemical and petrochemical industry] -2006. -№5 31-41 (in Russ.).
19. Rasulov S.R., Mustafaeva G.R., Mahmudova L.A. Perspektivnyekatalizatoryaromatizaciiipropana //Neftepererabotkaineftihimiya [Refining and petroleum chemistry] -2012. -№1. - 36-41 (in Russ.).
20. Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskij V.V., Gur'ev YU.V., Ivanova I.I. Osobnostidezaktivaciiikislotnyhi Zn-soderzhashchihkatalizatorov arom .atizaciiipropana // Neftekhimiya [Petrochemistry]. -2008. №2 -P.100-104.
21. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа/ дисс. на соис. уч.ст. докт. хим. наук. Санкт-Петербург. – 2016. – 438 с.
22. Травкина О.С. и др. Изомеризация н гексана на Pt-содержащем мордените, гранулированном без связующих веществ. // Нефтехимия. –2016. - Т.56.- № 1.-С. 41–45
23. Беркань О.В. Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации н-6 - алканов // Башкирский химический журнал. - 2017. -Т. 24. - № 1. – С. 66-73
24. Восмерилов А.В., Туктин Б.Т., Восмерилова Л.Н., Нургалиев Н.Н., Коробицына Л.Л. Превращение газообразных углеводородов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Известия НАН РК. Серия химия и технология. -2017. - № 2. - С. 91—97.
25. Ганцев А. В., Виниченко М.В. Современное состояние и перспективы развития процесса каталитического крекинга нефтяного сырья // J. Universum Химия и биология -2019. -№12. – С.1-4
26. Ганцев А. В., Аюпов Э. Р. Применение цеолитсодержащего катализатора в процессе каталитического риформинга // Universum: Химия и биология. - 2019.- №12. -С.5-10.
27. Восмерилова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмерилов А.В. Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах структурного типа ZSM-5 // Нефтегазохимия. Серия: Химические технологии и продукты. -2015. - Т.1 - С.37 -41.



28. Степанов А. А., Зайковский В. И., Коробицына Л. Л., Восмериков А. В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных Mo и Re // Нефтехимия - 2019. – Т. 59. № 1. -С. 83–90
29. Ергожин Е.Е. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья / Алматы: ТОО «Print-S». -2007. -359 с.
30. Ульянова Н.Ю. Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра/дисс. на соис. уч.степени канд.хим.наук. Санкт-Петербург. – 2016. – 128 с.
31. Голубева О.Ю., Николаева Е.А., Лапшин А.Е. Исследование кристаллизации цеолитов в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-(TEA)}_2\text{O-H}_2\text{O}$  // Физика и химия стекла. -2011. -Т. 37. -№4. -С.426-432.
32. Блатов В.А., Лапшин А.Е., Голубева, О.Ю. Структура и химический состав нового цеолита ИХС-1 по данным нанокластерного моделирования // Физика и химия стекла. -2010. -Т. 36. -№ 6. -С.833-41.
33. Risheng Bai, Yue Song, Yi Li., Jihong Yu. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. Review //Trends in Chemistry. -2019. - V. 4. – P. 601-611.
34. CailongXue, Xiaoqin Wei, Zhengwei Zhang, Yang Bai, Synthesis and Characterization of LSX Zeolite/AC composite from Elutrilithe // Materials. –2020. – V. 13.– P. 3469-3475
35. Assifaoui, A. Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite) / A. Assifaoui, L. Huault, C. Maissiat, C. Roullier-Gall, P. Jeandet, J. Hirschinger, J. Raya, M. Jaber, J. Lambert, P. Cayot, R. D. Gougeon // RSC Adv. – 2014. – V.4. – P. 61096-61103.
36. Kuizhi Chen, Zhehong Gan, Sarah Horstmeier, and Jeffery L. White The Distribution of Aluminum Species in Zeolite Catalysts: // J. Amer.chem.soc. - 2021 – V. 143(17) . – P. 6669-6680.
37. Оленин А.Ю. Парциальное каталитическое окисление спиртов: катализаторы на основе металлов и металлокомплексных соединений (обзор) // Нефтехимия. - 2018. -Т. 58. - № 4. - С. 367–383.
38. Искендерова А.А. и др. Эффект модифицирования цеолита HZSM-5 триетилалюминием в реакции алкилирования бензола этанолом // Башкирский химический журнал. -2021. -Т. 28. - № 1. С.45-51
39. Сашкина К.А. Разработка методов синтеза и исследование физико-химических и каталитических свойств новых материалов на основе цеолитов и  $\text{SiO}_2$  с иерархической системой пор //автореферат дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Новосибирск. -2016.- 130 с.
40. Ганбарова Е.А. Неокислительная конверсия природного газа в ароматические углеводороды на высококремнезёмных цеолитах типа ZSM-5,

модифицированных карбонилами вольфрама, хрома и ванадия//Сетевое издание «Нефтегазовое дело». - 2019. - №5. -С.131-144

41. Yi Li, Lin Li, Jihong Yu. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry // Chem. -2017. – V. 3. P. 928–949

42. W. Vermeiren Æ J.-P. Gilson Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry //Top Catal. -2009.- V. 52 – P. 1131–1161

43. Шавалеева Н. Н. Синтез и свойства гранулированных ультрастабильных цеолитов, не содержащих связующих веществ//дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Уфа. – 2016. – 91 с.

44. Травкина О. С. и др. Разработка способа получения микро/ мезопористого материала семейства MWW// Башкирский химический журнал. Раздел Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ. -2019. -Том 26. - № 1. - С.116-122.

45. Arzumanov S.S., Reshetnikov S.I., Stepanov A.G., Parmon V.N., Freude D. In situ <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C MAS NMR kinetic study of the mechanism of H/D exchange for propane on zeolite H-ZSM-5 // J. Phys. Chem. B. -2005. -V. 109. -P. 19748-19757.

46. Stepanov A. G., Arzumanov S. S., Parmon V. N., Kolyagin Yu. G., Ivanova I. I., Freude DI Regioselective H/D exchange of propane on Zn/H-MFI zeolite // Catalysis Letters. - 2007 -V. 114. -№ 1-2. -P. 85-90.

47. Stepanov A. G., Parmon V. N., Freude D. In Situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis: Kinetic Study of Hydrocarbon Conversion Mechanisms / Kinetics and Catalysis. 2007. V. 48. № 4. P. 521-534.

48. Лapidус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. Изамеризация и ароматизация н-гексана на высококремнеземных цеолитах// Нефтепереработка и нефтехимия. -2006. -№ 6. -С. 42 47.

49. Ментюков Д.А. Изамеризация и ароматизация н-гексана на бифункциональных цеолитных катализаторах//автореферат дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Москва. – 2006. – 24 с.

50. Linjie Guan, Chengming Huang, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181121007319> - !Linhua Zhu. Reaction pathways of n-butane cracking over the MFI, FER and TON zeolites: Influence of regional differences in Brønsted acid sites//Microporous and Mesoporous Materials. -2022. -V. 330. - P 111605-111611.

51. Айсуева Т.С., Белозерова О.Ю., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение лантана в катализаторах на основе цеолита//Аналитика и контроль. -2013. -Т. 17. -№ 4. С. 386-392.

52. Бушуев Ю.Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов//Иваново.-2011. - 104 с. - ISBN 978-5-9616-0420-7

53. Пономарева О. А., Тимошин С. Е., Князева Е. Е. Физико-химические и каталитические свойства цеолитных материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой // Ж. физической химии.- 2011. -Том 85. - № 12.- С. 2253–2259.

54. Михайлов С. А. Металл-цеолитные катализаторы с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды // дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Москва. – 2017. – 145 с.
55. Okumura, K. Evolution of strong acidity and high-alkane-cracking activity in ammonium-treated USY zeolites / K. Okumura, T. Tomiyama, N. Morishita, T. Sanada, K. Kamiguchi, N. Katada, M. Niwa // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – 405. – P. 8 – 17.
56. Velichkina L. M., Korobitsyna L. L., Ulziib B., Vosmerikova A. V., Tuya M. Physicochemical and Catalytic Properties of Iron and Indium Containing Zeolites // *Petroleum Chemistry*. – 2013. - V. 53.- No. 2. P. 121–126.
57. Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф. Кислотные и каталитические свойства биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». -2019.- №4. – С.155 – 173.
58. Gackowski M., Podobinski J., Broclawik E., Jerzy Datka. IR and NMR Studies of the Status of Al and Acid Sites in Desilicated Zeolite Y // *Molecules*. - 2020. -V. 25, 31.-P.1-12
59. Shevchenko, V. Structural chemistry of metal microclusters: Questions and answers / V. Shevchenko, V. Blatov, G. Ilyushin // *Glass Physics and Chemistry*. - 2009. -V. 35. -P. 1-12.
60. Кузьмина Р.И., Флоров М.П., Восмерилов А.В., Юркин Н.А. Исследование активности Pt -содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропан-бутановой смеси. // *Известия Саратовского университета. Серия химия. Биология. Экология. Саратов*. -2010. -№10 -С. 21-31.
61. Мамедова А.З., Мирзалиева С.Э., Ахмедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э.. Изомеризация n-парафиновых углеводородов на металлцеолитных катализаторах // *Изв. Бакинского Университета*. -2014.- №4. – С.5 – 21.
62. Восмерилова Л.Н., Литвак Е. И., Восмерилов А.В., Ушева Н. В. Превращения природного газа на La–Mo-содержащих высококремнеземных цеолитах // *Нефтехимия* -2010. – Т. 50. - № 3. -С. 212–216.
63. Hansen Niels, Kerber Torsten, Joachim Sauer, Alexis T. Bell, Frerich J. Keil Quantum Chemical Modeling of Benzene Ethylation over H-ZSM-5 Approaching Chemical Accuracy: A Hybrid MP2:DFT Study // *J. Am. Chem. Soc.* -2010 -V.132.- P.11525–11538
64. Stian Svelle1, Christian Tuma , Xavier Rozanska, Torsten Kerber, Joachim Sauer Supporting Information: Quantum chemical modeling of zeolite-catalyzed methylation reactions: toward .chemical accuracy for barriers. // *Research Projects in Material Science and Chemistry/Atomistic Simulation View project*.-2009. -68p.
65. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти – М.: КДУ, 2010. – 280с.

66. Козлов А.М., Худяков Д.С., Лapidус А.Л., Дергачёв А.А. Ароматизация смеси алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на Zn-пентасиле, модифицированном оловом и свинцом //Технология нефти и газа. - 2011. - №1. – С. 7-11.
67. Widayat W., Annisa A. N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures // IOP Conf.: Materials Science and Engineering - 2017. -V. 214. -P. 1-8.
68. Фролов М.П. Физико-химические особенности превращения алканов C<sub>3</sub> – C<sub>7</sub> на поверхности элементо-алюмосиликатсодержащих систем. // автореферат дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Саратов. – 2011. – 21 с.
69. Сафина Л.А. Влияние модифицирования цеолита типа LTL поллизарядными катионами металлов на каталитические свойства в реакции ароматизации n-гексана// Universum: Химия и биология. - 2016. - № 5 (23). – С. 1-12
70. Зеленская Е.А., Ясьян Ю.П., Завалинская И.С., Илларионова В.В. Исследование процесса облагораживания низкооктановой бензиновой фракции на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция. Нефть. Газ-2011. -№ 5. -С.48
71. Xin-Gang Li, Cheng Liu, Jian Sun. Tuning interactions between zeolite and supported metal by physical-sputtering to achieve higher catalytic performances//Scientific reports, - 2013. – P. 1-5. (<https://www.nature.com>)
72. Трегубенко В.Ю., Белый А. С. Исследование эффектов кислотного модифицирования алюмооксидного носителя катализаторов риформинга //Кинетика и катализ. – 2020. -т. 61. -№ 1. - С. 119–125
73. Tuktin V.T., Nurgaliyev N.N., Tenizbayeva A.C., Shapovalov A.A. Catalytic conversion of light hydrocarbons into aromatic hydrocarbons over modified zeolite catalysts // Oriental J. of chemistry. 2017. V. 33. N 4. P. 1799—1805.
74. Восмерикова Л.Н., Рябова Н.В., Восмериков А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства элементоалюмосиликатов в процессе ароматизации низших алканов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. - № 2. - С. 35-39.
75. Naonobu Katada, Kana Yamamoto, Moeri Fukui. Acidic property of YNU-5 zeolite influenced by its unique micropore system // Microporous and Mesoporous Materials – 2022. -V.330. – P.111592-111604
76. Sukrat K., Tunega D., Aquino J. A., Lischka H. Proton exchange reactions of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> alkanes sorbed in ZSM-5 zeolite//Theor. Chem. Acc. – 2012. -№ 131.- P.27-32.
77. Зайковский В. И., Восмерикова Л. Н., Восмериков А. В. Природа активных центров In-, Zr- и Zn-алюмосиликатов структурного типа цеолита ZSM-5 //Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. - № 4. - С. 589–595
78. Виниченко Н. В. Каталитические превращения метана и n-пентана в неокислительных условиях на оксидах (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>) с нанесенными металлами (Pt, Pd, Ir, Re). //автореферат дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Омск. - 2019. – 24 с.

79. Wu G., Wang X., Guan N., Li L. Palladium on graphene as efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of aromatic alcohols: Role of graphene support// Appl. Catal. B. 2013. V. 136–137. P. 177–185.
80. Джалилова С. Кислотные и каталитические свойства модифицированных цеолитных катализаторов в конверсии попутных нефтяных газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> В арены//автореф. дисс. на соис. уч. степени канд. хим. наук. Томск. – 2016. – 24 с.
81. Восмериков А.В. Превращение газообразных углеводородов в ароматические соединения на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах//дисс. на соис. уч. степени докт. хим. наук. Томск. -2009. – 396 с.
82. Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Freude D., Stepanov A.G. Propane aromatization on zn-modified zeolite bea studied by solid-state NMR in situ // Journal of Physical Chemistry C. - 2010. -V. 114, №29. - P. 12681-12688.
83. De O. Rodrigues V., Eon J.-G., Faro Jr. A.C. Correlations between dispersion, acidity, reducibility, and propane aromatization activity of gallium species supported on HZSM5 zeolites // Journal of Physical Chemistry C. - 2010. -V. 114, №10. - P. 4557-4567.
84. Xiao H., Zhang J., Wang X., Zhang Q., Xie H., Han Y., Tan Y. A highly efficient Ga/ZSM-5 catalyst prepared by formic acid impregnation and in situ treatment for propane aromatization // Catalysis Science and Technology. - 2015. -V. 5, №8. - P. 4081-4090.
85. Xia Xiao, Bing Sun, Peng Wang, Xiaoqiang Fan, Lian Kong, ZeanXie, Bonan Liu, Zhen Zhao. Tuning the density of Brønsted acid sites on mesoporous ZSM-5 zeolite for enhancing light olefins selectivity in the catalytic cracking of n-octane // Microporous and Mesoporous Materials - V. 330. January - 2022. -P. 111621-111629
86. Asaftei, I.V.; Lungu, N.C.; Birsa, M.L.; Sarbu, L.G.; Ignat, M.; Sandu, I.G. Conversion of light hydrocarbons from petroleum refining processes over Zn-HZSM-5 (nitrate) and Zn-HZSM-5 (acetate) catalyst a comparative study // Rev. Chimie.-2016. -V.67. - P.1523-1528.
87. Bhan A., Delgass W.N. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts // Catalysis Reviews - Science and Engineering. - 2008. -V.50, №1. - P.19-151.
88. Lixia Ge, Wanting Li, Shenggang Li, Gan Yu, Wenqian Li, Minghuang QiuXinqing Chen Designed synthesis of single-crystalline silicoaluminophosphate zeolite via interzeolite transformation for n-dodecane hydroisomerization // Microporous and Mesoporous Materials - 2022. -V. 330. January. - P.111568-111572.
89. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним. //Катализ в промышленности. - 2014.- № 5. - С. 82-88.

90. Дюсеналин Б.К., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г. Гидропереработка n-алканов C<sub>6</sub> – C<sub>10</sub> на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Материалы Междун. научно-практ. конф. Кустанай -2011. - С.239-242.
91. Муниров Т. А. Предварительная ароматизация сырья каталитического риформинга с применением цеолитсодержащих катализаторов // дисс. на соис. уч. ст. канд. хим. наук. Уфа. – 2020. – 140 с.
92. Jos'e María Gomez, Ignacio Montes, Eduardo Díez, Araceli Rodríguez. Mesoporous low silica X (MLSX) zeolite: Mesoporosity in loewensteinlimit? // Microporous and Mesoporous Materials. – 2022. -V. 330. – P. 111618-111629
93. Попов А. Г., Федосов Д. А., Иванова И. И. и др. Катализатор олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на основе цеолита ZSM-5 // Нефтехимия. – 2016.-Т. 56.- № 3. -С. 255–261
94. Восмеригов А. А., Восмеригова Л. Н., Барбашин Я Е., Восмеригов А. В. Превращение природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах // материалы Междун. конф.- 2019. – С.751
95. Ерофеев В.И. Конверсия попутных нефтяных газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями состава Mo-P-Co // Успехи современного естествознания. – 2017. –№ 7. – С. 7–11
96. Xu Guohao, Zhang Peng, Cheng Junjun, Xu Lei, Fan Jinlong, Xuedong Zhu, YangFan  
Coating mesoporous ZSM-5 by microporous silicalite-1 shell: Preparation and enhanced catalytic properties in methane co-aromatization with propane // Microporous and Mesoporous Materials. - 2022. - V. 330. – P. 111494-111502
97. Yaripour F., Shariatnia Z., Sahebdehfar S. Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction // Microporous and Mesoporous Materials. –2015. –V. 203. – P. 41-53.
98. Алтынкович. Е. О., Плехова К. С., Потапенко О. В. Способы модифицирования цеолита типа ZSM-5 для изменения активности системы реакций переноса водорода при крекинге низших алифатических спиртов // Нефтехимия. – 2019. -Т. 59 - № 4. С. 378–38
99. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах // дис. на соиск. уч. ст. кхн. Томск. -2016. -135с.
100. Восмеригова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмеригов А.В. Особенности ароматизации пропана на Zr-алюмосиликатных катализаторах структурного типа ZSM-5\* // Кинетика и катализ. — 2016. -№ 4. - С. 62-66.
101. Исмайлова С.Б. Превращение толуола на цеолитных металлосодержащих катализаторах // «Молодой учёный». – 2015. - № 3(83). – С. 55-58.

102. Luzgin M.V., Rogov V.A., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., Stepanov A.G., Parmon V.N. Methane aromatization on Zn-modified zeolite in the presence of a co-reactant higher alkane: // *Catalysis today*. - 2009. -V.144, №3-4. - P.265-272.
103. Zimmerman Paul M., Head-GordonMartin, BellAlexis T. Selection and Validation of Charge and Lennard-Jones Parameters for QM/MM Simulations of Hydrocarbon Interactions with Zeolites//*Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2011. -V. 7. – P. 1695–1703
104. Silvaa L.S, Arakia C.A., Silvio Miguel, ParmegianiMarcuccia.Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 Zeolites with Different Crystal Sizes: Effect on Acidity and Mesoporous Initiation// *Materials Research*.-2019. -V. 22. -P. 1-9.
105. Dapsens, P.Y., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J. Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables // *Chemical Society Reviews*. — 2015. — V. 44, № 20. — P. 7025-7043.
106. Левченко Д. А. Превращения алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах типа MFI//автореф.дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. Москва. – 2016. – 25 с.
107. Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Баулин О.А.Зависимости между кислотными и каталитическими свойствами ионных жидкостей в реакции изомеризации н-гексана//*Нефтегазовое дело*. – 2012.-Т.10 - №2.- С.102-106
108. Bhan A., Delgass W.N. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. - 2008. -V.50, №1. - P.19-151.
109. Renzini M.S., Sedran U., PierellaLiliana B. H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. - 2009. – V. 86. – P. 215–220
110. Bolshakov A., Rim van de Polla, Tanja van Bergen-Brenkman, Wiedemann Sophie C.C. Kosinov N., Hensen Emiel J.M. Hierarchically porous FER zeolite obtained via FAU transformation for fatty acid isomerization//*Applied Catalysis B: Environmental*. -2020 – V.263. -P.118356-118456.
111. Касьянов И.А. Закономерности формирования и каталитического действия микро- и мезопористых материалов на основе цеолита MOR//Автореф. на соиск. уч. ст. к.х.н. Москва. -2016 – 27с.
112. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Y.E., VosmerikovA.V. Kinetic Features of the Process of Conversion of Propane to Aromatic Hydrocarbons//*Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2021.-Т. 14(1). – P. 21-29
113. Tuktin B.T., Shapovalova L.B., Nurgaliyev N.N., Tenizbayeva A.C., Bagasharova B.M. Aromatisation and desulphurisation of liquefied petroleum gas over Zn-containing zeolite catalysts modified by transition metals // *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*. 2020. V. 23. N 2. P. 186—195.

114. Шкуропатов А.В., Князева Е. Е., Пономарева О.А., Иванова И.И. Синтез иерархических цеолитов структуры mww и их каталитические свойства в процессах нефтехимии (обзор)// Нефтехимия. – 2018.Т. 58. - № 5.С. 529–542
115. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор). //Нефтехимия.- 2019. -Т. 59 - № 3.С. 333–349.
116. Зеленская Е.А. Облагораживание низкооктановой бензиновой фракции на органически модифицированных цеолитных катализаторах. //«Нефтегазовая Вертикаль». -2013. – С. 176-177.
117. Бобомурадова С.Ю. Каталитические изменения нефтяных попутных газов и текстурные характеристики катализаторов // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. - 2020. - № 9(75). – С.1-6.
118. Восмерилов А.А., Восмерилова Л.Н., Зайковский В.И., Восмерилов А.В. Ароматизация C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>-алканов на Zn-пентасиле структурного типа MFI//Нефтегазохимия. Серия: Химические технологии и продукты. -2018. - Т.5 - С.28 -31.
119. Yagodovskii V.D., Lobanov N.N., Bratchikova I.G., Galimova N.A., Platonov E.A., Eremina O.V. Dependence of the adsorption and catalytic properties of a copper-platinum catalyst on the structure of metal particles and the composition of the catalyst surface// Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - Т. 85. - №10. - С. 1701-1706.
120. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А. А., Анисимов А.В. Ароматизация низкомолекулярных углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах. //Химическая технология. -Москва. -2020. -№21.-С 498 -505.
121. Velichkina L. M., Vosmerikova L. N. Kanashevich D. A., Vosmerikov A. V., Effect of Silicate Modulus and Modifying with Metals on the Acidic and Catalytic Properties of ZSM-5 Type Zeolite in the Isomerization of n-Octane// Chemistry for Sustainable Development. -2014 - P.237-245
122. Курмаев С. А., Ахметов А. Ф., Белоусова О. Ю. Влияние содержания промотора на каталитические свойства пентасилсодержащих катализаторов в превращении углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>// Башкирский химический журнал. -2008. - Т15. - № 1. – С.40-42.
123. Швец В. Ф., Сапунов В. Н., Козловский Р. А. и др. Ароматизация пропан-бутановой фракции на катализаторе Zn, Cr -HZSM-5: кинетическое моделирование процесса// Нефтехимия. – 2015. – Т. 55 - № 6.- С. 487–494.
124. Хасанова Э. И., Назмиева И. Ф., Зиятдинов А. Ш., и др. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si /Al //Нефтехимия. – 2012. -Т. 52. - № 2 - С. 97–103.
125. Tuktin B.T., Temirova A.M., Saidilda G.T., Omarova A.A. Conversion of propane-propylene fraction into aromatic hydrocarbons on modified zeolite catalysts// News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan Series chemistry and technology- 2020. -V1. -№ 439. - P 64 – 71.



126. Мамедова А.З., Мирзалиева С.Э., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э. Гидроизомеризация н-додекана на бицеолитных катализаторах, модифицированных редкоземельными элементами // *Kimya problemləri*. -2015. - № 4. – С.420 – 424.
127. Trenton Otto, Stacey I. Zones, Enrique Iglesia. Synthetic Strategies for the Encapsulation of Nanoparticles of Ni, Co, and Fe Oxides within Crystalline Microporous Aluminosilicates // *Manuscript. Elsevier*. - 2019. – 63 p.
128. Степанов А.Г., Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Токтарев А.В. Влияние природы частиц цинка на активацию и превращение С3-С4 алканов на цинк- модифицированных цеолитах// *Материалы 9-ой Всерос.цеолитной конф. Грозный*. – 2021. – С.36-38.
129. Салаева З. Ч., Мустафаева Р. М., Мамедова Э. С. Оценка вклада модифицирующих элементов в активность цеолитных катализаторов в процессе алкилирования толуола метанолом// *Журнал прикладной химии*. - 2019. - Т. 92. -Вып. 1. - С.81-86
130. Chen Fengqiu, Hao Jing, Yu Yueyang, Cheng Dang-guo, Zhan Xiaoli. The influence of external acid strength of hierarchical ZSM-5 zeolites on n-heptane catalytic cracking // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2022. – V. 330. – P. 111575-582.
131. Серых А. И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов//диссерт. на соиск. уч. ст. д.х.н. Москва. -2014 – 347с.
132. Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Мустафаева Р.М. Метилирование и этилирование толуола на цеолитах//*Kimya problemləri*.-2015. - №1. – С. 18-29.
133. Субботина И.Р., Казанский Б.В. Два альтернативных механизма ароматизации легких углеводородов на цеолитах Ga/ZSM-5 и Zn/ ZSM-5//*Нефтехимия*. – 2009. – Т.49. -№ 1. - С.14-18
134. Takahashi A., Xia W., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts - 2012 - V.423-424 – P. 162-167.
135. Veronique Van Speybroeck, Karen Hemelsoet, Lennart Joos, Michel Waroquier. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. / *Review Article//Chemical Society Reviews*. -2015. - 158 p.
136. Chlubná-Eliášová, Pavla Opanasenko, Maksym; Wheatley, Paul. ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites / *Review Article //Chemical Society Reviews*. -2015. -57 p.
137. Asaftei, I.V.; Lungu, N.C.; Birsa, M.L.; Sarbu, L.G.; Ignat, M.; Sandu, I.G. Comparative Study Between Zn – Cu- HZSM-5 and Zn-HZSM-5 (Acetate) Catalysts in Conversion of C4 – C4 = Technical Fraction// *Rev. Chimie*.-2016. -V.67. - P.734-740.
138. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А.А., Тенизбаева А.С. Превращение легких алканов в ароматические углеводороды на

модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.// Нефть и газ. - 2019. – №3. –С.62-72

139. Восмеригов А.А., Восмеригова Л.Н., Данилова И.Г., Восмеригов А.В. Получение ароматических углеводородов из C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-алканов на цеолитных катализаторах// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. - № 12. – С. 144-154

140. Afroukhteh-Langaroudi N., Tarighi S., Khonakdar H. A. Каталитический крекинг *n*-гексана и *n*-гептана на цеолите ZSM-5: влияние соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. - № 3. - С. 350–356

141. Рахматуллин А.Р., Ахметов А.Ф., Нурмухаметов Э.Р. Получение автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических компонентов // Нефтегазовое дело. - 2014.- №2. - С. 106-112.

142. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Егорова Л.А.Получение ароматических углеводородов из низших алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитсодержащих катализаторах// Фундаментальные исследования – 2017. - № 10. – С. 433-437

143. Туктин Б.Т., Тенизбаева А.С., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т. Переработка *n*-алканов и бензиновых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах// Известия НАН РК. -Серия Химии и технологии.- Алматы. -2021.- Т.449 -№5-6. -С.75-83

### Опубликованные работы диссертанта

1. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А.А., Тенизбаева А.С. Превращение легких алканов в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах. // Нефть и газ. - 2019. – №3. –С.62-72
2. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А.А., Тенизбаева А.С. Тезисы доклада на тему «Превращение газообразных углеводородов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах»//Химические технологии функциональных материалов.- Новосибирск. -2019. -С.334-337
3. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т., Омарова А. А. Превращение пропан-пропиленовой фракции в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитных катализаторах. //Известия НАН РК. -Серия Химии и технологии.-Алматы. -2020. -№1. -С.64-71
4. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А. А., Анисимов А.В. Ароматизация низкомолекулярных углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах. //Химическая технология.-Москва.-2020. -№21.-С 498.
5. Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А. А., Сайдилда Г.Т. Тезисы доклада на тему «Ароматизация пропан-пропиленовой фракции на модифицированных цеолитных катализаторах»//Фараби элемы.-Алматы.-2020.- С 18.
6. В. Т. Tuktin, А. М. Temirova , А. А. Omarova , Zh. К. Myltykbaeva , А. V. Anisimov// Aromtization of Low-Molecular-Weight Hidrocarbons on Modified Zeolite Catalists //Theoretical Foundation of Chemical Engineering-V.55-N.5-P.1016-10217.
7. Туктин Б.Т., Тенизбаева А.С., Темирова А.М., Сайдилда Г.Т. Переработка n-алканов и бензиновых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах// Известия НАН РК. -Серия Химии и технологии.-Алматы. -2021.- Т.449 -№5-6. -С.75-83
8. ТуктинБ.Т., ТемироваА.М., ОмароваА.А., Processing of propane-butane fraction on ceolite containing catalists.// MatecWebofConferences - 2021. – №340. – P.62-72
9. Темирова А.М., Физико-химические особенности ароматизации низших алканов С3-С4 на высококремнеземных цеолитных катализаторах, модифицированных добавками ZnLa и P // Нефть и газ. - 2022. – №6. –С.142-152

### Оценка неопределенности эксперимента

Рассчитываем стандартную неопределенность по типу А:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (1)$$

$$U_A = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

где  $X_i$  — 1. Выход жидкой фазы

1) 12,2;

2) 11,5;

3) 12,1;

$n$  — количество измерений;

$$\bar{X} = \frac{12,2+11,5+12,1}{3} = 11,93;$$

$$U_A = \sqrt{\frac{(12,2-11,93)^2+(11,5-11,93)^2+(12,1-11,93)^2}{6}} = 0,22$$

Далее выход АрУ рассчитывается аналогично

КТГ-1										
Топыга, °С	400	$U_A$	450	$U_A$	500	$U_A$	550	$U_A$	600	$U_A$
Конверсия, %	73,7		82,7		86,3		92,3		90,6	
Выход жидкой фазы, % мас	12,2	±0,22	10,4	±0,09	10,4	±0,12	8,37	±0,08	12,9	±0,12
Селект. АрУ %	16,5		12,6		12		9,1		14,2	
Состав жидкой фазы, % масс										
Бензол	10,3	±0,17	15,6	±0,19	19,5	±0,20	22,3	±0,23	30	±0,61
Толуол	30,9	±0,95	35,6	±0,26	36	±0,35	32,9	±0,85	36,5	±0,54
Этилбензол	15,3	±0,81	14,5	±0,10	12,9	±0,12	12,3	±0,21	9,6	±0,42
Ксилолы	3,8	±0,53	4	±0,06	4,1	±0,15	4,1	±0,15	2,9	±0,09

C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> углеводор.	16,6	±0,35	8,1	±0,23	2,3	±0,10	1,7	±0,28	4,7	±0,07
C <sub>8+</sub>	23,1	±0,55	22,2	±0,46	25,2	±0,23	26,7	±0,81	16,3	±0,73

КТГ-2

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	U <sub>A</sub>	450	U <sub>A</sub>	500	U <sub>A</sub>	550	U <sub>A</sub>	600	U <sub>A</sub>
Конверсия, %	99,9		60,2		81,3		92,6		98,4	
Выход жидкой фазы, % мас	16,91	±0,62	22,3	±0,81	28,4	±0,86	31,4	±0,91,23	24,1	±0,09
Селект. АрУ %	20,2		37		34,9		33,9		24,5	

Состав жидкой фазы, % масс

Бензол	27,7	±0,35	16	±0,29	35,8	±0,24	41,3	±0,48	49,2	±1,10
Толуол	35,8	±1,15	44,5	±0,27	34,7	±0,52	52	±0,61	47,2	±0,55
Этилбензол	7,9	±0,32	13,9	±0,12	9,3	±0,06	5,1	±0,21	2,7	±0,56
Ксилолы	2,5	±0,32	3,8	±0,03	2,7	±0,12	1,6	±0,19	0,9	±0,22
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> углеводор.	22,3	±3,31	20,1	±0,15	17	±0,44	0	±0,03	0	±0,00
C <sub>8+</sub>	3,8	±4,87	1,7	±0,28	0,5	±0,20	0	±0,00	0	±0,00

КТГ-3

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	U <sub>A</sub>	450	U <sub>A</sub>	500	U <sub>A</sub>	550	U <sub>A</sub>	600	U <sub>A</sub>
Конверсия, %	30,2		43,3		66,9		70,6		97,4	
Выход жидкой фазы, % мас	17,8	±0,40	22	±0,12	23,6	±0,78	30,8	±0,67	28,1	±9,37
Селект. АрУ %	58,9		50,8		35,2		32,3		28,8	

Состав жидкой фазы, % масс

Бензол	5,2	±0,09	15,8	±0,32	28,8	±0,39	22,9	±0,62	23,9	±0,50
Толуол	38,8	±0,27	39,6	±0,29	33,7	±0,57	35,5	±0,46	33	±0,58
Этилбензол	20,9	±0,12	18,6	±0,15	15,3	±0,43	10,4	±0,26	10	±0,54
Ксилолы	5,7	±0,12	4,3	±0,12	3,6	±0,25	2,2	±0,38	1,5	±0,13
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> углеводор.	16,6	±0,36	10,3	±0,15	7,2	±0,06	12,8	±0,09	13,3	±0,15

C <sub>8+</sub>	12,8	±0,09	11,4	±0,51	11,4	±0,84	16,2	±0,67	18,3	±1,58
КТГ-4										
Т <sub>опыта</sub> , °С	400	U <sub>A</sub>	450	U <sub>A</sub>	500	U <sub>A</sub>	550	U <sub>A</sub>	600	U <sub>A</sub>
Конверсия, %	16,8		23,6		32,2		80		81,4	
Выход жидкой фазы, % мас	13,3	±0,32	20,5	±0,58	26,2	±0,44	43,6	±0,52	52,6	±1,33
Селект. АрУ %	79,2		80,3		81,4		62,1		64,6	
Состав жидкой фазы, % масс										
Бензол	1,1	±0,07	6,2	±0,12	9,8	±0,30	20,4	±0,55	17,6	±0,43
Толуол	30	±0,50	40,1	±0,49	42,5	±0,38	36,8	±0,35	41,7	±0,48
Этилбензол	41,6	±1,00	23,9	±0,35	26,6	±0,31	22,4	±0,74	17,7	±0,36
Ксилолы	9,3	±0,15	6	±0,18	5,4	±0,24	3,2	±0,32	5,7	±0,25
C <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	11,9	±0,22	12	±0,32	10	±0,45	11	±0,37	10	±0,72
C <sub>8+</sub>	6,1	±0,75	11,8	±0,67	5,7	±0,15	6,2	±1,01	7,3	±1,45
КТГ-5										
Т <sub>опыта</sub> , °С	400	U <sub>A</sub>	450	U <sub>A</sub>	500	U <sub>A</sub>	550	U <sub>A</sub>	600	U <sub>A</sub>
Конверсия, %	72,1		76,8		91		94,9		94,1	
Выход жидкой фазы, % мас	15,2	±0,41	15,8	±0,53	14,6	±0,32	14,9	±0,27	16,3	±0,34
Селект. АрУ %	79,2		80,3		81,4		62,1		64,6	
Состав жидкой фазы, % масс										
Бензол	9,5	±0,12	13,6	±0,64	19,9	±0,21	23,7	±0,35	25,3	±0,92
Толуол	41,2	±0,68	42,2	±0,82	44,1	±0,49	46,7	±0,32	47,9	±0,57
Этилбензол	23,7	±0,64	20,7	±0,62	13,5	±0,33	14,2	±0,50	15,2	±0,44
Ксилолы	5,8	±0,09	5	±0,23	3,5	±0,23	2,3	±0,21	1,8	±0,15
C <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	3,5	±0,23	2,7	±0,41	0,9	±0,13	2,5	±0,45	2,3	±0,09
C <sub>8+</sub>	16,3	±0,95	15,8	±0,28	18,1	±0,98	10,6	±0,64	7,5	±1,05
КТГ-6										

Т <sub>опыта</sub> , °С	400	U <sub>A</sub>	450	U <sub>A</sub>	500	U <sub>A</sub>	550	U <sub>A</sub>	600	
Конверсия, %	99,5		99,5		87,1		98,9			
Выход жидкой фазы, % мас	1,8	±0,10	1,14	±0,13	18,64	±1,00	14,06	±0,45		
Селект. АрУ %	1,8		1,1		21,4		14,2			
Состав жидкой фазы, % масс										
Бензол	35,1	±1,04	37,4	1,13	28	0,84	32,6	0,62		
Толуол	28,2	±1,07	37,7	±1,07	44,1	±0,89	43,5	±0,79		
Этилбензол	8,2	±1,20	12,2	±1,34	14,8	±0,47	9,7	±0,28		
Ксилолы	1,3	±0,54	1,5	±0,18	3,2	±0,38	2,3	±0,15		
С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub> углеводор.	0	±0,10	0,2	±0,18	0,2	±0,09	1,1	±0,40		
С <sub>8</sub> +	27,2	±1,49	11	±1,67	9,7	±0,75	10,8	±1,12		

Физические методы исследования образцов катализаторов проводились в Московском государственном университете им. М. Ломоносова. Ниже приведены паспортные данные по погрешности результатов:

Метод исследования	Марка оборудования	U <sub>A</sub>	примечание
Ик-спектроскопия (Фурье)	Nicolet IR200	Пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел, см <sup>-1</sup> – ±0,01	в диапазоне 500-4000 см <sup>-1</sup> . Предварительно образцы перетирались в однородный порошок.
Адсорбции– десорбции азота	Gemini VII 2390 (V1.02 t)	±2,0 %;	
ПЭМ	JEOL JEM 2100 UHR	± 0,1 нм	
СЭМ	FEI QuantaInspect	не более 1%.	
Хроматографические анализы газа	Хроматэк-Кристалл	Относительное отклонение действительной скорости изменения температуры от заданной до 35°C ±0,5 %, более 35°C ±2,5 %.	
Хроматографические анализы жидкой фазы	Agilent	Отклонение содержания состава компонента - не более 0,20 %. Точность потока ±1 %;	