

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии нефти Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи



Восмери́кова Людмила Николаевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АРОМАТИЗАЦИИ АЛКАНОВ  $C_2-C_4$  С УЧАСТИЕМ  
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант:  
д-р хим. наук, профессор  
А.В. Восмери́ков

Томск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	14
1.1 Получение, состав и строение высококремнеземных цеолитов типа пентасила.....	14
1.2 Методы модифицирования высококремнеземных цеолитов .....	22
1.2.1 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом ионного обмена.....	23
1.2.2 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом твердофазного ионного обмена.....	26
1.2.3 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом пропитки.....	29
1.2.4 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом изоморфного замещения.....	30
1.3 Основные закономерности превращения индивидуальных углеводородов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> на цеолитных катализаторах.....	36
1.3.1 Активные центры немодифицированных пентасилов.....	36
1.3.2 Активные центры металлсодержащих пентасилов.....	42
1.3.2.1 Химическое состояние соединений Zn.....	43
1.3.2.2 Химическое состояние соединений Ga.....	46
1.3.2.3 Химическое состояние соединений различных металлов.....	47
1.3.3 Механизм превращения алканов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> на немодифицированных цеолитах.....	48
1.3.4 Механизм превращения алканов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> на металлсодержащих цеолитах.....	51
1.3.4.1 Активные центры и механизм превращения алканов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> на цинксодержащих цеолитах .....	52
1.3.4.2 Активные центры и механизм превращения алканов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> на галлийсодержащих цеолитах .....	55
1.3.4.3 Отличительные особенности превращения алканов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> на цеолитных катализаторах, содержащих цинк и галлий .....	60
1.4 Дезактивация цеолитных катализаторов в процессе превращения алканов C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> ....	61
1.5 Постановка задачи исследования.....	70
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	73
2.1 Методология и методы исследования.....	73
2.1 Методика приготовления цеолитных катализаторов.....	74
2.2.1 Методика приготовления цеолита структурного типа ZSM-5.....	74
2.2.2 Методика приготовления цеолита структурного типа ZSM-8.....	75

2.2.3 Методика приготовления цеолита структурного типа ZSM-11.....	75
2.2.4 Методика получения H-формы цеолитов.....	76
2.2.5 Приготовление металлосодержащих цеолитных катализаторов.....	76
2.2.6 Характеристика промышленных катализаторов переработки газообразных углеводородов в ароматические соединения.....	77
2.3 Методы исследования физико-химических свойств высококремнеземных цеолитов.....	78
2.4 Исследование каталитических свойств высококремнеземных цеолитов.....	87
ГЛАВА III. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	92
3.1 Превращение этана на немодифицированном цеолите и Zn-содержащих цеолитных катализаторах .....	92
3.1.1 Влияние способа введения и концентрации цинка в цеолите на состав и выход образующихся на нем продуктов .....	92
3.1.2 Исследование дезактивации Zn-содержащего цеолита в процессе ароматизации этана.....	99
3.1.3 Влияние структурного типа цеолита на каталитическую активность Zn-пентасила.....	108
3.1.4 Влияние природы структурообразующей добавки на физико-химические и каталитические свойства Zn-содержащих цеолитных катализаторов.....	115
3.2 Превращение этана в ароматические углеводороды на моно- и биметаллических цеолитных катализаторах .....	121
3.2.1 Превращение этана в ароматические углеводороды на кристаллических галлоалюмосиликатах .....	121
3.2.2 Кислотные и каталитические свойства галлоалюмосиликата, модифицированного платиной и палладием.....	126
3.3 Заключение к Главе III .....	135
ГЛАВА IV. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА НА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	137
4.1 Ароматизация пропана на кристаллических алюмосиликатных катализаторах.....	137
4.1.1 Влияние модифицирования цеолитов на состав и выход образующихся на них продуктов превращения пропана.....	137
4.1.2 Особенности ароматизации пропана на Ga-содержащих цеолитах, полученных различными способами.....	143
4.1.3 Дезактивация Ga-содержащих цеолитных катализаторов в процессе	

превращения пропана в ароматические углеводороды.....	151
4.1.4 Кинетические закономерности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды.....	158
4.2 Закономерности ароматизация пропана на элементоалюмосиликатах типа ZSM-5..	165
4.2.1 Активные центры In-алюмосиликатов и их функциональная роль в превращении пропана.....	165
4.2.2 Активных центры Zr-алюмосиликатов и их функциональная роль в превращении пропана.....	170
4.2.3 Активные центры Zn-алюмосиликатов и их функциональная роль в превращении пропана.....	177
4.2.4 Особенности ароматизации пропана на Zn-алюмосиликатах, отличающихся природой структурообразователя.....	185
4.3 Заключение к Главе IV.....	205
ГЛАВА V. ПРЕВРАЩЕНИЕ C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> -АЛКАНОВ НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	208
5.1 Ароматизация н-бутана на модифицированных цеолитных катализаторах.....	208
5.2 Изучение закономерностей превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими добавками.....	213
5.3 Сравнительная характеристика активности цеолитсодержащих катализаторов, полученных в лабораторных и промышленных условиях.....	226
5.4 Заключение к Главе V.....	230
ВЫВОДЫ.....	232
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	236
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	238

## ВВЕДЕНИЕ

Путь модернизации и перехода к устойчивому развитию России связан не только с внедрением прорывных инновационных технологий, но и с более рациональным и эффективным использованием имеющихся ресурсов, в том числе углеводородных. Одним из таких ресурсов является попутный нефтяной газ (ПНГ), извлекаемый в процессе добычи нефти. Россия занимает первое место в мире по добыче, запасам и ресурсам газа и обеспечивает свыше 21 % его мирового производства. По итогам 2021 года объем добычи газа в России составил 762,3 млрд м<sup>3</sup>. Из общего количества природный газ составляет примерно 87 %, попутный нефтяной газ – 13 %. Как известно, ПНГ представляет собой смесь углеводородов, которые растворены в нефти. Он содержится в нефтяных пластах и высвобождается на поверхность при добыче нефти. ПНГ отличается от природного газа тем, что помимо метана состоит из бутана, пропана, этана и других более тяжелых углеводородов. Кроме того, в нем можно обнаружить и неуглеводородные составляющие, такие как гелий, аргон, сероводород, азот, углекислый газ.

Вопросы использования и утилизации ПНГ актуальны для всех нефтедобывающих стран, но в России эта проблема стоит более серьезно, ведь по данным Всемирного Банка наше государство фигурирует в числе лидеров списка стран с самыми высокими показателями сжигания ПНГ на факелах. Сжигание попутного газа в факелах нефтяных скважин не только наносит непоправимый вред окружающей среде, нарушает экологическую обстановку в районах месторождения и во всем мире, но и приводит к значительным экономическим потерям в размере сотен миллиардов рублей в год. Сжигание ПНГ приводит к ущербу окружающей среды, способствует парниковому эффекту, наносит вред здоровью населения, а также экономике страны - ценное химическое сырье и энергетический ресурс просто выбрасывается на ветер. По подсчетам Министерства природных ресурсов объем выбросов только сажи при сжигании попутного нефтяного газа оценивается приблизительно в 0,5 млн. тонн ежегодно [1]. По данным Министерства Природных Ресурсов РФ, из 55 млрд. м<sup>3</sup> ежегодно добываемого в России ПНГ лишь 26 % (14 млрд. м<sup>3</sup>) направляется на переработку, 47 % (26 млрд. м<sup>3</sup>) идет на нужды промыслов, либо списывается на технологические потери и 27 % (15 млрд. м<sup>3</sup>) сжигается в факелах [2]. Постановлением Правительства Российской Федерации от 8 января 2009 г. № 7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» установлен целевой показатель сжигания газа на факелах в объеме не более 5 % добываемого попутного нефтяного газа [3]. Таким образом, необходимо разработать подходы для решения проблемы рационального использования ресурсов попутного газа и исключения загрязнения окружающей среды продуктами его сжигания, в частности, за счет реализации инновационных технологий.

На этом фоне широкое внимание исследователей привлекают новые технологические пути получения ароматических углеводородов из легких алканов состава  $C_2-C_6$  [4-10]. Каталитическая конверсия легких алканов в ароматические углеводороды, по сути, является исследовательским направлением, интересующим ученых в течение последнего периода [11-12]. Однако, в процессе разработки современных катализаторов прежде всего возникают три основные проблемы: поиск высокоэффективных каталитически активных композиций, формирование их в определенную структуру и обеспечение максимальной эффективности, стабильности и продолжительности работы катализаторов. Поэтому перед исследователями стоят задачи правильного подбора катализаторов, опираясь на научные основы предвидения их каталитического действия, выбор способа и вспомогательных стадий приготовления с тем, чтобы обеспечить нужную структуру и текстуру, а также задачи регенерации и стабильности катализаторов. Среди новых каталитических систем, с применением которых связаны многие достижения нефтепереработки и основного органического синтеза особое место принадлежит синтетическим кристаллическим алюмосиликатам – цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств, таких как уникальная кристаллическая структура, переменный химический состав, высокая термостабильность и кислотность поверхности [13-14]. Было получено много результатов в исследованиях эффективности ароматизации легких алканов на различных цеолитных катализаторах, в основном, таких как HZSM-5, HZSM-8, MCM-22 и цеолит L-типа [15-19]. Однако наиболее эффективным катализатором процесса ароматизации является цеолит HZSM-5. Но, к сожалению, сильная брэнстедовская кислотность этих катализаторов способствует протеканию побочных реакций протолитического крекинга и переноса гидрида, что серьезно ограничивает максимальную селективность в отношении образования ароматических углеводородов. Ряд исследований показал, что одним из возможных решений этой проблемы является приготовление катализаторов HZSM-5, содержащих металл, поскольку частицы металлов могут подавлять побочные реакции процесса ароматизации. По сравнению с катализаторами HZSM-5 металлсодержащие цеолитные катализаторы повышают селективность образования ароматических соединений. Внедрение в структуру цеолитов в ходе их приготовления гетероэлементов, влияющих на распределение электронной плотности в поверхностных слоях, превращает цеолиты в бифункциональные катализаторы за счет наличия в них как сильных брэнстедовских кислотных центров, так и металлсодержащих льюисовских кислотных центров.

**Степень разработанности темы.** Традиционные технологии переработки природных углеводородных газов базируются на процессах их разделения, однако получаемые при этом товарные продукты (например, пропан, бутан или их смеси), не находят широкого применения в районах нефтедобычи, в связи с чем возникают достаточно серьезные проблемы с их сбытом,

а получаемая на газофракционирующих установках жидкая фракция не является кондиционным продуктом и нуждается в дальнейшей переработке. Кроме этого, практически все известные на сегодняшний день разработки по превращению газообразных углеводородов в высшие соединения имеют ограничения по составу сырья, несовершенные технические решения, и предъявляют высокие требования к катализатору, что ведет к его удорожанию. Дальнейшее совершенствование существующих технологических процессов, повышения их эффективности и создание новых технологий невозможно без разработки и внедрения в практику катализаторов, обладающих более высокой активностью и селективностью, что определяет актуальность и цель проведения исследований в этом направлении.

На сегодняшний день в мире анонсировано несколько коммерческих процессов ароматизации с применением цеолитных катализаторов: M2-форминг, ЦИКЛАР и БИЦИКЛАР, Альфа-процесс, процессы Аркон, Агомах и ароформинг. Активные исследования по изучению процесса превращения низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах проводились или ведутся в ИК СО РАН (Ионе К.Г., Ечевский Г.В., Степанов В.Г. Матус Е.В. и др.), ИОХ РАН (Миначев Х.М., Лapidус А.Л., Брагин О.В., Дергачев А.А., Усачев Н.Я. и др.), ИНК УФИЦ РАН (Ахметов А.Ф., Кутепов Б.И., Белоусова О.Ю., Григорьева Н.Г. и др.), Центр новых химических технологий «ФИЦ ИК СО РАН» (Белый А.С., Доронин В.П., Лавренов А.В.), ИНХС РАН (Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Колесниченко Н.В. и др.) и ИХХТ СО РАН (Аншиц А.Г., Верещагин С.Н., Кирилец В.М.) и в некоторых ВУЗах (Московский государственный университет (Романовский Б.В., Иванова И.И., Князева Е.Е. и др.), Российский государственный университет нефти и газа (Моисеев И.И., Дедов А.Г., Локтев А.С.), Саратовский государственный университет (Кузьмина Р.И., Пилипенко А.Ю., Фролов М.П.), Томский политехнический университет (Ерофеев В.И., Пестряков А.Н.), а за рубежом во многих странах – Китай, США, Индия, Германия, Япония, Мексика, Венесуэла, Аргентина, Белоруссия, Казахстан и др. Полученные в наших предыдущих работах данные по превращению компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды на катализаторах различного состава и при различных условиях, позволили оценить перспективность использования бифункциональных цеолитных катализаторов, обладающих дегидрирующей и кислотной функциями, обеспечивающими превращение термодинамически устойчивых молекул низших алканов в ароматические соединения. Однако, несмотря на повышенный и вполне объяснимый интерес исследователей различных стран к реакции ароматизации легких алканов на бифункциональных цеолитных катализаторах, окончательных ответов на многие важные вопросы в настоящее время не получено. Так до настоящего времени не существует единого мнения о природе каталитически активных центров и их роли в активации исходных молекул алканов, неясна роль металлсодержащих центров на

различных стадиях и в ходе протекания процесса ароматизации даже для наиболее широко используемых цеолитных систем, не ясна картина образования углеродных отложений, подробно не изучена кинетика процесса и т.д.

В связи с этим, комплексное решение вопросов синтеза активных и селективных в катализе систем в соответствии с представлениями о строении активных центров катализатора, достижения оптимального распределения нанесенного компонента в структуре цеолитного носителя, оптимизации химического состава цеолитного носителя и его пористой структуры позволит получить новые фундаментальные данные о закономерностях и особенностях превращения молекул алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды, включая сведения о влиянии частиц вводимых металлов на свойства цеолитного катализатора и эффективность всего процесса в целом.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационного исследования является установление закономерностей превращения низших алканов в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах в зависимости от состава и способа их приготовления, природы и локализации активных центров, а также выявление особенностей их дезактивации в ходе протекания процесса.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. исследование закономерностей превращения алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды в зависимости от углеводородного состава исходного сырья, компонентного состава и способа получения катализатора, а также условий проведения процесса;

2. изучение природы и распределения активных центров в металлсодержащих цеолитных катализаторах, а также форм их стабилизации в ходе протекания процесса превращения алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды;

3. исследование элементного состава, дисперсности, морфологии и структуры образованных частиц элементоалюмосиликатов, а также электронного состояния модифицирующих добавок в цеолитах;

4. установление кинетических особенностей превращения низших алканов в ароматические углеводороды на металлсодержащем цеолитном катализаторе;

5. изучение кинетики процесса дезактивации металлсодержащих цеолитных катализаторов при превращении алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды, определение природы, концентрации и распределения образующихся на них коксовых отложений.

**Научная новизна работы.** Получены новые данные о влиянии природы, концентрации и способа введения модифицирующих добавок на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе ароматизации алканов  $C_2-C_4$ . Установлено, что



наиболее эффективными катализаторами данного процесса являются цеолиты, модифицированные галлием, платиной, цинком и цирконием.

Впервые установлены закономерности изменения активности и селективности Zn-содержащего цеолитного катализатора в результате дезактивации его активных центров в процессе ароматизации этана. Показано, что при протекании процесса происходит блокировка кислотных центров цеолита коксовыми отложениями различной структуры, приводящая к снижению его активности. Установлено образование углеродных отложений с высоко разупорядоченной графитоподобной структурой и в форме нитевидных структур, в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев.

Показана высокая каталитическая активность галлоалюмосиликатов в процессе ароматизации этана. Установлено, что дополнительное введение платины в галлоалюмосиликат приводит к ускорению ключевой стадии процесса превращения этана – дегидрирование этана, за счёт отрыва гидрид-иона от его молекулы с образованием этилена с участием Pt-Ga кластеров. Установлено, что наиболее высокой активностью и селективностью в образовании ароматических углеводородов из этана обладает галлоалюмосиликат с добавкой 0,3 % Pt, что связано с увеличением концентрации Pt в самой дисперсной форме и оптимизацией состава и соотношения активных центров различной природы. Впервые показано, что добавка палладия к галлоалюмосиликату приводит к менее значительному повышению его ароматизирующей активности в процессе превращения этана, чем в случае введения платины, что связано с более низкой дисперсностью и с преимущественной локализацией палладия на внешней поверхности кристаллов цеолита.

Впервые изучены кинетические закономерности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе. На основе экспериментально полученных кинетических зависимостей предложена кинетическая модель ароматизации пропана, позволяющая сформировать различные варианты протекания химических реакций и рассчитать наиболее вероятный маршрут превращения пропана.

Впервые установлены отличительные особенности формирования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации пропана в зависимости от способа получения катализатора. Показано, что после обработки катализаторов пропаном весь галлий переходит в катионно-дисперсное состояние. Обнаружено, что на Ga-содержащих цеолитах присутствуют нитевидные отложения углерода графитоподобной структуры с включениями железа (толщина волокон ~20 нм), а также небольшие отложения углерода на поверхности кристаллов цеолитов с толщиной слоя ~1 нм.

Впервые установлено существенное влияние природы структурообразующей добавки, используемой для получения Zn-содержащего цеолита, на распределение цинка в

алюмосиликатном кристаллическом каркасе и кислотные свойства каталитической системы, что, в конечном итоге, сказывается на её активности и стабильности в ароматизации этана и пропана. Показано, что наибольшая активность и стабильность Zn-содержащего цеолитного катализатора достигается в случае использования при синтезе цеолита в качестве темплата гексаметилендиамина.

С применением комплекса современных физико-химических методов исследования впервые получены новые сведения о природе активных центров элементоалюмосиликатов (Э-АС), содержащих катионы цинка, галлия, циркония и индия, о механизме формирования таких центров и их роли в активации пропана. Показано, что добавление соединений Zn, Zr и In в реакционную смесь приводит в процессе гидротермального синтеза цеолита к образованию частиц элементоалюмосиликатов с различиями по морфологии и элементному составу. Исследованиями электронного состояния активных центров Э-АС впервые показано, что катионы  $Zn^{2+}$  и  $In^{3+}$  связаны с ионами кислорода в каналах цеолита с энергиями связи, характерными для их оксидов, цирконий присутствует в состоянии  $Zr^{4+}$  с окружением в первой координационной сфере катионами  $Si^{4+}$  и ионами  $O^{2-}$ . Установлено, что при введении в цеолит указанных промотирующих добавок получают катализаторы, проявляющие более высокую активность в процессе ароматизации пропана по сравнению с алюмосиликатными аналогами, а наиболее активными и селективными катализаторами являются системы с добавкой цинка и галлия.

Выявлены закономерности превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды в зависимости от состава катализатора и от соотношения углеводородных компонентов в исходной газообразной смеси. Впервые установлено, что наибольшей каталитической активностью и селективностью в процессе превращения природного газа в ароматические углеводороды обладает Zn-содержащий цеолит, а в процессе ароматизации низших алканов  $C_3-C_4$  – Ga-алюмосиликат. Обнаруженные отличия в поведении катализаторов обусловлены различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу.

**Теоретическая и практическая значимость.** С использованием комплексного подхода получены новые данные о формировании и распределении активных центров цеолита в зависимости от природы структурообразующей добавки и его силикатного модуля, природы, концентрации и способа введения модифицирующей добавки, а также скорости их дезактивации в процессе ароматизации алканов  $C_2-C_4$ . Разработаны эффективные бифункциональные катализаторы, обладающие дегидрирующей и кислотной функциями, обеспечивающие превращение термодинамически устойчивых молекул низших алканов в ароматические соединения. Определены оптимальные условия проведения процесса

ароматизации газообразных углеводородов и их смесей различного состава. Разработан способ гидротермального синтеза элементоалюмосиликатов цеолитной структуры ZSM-5 (MFI) со встроенными в кристаллическую решетку такими элементами, как Zn, In, Ga и Zr. Выявленные закономерности изменения каталитических свойств катализаторов от состава и способа их приготовления, природы и локализации активных центров, особенностей дезактивации металлосодержащих пентасилов в ходе протекания процесса, а также определение оптимальных условий проведения процесса ароматизации газообразных углеводородов вносят вклад в создание научной основы для усовершенствования технологии их химической переработки, что позволит решить важную проблему нефте- и газохимии, направленную на рациональное использование попутного нефтяного газа и, как следствие, расширение сырьевых возможностей нефтехимического сектора.

Полученные результаты диссертационной работы могут быть использованы для разработки исходных данных при проектировании демонстрационной, опытно-промышленной и промышленной установок переработки попутного нефтяного газа или его компонентов.

**Методология и методы исследования.** Научная методология исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу научной и технической информации в области предварительного выбора состава каталитических систем, приемах управления их каталитической активностью и селективностью, выявлении основных причин дезактивации катализаторов, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов, использовании комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования свойств катализаторов, проведении каталитических испытаний на лабораторной установке (стенде), оснащенной современным электронным и аналитическим оборудованием для управления процессом и непрерывного анализа состава образующихся продуктов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности и особенности процесса ароматизации алканов  $C_2-C_4$  на металлосодержащих пентасилах.

2. Влияние способа модифицирования и природы вводимого элемента на формирование и распределение активных центров в цеолитном катализаторе, а также на их участие в реакции дегидроароматизации алканов  $C_2-C_4$ .

3. Взаимосвязь между электронным состоянием и координационным окружением гетероэлементов в цеолитной решетке, кислотными и каталитическими свойствами элементоалюмосиликатов структурного типа цеолита ZSM-5 (MFI) в процессе конверсии алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды.

4. Кинетические закономерности процесса превращения алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе.

5. Закономерности дезактивации металлсодержащих пентасилов в ходе протекания процесса ароматизации алканов  $C_2-C_4$ , структура и локализация коксовых отложений.

**Личный вклад автора.** Вклад автора состоит в выборе и обосновании научной тематики исследований, подборе и анализе литературных данных, разработке методов исследования и их реализации, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов. Основной объем экспериментальной работы выполнен при его непосредственном участии или руководстве и является результатом обобщения исследований, выполненных в период с 2007 по 2022 гг. в лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

Работа выполнялась в рамках фундаментальных исследований Института химии нефти СО РАН (2007-2022 гг.): ГР № 01201051146 (2010-2012 гг.), Проект № V.46.2.3 (2013-2016 гг.), Проект № V.46.2.1 (2017-2019 гг.), Проект FWRN-2021-0004 (2021-2022 гг.). Под научным руководством соискателя выполнен проект РФФИ (№ 19-33-90052, «аспиранты»). Соискатель являлся ответственным исполнителем по договорам с Публичным акционерным обществом «Новосибирский завод химконцентратов» (ПАО «НЗХК») № 78438 от 01.09.2011 г., № 42/16 от 26.10.2016 г. и № 21/4747-Д (20/17) от 17.05.2017 г.

При выполнении исследований автор опирался на помощь сотрудников лаборатории каталитической переработки легких углеводородов и физико-химических методов исследования ИХН СО РАН, студентов и аспирантов, обучавшихся и выполнявших научную работу под руководством автора. Часть исследований проведена совместно с сотрудниками Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН». В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в кандидатской диссертации и дипломных работах, выполненных под руководством диссертанта.

**Апробация работы.** Основные результаты исследований доложены и обсуждены на: 5-ой, 6-ой, 7-ой Всероссийских цеолитных конференциях «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Звенигород, 2008 г., 2011 г., 2015 г.); XX, XXI Intern. Conference on Chemical Reactors «CHENREACTOR» (Luxemburg-2012 г., Netherlands-2014 г.); VIII, IX, X и XI Международных конференциях «Химия нефти и газа» (Томск, 2012 г., 2015 г., 2018 г., 2020 г.); I, II, III Российских конгрессах по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва-2011 г., Самара-2014 г., Нижний Новгород-2017 г.); International Conference «Nanostructured Catalysts and Catalytic Processes for the Innovative Energetics and Sustainable Development» (Novosibirsk, 2011г.); Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011 г.); IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (St. Petersburg, 2012 г.); IV и

V Всероссийских конференциях по химической технологии (Москва-2012 г., Волгоград-2016 г.); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2012 г.); Международных научных конференциях «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2012 г., 2015 г.); II Российско-Азербайджанском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Санкт-Петербург, 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013» (Уфа, 2013 г.); 17<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conference «Zeolites and Ordered Porous Materials: Bridging the Gap between Nanoscience and Technology» (Moscow, 2013 г.); VI, VII, VIII Всероссийских научно-практических конференциях «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2013 г., 2016 г., 2019 г.); XII European Congress on Catalysis (Kazan, 2015 г.); IV Scientific Conference BORESKOV READINGS (Novosibirsk, 2017 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург- 2019 г.); IV Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021 г.).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 80 работ, в том числе 27 статей в изданиях, включенных в список ВАК, из них 17 статей, входящих в базу научного цитирования Web of Science и/или Scopus, материалы и тезисы 51 доклада на международных и российских конференциях и 2 патента РФ.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, температурно-программированная десорбция аммиака, дифференциально-термический анализ и др.) на сертифицированном оборудовании. Достоверность результатов каталитических исследований обеспечена проведением испытаний образцов на лабораторной установке, оснащенной современным аналитическим оборудованием, воспроизводимостью и согласованностью полученных экспериментальных данных.

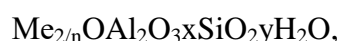
**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 496 наименований. Работа изложена на 277 страницах, содержит 114 рисунков и 60 таблиц.

## ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Более 90 % всех процессов в современной химии осуществляются при участии катализаторов. Нефтяная промышленность является самым крупным потребителем катализаторов на основе цеолитов, где цеолиты как компоненты катализаторов применяются более чем в половине современных процессов нефтегазохимии. Основными преимуществами цеолитсодержащих катализаторов являются экологичность, химическая инертность, высокая химическая и термическая стабильность, широкая вариабельность структур, форм-селективность, возможность изменения свойств путем модифицирования, длительность работы, технологичность использования, а также регенерируемость, т. е. восстановление активности путем отжига кокса. В нефтеперерабатывающей промышленности цеолиты используют в процессах каталитического крекинга (процесс FCC, цеолиты FAU и MFI) и гидрокрекинга (цеолиты FAU), гидроизомеризации C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> парафинов (MOR), гидродеароматизации (FAU, MFI), депарафинизации и изодепарафинизации топлив и масел (MFI, TON, AEL) [26-27]. Кроме того, пентасилы обладают уникальной способностью превращать низшие парафины и олефины в высокомолекулярные продукты [4-5, 7-10, 28], что позволяет получать из доступного сырья ценные химические соединения - полимерные материалы, ароматические углеводороды, изоалканы, а также различные полупродукты тонкого органического синтеза. Проблема квалифицированного использования низкомолекулярных углеводородов весьма актуальна в связи со все возрастающим дефицитом нефти и отсутствием современных процессов переработки попутного нефтяного и отходящих газов, что позволит заменить пиролизные процессы переработки газа каталитическими, а также создать новые технологии монетизации газового сырья и получения на его основе ценных продуктов для промышленности.

### 1.1 Получение, состав и строение высококремнеземных цеолитов типа пентасила

Цеолиты представляют собой гидратированные алюмосиликаты общей химической формулы:



где Me - катион щелочного металла, а n – его валентность. В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний.

Слово цеолит образовано из двух греческих слов «zeo» = кипеть и «lithos» = камень, что означает «кипящие камни» [29]. Термин «цеолиты» был присвоен этому типу веществ в 1756 году шведским ученым А.Ф. Кронштедом.

Все цеолиты представляют собой алюмосиликатный каркас, состоящий из тетраэдрически расположенных катионов кремния ( $\text{Si}^{4+}$ ) и катионов алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ), окруженных четырьмя анионами кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ). Каждый ион кислорода в связях Si-O и Al-O соединяет два катиона и распределяется между двумя тетраэдрами, образуя макромолекулярный трехмерный каркас, состоящий из тетраэдрических строительных блоков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{AlO}_2$  (рисунок 1.1). При таком расположении атомов каждый тетраэдр состоит из четырех атомов O, окружающих катион Si или Al, что приводит к трехмерной структуре силикатных тетраэдров с соотношением Si:O как 1:2 [30].

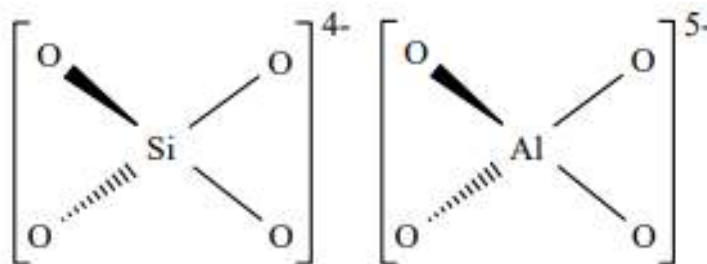


Рисунок 1.1 – Тетраэдрическое расположение молекул  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$

Тетраэдры  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  и  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  являются первичными строительными единицами для формирования кристаллической структуры цеолитов. Они объединяются через атомы кислорода с соседними тетраэдрами, чтобы сформировать пространственное расположение простых геометрических форм – вторичных строительных блоков. Вторичные строительные блоки бывают разных форм – одиночные кольца, двойные кольца, многогранники или даже более сложные блоки, которые связаны друг с другом различными способами для создания уникальной системы каналов. Элементарная ячейка цеолита всегда содержит целое число этих блоков. В настоящее время известно о существовании 23 различных типов вторичных строительных блоков (рисунок 1.2) [31].

На сегодняшний день семейство цеолитов включает более 190 природных и синтетических алюмосиликатов [32-39]. Промышленное потребление цеолитов, используемых в качестве катализаторов, в основном покрывается пятью типами: FAU, Beta, ZSM-5, MOR и FER. Это объясняется дешевизной производства этих цеолитов, которые обладают широким спектром физико-химических свойств (малые, средние, большие поры, большие полости, различная кислотность и т.д.), что определяет возможность их применения в каталитических процессах разного типа. В последние годы возрастает интерес к сверхвысококремнистым цеолитам типа ZSM (пентасилы), которые характеризуются высоким содержанием кремния в кристаллической решетке. И именно они являются наиболее перспективными катализаторами процесса превращения низших парафинов в более высокомолекулярные углеводороды. Среди них наибольшую известность получили синтезированные фирмой «Мобил Ойл» цеолиты типа

ZSM [17-24]. Данные цеолиты представляют собой трехмерную пористую структуру и для них характерны высокие значения мольного отношения  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , которые колеблются в пределах от 10 до 1000 и более. Из семейства цеолитов наиболее подробно изучены и описаны цеолиты типа ZSM-5 [5, 6], которые проявляют особые каталитические свойства.

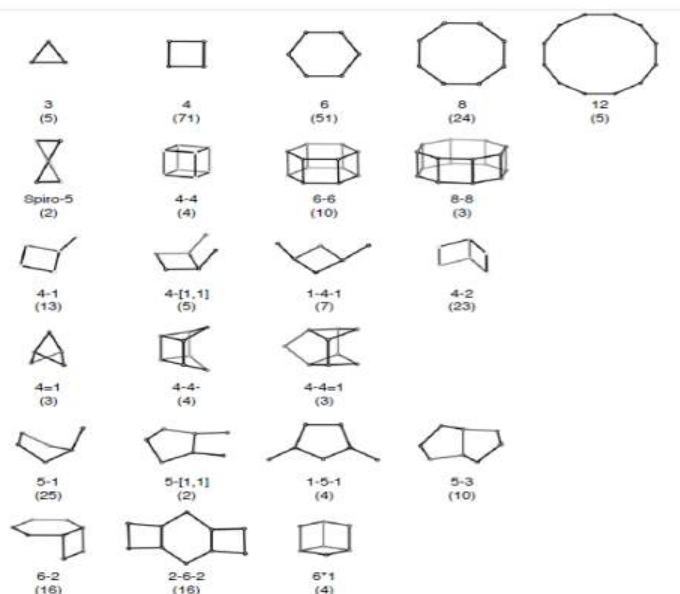


Рисунок 1.2 – Вторичные строительные блоки решеток цеолитов (в скобках указана частота наблюдения блоков среди синтезированных структур)

Цеолит ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil – 5, (структурный тип MFI – Mordenite framework inverted) – алюмосиликатный цеолитный минерал, принадлежащий к семейству пентасилов. Цеолит впервые был синтезирован в 1972 году Ангауэром и Лэндолтом, а в 1975 году запатентован компанией Mobile Oil. Структура цеолитов MFI [40-43] определяется расположением шести тетраэдров (рисунок 1.3а); эти группы объединяются, образуя структурные единицы, подобные пентасилу (рисунок 1.3б). Расположение этих групп цепей (рисунок 1.3в) приводит к образованию слоев тетраэдров (рисунок 1.3г).

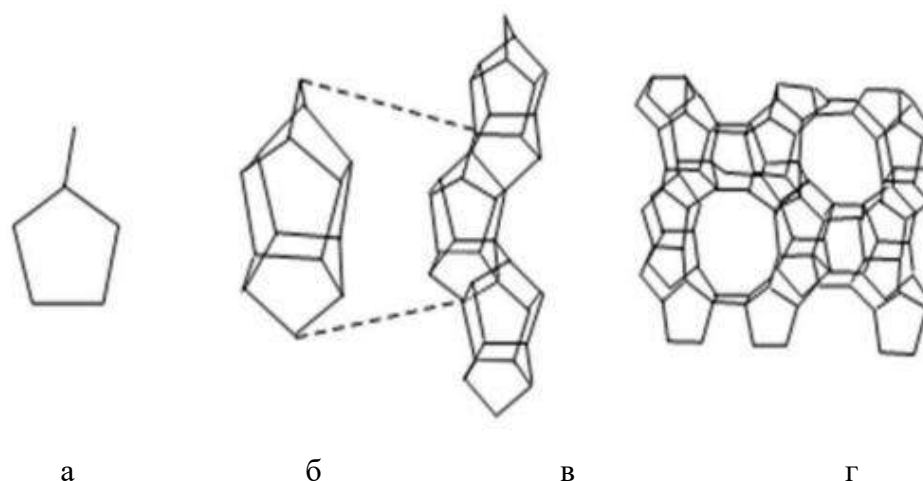


Рисунок 1.3 – Элементы, составляющие структуру цеолита ZSM-5



Канальная система ZSM-5 трехмерная и состоит из пересекающихся прямых и синусоидальных каналов (рисунок 1.4). Прямые каналы имеют отверстия пор, определяемые поперечным сечением 10-членных колец 0,54-0,57 нм, синусоидальные каналы – эллиптическими порами 0,51-0,54 нм в поперечном сечении. Пересечения представляют собой полости диаметром 0,8 нм. Кристаллическая структура ZSM-5 орторомбическая; пространственная группа симметрии  $Pnma$ ; размеры элементарной ячейки  $a = 20,07\text{\AA}$ ,  $b = 19,92\text{\AA}$ ,  $c = 13,42\text{\AA}$ . [31]

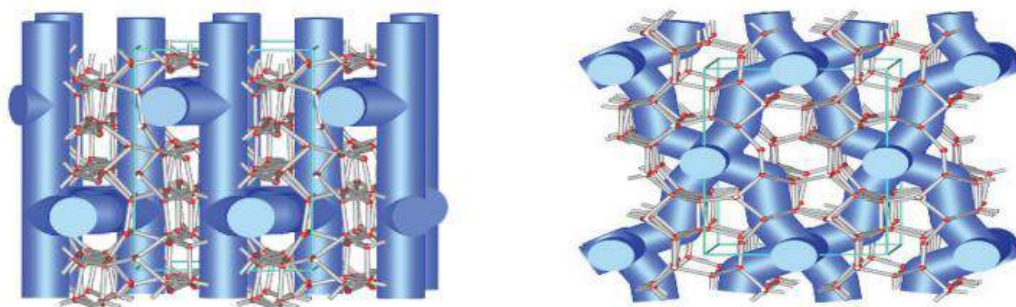


Рисунок 1.4 – Канальная структура цеолита ZSM-5

Из-за кристаллической структуры, состоящей из трехмерной тетраэдрической сети кремния и алюминия, связанных друг с другом общими атомами кислорода, цеолиты обладают пористой структурой. Эти поры являются продуктом взаимосвязанных структур, возникающих в результате тетраэдрического структурного расположения атомов, и обычно их размеры меньше чем 2 нм, следовательно, цеолиты относятся к группе микропористых материалов. Согласно определению IUPAC [44], микропористые материалы — это материалы с размером пор менее 2 нм. Материалы с размером пор от 2 нм до 50 нм классифицируются как мезопористые, а материалы с диаметром пор более 50 нм относятся к категории макропористых.

Пентасилы обладают ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами, которые оказывают значительное влияние на их каталитические свойства. Это влияние проявляется в так называемой «конфигурационной» селективности (shape-selectivity) каталитических реакций в отношении исходных реагентов, образующихся продуктов или переходного состояния [45-46]. В реакции ароматизации низших парафинов на пентасилах молекулярно-ситовой эффект проявляется в отношении продуктов реакции: из пор цеолита может диффундировать только часть образовавшихся там соединений, молекулы которых достаточно малы. Соединения с крупными молекулами либо превращаются в более мелкие, либо дезактивируют катализатор, блокируя поры.

В основе синтеза пентасилов лежит метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей с использованием структуронаправляющих агентов (темплатов). Под термином «гидротермальная кристаллизация» подразумеваются методы синтеза цеолитов, для

которых характерны наличие водной среды, использование температур, превышающих 100 °С, и давлений выше атмосферного. Метод гидротермального синтеза цеолита состоит из двух стадий: начальная стадия – образование гидратированного алюмосиликатного геля, и вторая стадия - кристаллизация [47-48]. Стадия кристаллизации также состоит из четырех стадий: конденсация полисиликатных и алюминатных анионов (1), зарождение цеолитов (2), рост ядер (3) и рост кристаллов цеолитов (4) (рисунок 1.5) [49-51].

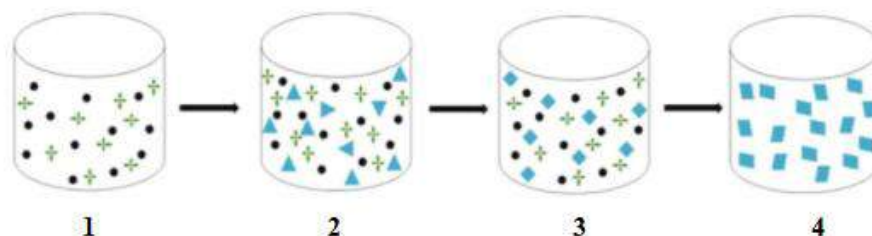


Рисунок 1.5 – Этапы синтеза цеолита [52]

Несмотря на предпринятые усилия, объяснить синтез цеолитов и предсказать его результаты, найти однозначную взаимосвязь между образующимися структурами и множеством исходных переменных параметров до настоящего времени не совсем удается вследствие сложности механизма синтеза. При синтезе цеолитов основными термодинамическими переменными являются температура, давление и общий химический состав реакционных смесей. Однако эти переменные не всегда однозначно определяют состав продуктов гидротермального синтеза, на который сильное влияние оказывает скорость образования зародышей, которая в свою очередь зависит от целого ряда нетермодинамических факторов. К таким факторам относятся условия приготовления реакционных смесей, их состояние и структура, воздействие минерализаторов, размер катионов и присутствие других добавок. Кроме того, необходимо принимать во внимание и существование донуклеационной стадии синтеза, на которой происходят процессы образования и распада центров конденсации разнообразных зародышей. Подобная неопределенность в выборе условий синтеза заставляет использовать самые разные соединения в качестве источников катионов кремния и алюминия, а также готовить на их основе смеси, различные как по химическому составу, так и по физическим свойствам. В качестве источника кремния при синтезе цеолита используют соединения кремния различной степени дисперсности: тетраметилортосиликат ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), тетраэтилортосиликат ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), силикат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , коллоидный кремний (Ludox-AS-40, Ludox-HS-40), пирогенная двуокись кремния (Aerosil-200). В качестве источника алюминия используют неорганические и органические соли алюминия (нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , стеарат алюминия  $\text{C}_{54}\text{H}_{105}\text{AlO}_6$ ), органические эфиры алюминия, алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ , гидроксид алюминия

$\text{Al}(\text{OH})_3$ , оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и металлический алюминий. При этом, коллоидный кремнезем, тетраметилортосиликат (ТМОС), тетраэтилортосиликат (ТЭОС), кремниевая кислота и кремний, а также сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и изопропоксид алюминия  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$  не считаются экологически безопасными, потому что они требуют дополнительной обработки или могут образовывать остатки в конце их применения [53]. К классу неорганических источников кремния, считающихся экологически безопасными, входят глинистые минералы (каолин, смектит, сепиолит, палыгорскит и т. д.), кремнезем рисовой шелухи, диатомит, летучая угольная зола и силикат натрия, а источники алюминия включают  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , глинистые минералы, летучая угольная зола, биоотходы и алюминат натрия, которые широко распространены, дешевы, возобновляемы или являются остатками какого-либо технологического процесса.

В качестве растворителя при синтезе цеолитов обычно используется вода. В процессе синтеза кристаллического каркаса вода стабилизирует силикаты с пористой структурой, заполняя их внутренний объем; под высоким давлением вода смещает фазовое равновесие, а также гидролизует связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ , вследствие чего реакционная способность исходных смесей увеличивается, а их вязкость снижается; способствует распаду образующихся сложных структур на отдельные компоненты, облегчает перенос и перемешивание последних [54]. pH реакционной смеси для синтеза цеолитов должен быть больше 7, т.к. именно при таких условиях существуют ионы  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , которые имеют структуру первичных элементов цеолитов, что облегчает и ускоряет процесс построения кристаллического каркаса [55]. Также, согласно работе [56], в щелочной среде создаются неблагоприятные условия для синтеза силикатных полимеров, что способствует растворению силикат-ионов в воде. Для уменьшения индукционного периода, в течение которого зародыши кристаллизации невозможно обнаружить, в реакционную смесь добавляют небольшое количество затравки цеолитов [57]. Основное действие затравочных кристаллов заключается в обеспечении площади поверхности, на которой может расти требуемый продукт.

Синтез проводят в автоклавах при повышенном давлении. В общем случае типичная процедура гидротермального синтеза заключается в следующем:

1. Аморфные реагенты, содержащие оксиды кремния и алюминия, смешиваются друг с другом и с источником катионов, обычно, в сильнощелочной среде ( $\text{pH} > 12$ );
2. Водная реакционная смесь (алюмосиликатный гель) нагревается в автоклаве до заданной температуры (чаще всего, температура синтеза цеолита превышает  $100\text{ }^\circ\text{C}$ );
3. В течение некоторого времени после достижения необходимой температуры оксиды кремния и алюминия все еще остаются аморфными;

4. По истечении этого времени, называемого индукционным периодом, начинается рост кристаллов цеолита;

5. Постепенно, вся аморфная фаза переходит в кристаллическую фазу. Для выделения кристаллов цеолитов из реакционной смеси после кристаллизации проводят фильтрацию или центрифугирование. Выделенные кристаллы отмывают от избытка щелочи, высушивают, прокаливают для удаления органического темплата, если он был введен. Таким образом, целевой продукт получают в виде высокодисперсного порошка.

В литературе выделяют два механизма синтеза цеолитов – жидкофазный и твердофазный. В случае жидкофазного механизма после образования зародышей в жидкой («liquid-solid») фазе идет стадия роста кристаллов. Для твердофазного механизма («solid-solid») зародыши формируются в твердой фазе вторичного геля (рисунок 1.6), а стадия роста кристаллов протекает как ориентация вторичного геля вокруг зародышей с образованием кристаллов. При этом открытым остается вопрос о механизме транспорта «строительного материала» к зародышам. Возможно, массоперенос происходит через частичное растворение частиц геля.

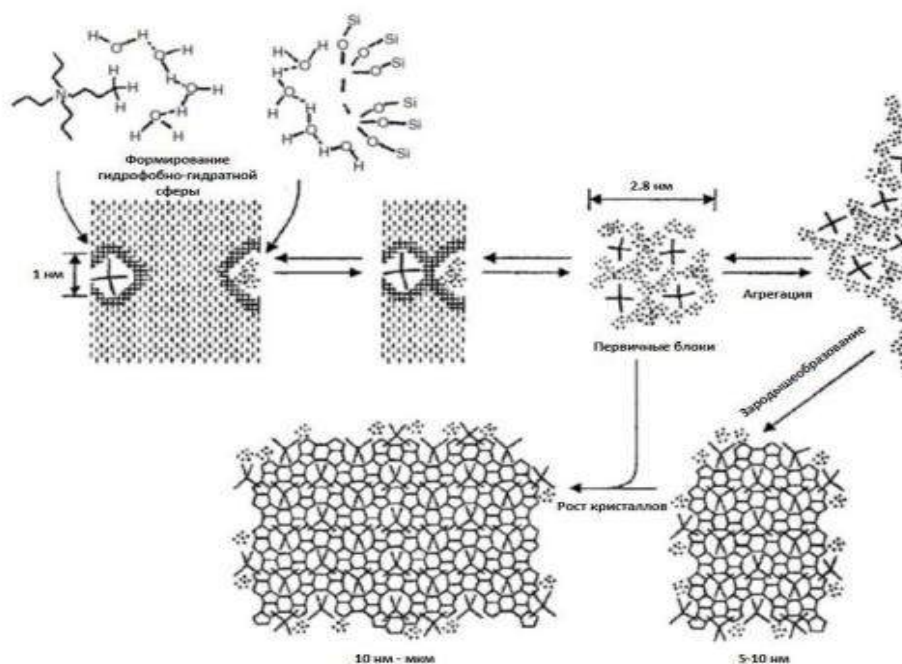


Рис. 1.6 – Твердофазный механизм синтеза цеолита [58]

Описанные выше механизмы, несмотря на свои различия, состоят из одинаковых ключевых стадий, таких как формирование вторичного геля, зародышеобразование, рост кристаллов и др. Различия между описанными механизмами определяются той средой, в которой протекают эти стадии. Если зародышеобразование происходит в твердой фазе, а кристалл растет за счет перестройки твердого геля вокруг зародыша, то механизм относят к

«твердофазному». Когда зародыш формируется в жидкой среде, а «строительный материал» поступает из раствора, то механизм - жидкофазный.

Первые алюмосиликатные цеолиты были синтезированы в щелочной среде. Они характеризовались высокими значениями отношения Si/Al (порядка 1) и содержали большое количество катионов натрия в порах. В 1961 году впервые были синтезированы цеолиты с использованием органического темплата [59]. Это был катион тетраалкиламмониевой соли. С тех пор эти соли, наряду с аминами, наиболее часто используют для синтеза цеолитов с высоким содержанием кремния. Они увеличивают термодинамическую стабильность системы на стадии нуклеации вследствие взаимодействия с образующимся каркасом цеолита. Из-за большого размера органического иона в пористом пространстве может разместиться меньшее количество крупных катионов, и для компенсации их заряда достаточно меньшего числа алюмоокислородных тетраэдров, в результате чего возрастает доля кремнекислородных тетраэдров и повышается отношение Si/Al. Структуронаправляющий агент выступает в роли «шаблона» (темплата), по которому собираются основные структурные блоки цеолита.

Для промышленного использования других топологических типов цеолитов необходимо решить ряд сложных задач, связанных с удешевлением их производства и обеспечением безопасности для производителей и окружающей среды. Разрабатываемые новые подходы к синтезу цеолитов направлены на увеличение скорости кристаллизации, развитие непрерывно-поточного синтеза, упрощения постобработки остаточного раствора после синтеза, повышения производительности. Авторы работ [60-61] предложили для синтеза цеолитов MFI вместо традиционного гидротермального синтеза использовать парофазный синтез. При таком способе готовят прекурсор для синтеза цеолита путем смешивания растворов силиката натрия, сульфата алюминия и гидроксида натрия с последующим фильтрованием и промыванием. Прекурсор (осадок аморфного натрийсодержащего алюмосиликатного геля) помещают в контейнер с пористым дном, на дно автоклава для кристаллизации наливают смесь воды и темплатов (этилендиамина и триэтиламина) и погружают в нее металлический штатив. На штативе размещают контейнер с прекурсором, после чего автоклав герметизируют. В данной конструкции прекурсор оказывается отделенным от смеси воды и темплата пористым дном контейнера. При нагреве автоклава до 180-200°C в течение 5-7 дней в контейнере прекурсор превращается в цеолит ZSM-5 в парах воды и темплатов. По окончании кристаллизации цеолит ZSM-5 извлекают из контейнера, отмывают и сушат.

В работе [62] описан синтез цеолита бета в отсутствие структурообразующего компонента из геля состава  $13\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2:1000\text{H}_2\text{O}$  в течение 40 часов при температуре 140 °C. Этот метод существенно удешевляет производство катализатора. Короткое время кристаллизации цеолита BEA из геля, не содержащего органического темплата, обусловлено

ускорением процесса кристаллизации за счет введения затравочных кристаллов цеолита ВЕА на ранних стадиях синтеза.

Существует и другой путь синтеза цеолита ВЕА – неионный микроэмульсионный синтез [63]. Способность микроэмульсии вызвать быструю кристаллизацию и управлять морфологией кристаллов цеолитов была продемонстрирована в работах [63-67]. Образец цеолита ВЕА, синтезированный из неионогенной эмульсионной системы, показывает на рентгенограммах более сильную интенсивность пиков, чем обычный бета образец, что указывает на то, что неионогенная эмульсионная система способствует кристаллизации бета цеолита. Исследователями [63, 67] показано, что индукционный период для неионогенного эмульсионного образца при 140 °С составляет 30 часов, в то время как обычный цеолит ВЕА образует центры кристаллизации до 50 часов. По мнению авторов работы [63], этот подход может быть применен и для синтеза других типов цеолитов с контролируемым размером частиц.

Микроволновый метод характеризуется мягкими условиями реакции и высокой скоростью кристаллизации [68-70]. Этот метод был разработан для повышения скорости нуклеации цеолитов за счет увеличения скорости кристаллизации [70-72]. Омисанья и др. [52] синтезировал цеолит А из каолина Канкара в микроволновых условиях с использованием адсорбента в солнечном холодильнике. Метод непрерывно-поточного синтеза характеризуется полной кристаллизацией в течение секунд или минут из-за большого коэффициента теплопередачи, который осуществляется в трубчатом реакторе [49, 73]. Авторы работы [68] сообщили о кристаллизации цеолита ZSM-5 из аморфного алюмосиликатного геля в течение минуты. Метод непрерывно-поточного синтеза обеспечивает большой потенциал для облегчения массового производства промышленных цеолитов [52, 68, 74].

Таким образом, за последние годы появилось большое разнообразие методов синтеза цеолитов – нового класса материалов для науки и технологии.

## **1.2 Методы модифицирования высококремнеземных цеолитов**

В современных процессах нефтепереработки и нефтехимии широкое применение находят цеолитные катализаторы, модифицированные промотирующими добавками соединений различных металлов. Традиционными методами получения таких каталитических материалов являются: пропитка носителя растворами солей металлов с последующим термическим разложением введенного прекурсора, ионный обмен, метод твердофазного ионного обмена и метод изоморфного замещения ионов алюминия в решетке на ионы вводимого в цеолит металла. При этом введенный металл может либо локализоваться в виде

оксидных или полиметаллических кластеров в каналах и полостях цеолита, либо входить в качестве катиона в ионообменные позиции цеолита, либо изоморфно замещать алюминий в решетке цеолита. За счет этого происходит изменение силы и распределение кислотно-основных центров в цеолитах, и появляются каталитические центры качественно другой природы. Применение широкого набора металлов с различными каталитическими свойствами, стабилизация их высокодисперсного состояния в координационно-ненасыщенном окружении кристаллической решетки цеолита открывают новые уникальные возможности в катализе.

### **1.2.1 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом ионного обмена**

Ионный обмен на цеолитах протекает достаточно легко, а потому является простым и эффективным средством их химического модифицирования. Способность природных цеолитов обменивать катионы впервые обнаружена около 100 лет назад. Методом ионного обмена можно управлять свойствами цеолитов, причем как молекулярно-ситовыми, так и каталитическими. Обмен катионов в цеолите может резко изменить его адсорбционные свойства, а также каталитическую активность, селективность и стабильность. Поскольку цеолиты обладают жесткой каркасной структурой, то параметры кристаллической решетки в результате ионного обмена существенно не изменяются. Поведение цеолитов в процессе катионного обмена зависит от следующих факторов [75]:

- 1) структурных особенностей цеолита, в частности диаметров окон, обеспечивающих доступ к порам и полостям;
- 2) состав цеолитного каркаса; изменение соотношения Si/Al или изменение элементов-заместителей каркаса может изменять, например, плотность обменных участков, напряженность электрического поля или гидрофобность образца в целом;
- 3) природы катиона, его заряда и размера в дегидратированном и гидратированном состояниях;
- 4) температуры;
- 5) концентрации катиона в растворе;
- 6) природы аниона, ассоциирующего с катионом в растворе;
- 7) растворителя (в большинстве случаев ионный обмен проводится в водных растворах, хотя иногда используются и органические растворители).

Метод ионного обмена включает контактирование исходного цеолита с водными растворами солей соответствующих металлов при непрерывном перемешивании при

определенной температуре в течение некоторого времени с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием.

Во многих случаях ионообменные реакции в цеолитах проходят до конца, то есть все первоначально присутствующие катионы с балансировкой заряда способны замещаться входящим катионом. Как правило, одновалентные катионы обычно достигают 100%-ного обмена, за исключением предельных случаев, таких как большие катионы в сочетании с мелкопористыми цеолитами. В некоторых случаях полный ионный обмен затруднен. Неполный ионный обмен происходит, когда катион, подлежащий обмену в цеолите, слишком велик или имеет большую и прочную сферу гидратации для проникновения в малые каналы цеолитов. Это чаще всего наблюдается с многозарядными катионами, которые имеют тенденцию иметь более крупные сферы гидратации из-за их более высокой плотности заряда [76]. Кроме того, неполный ионный обмен может быть результатом большой скученности катионов.

Модификация цеолитов путем ионного обмена с целью изменения их кислотных свойств широко используется, например, при проведении ионного обмена цеолитов типа Y (особенно катализаторов крекинга) в присутствии редкоземельных элементов (РЗЭ) [77-78]. При этом ионный обмен проходит по всему объему цеолитных кристаллов. Известен ионный обмен катионов натрия на катионы РЗЭ в цеолитах типа MFI [79]. Процесс проводят при повышенных температурах (до 250 °C), в автоклавах и повышенных давлениях в 2–3 стадии с промежуточной промывкой водой. Окружение меди в CuY цеолите, полученном с помощью обычного ионного обмена с водным раствором двухвалентной соли меди, приведено в работе [80]. В работе определены преимущественные позиции ионов меди в решетке цеолита CuY. Показано, что цеолит содержит только катионы двухвалентной меди, димеры Cu-Cu или оксокатионы (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup>.

Исследование обменных свойств цеолита NaY на щелочноземельные катионы было проведено в работе [81]. Авторы обнаружили, что только 68% ионов Na может быть замещено на катионы Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> или Ba<sup>2+</sup> и был предложен следующий ряд селективности для исследованных катионов: Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup>.

Авторы работы [82] показали, что для цеолита β все одновалентные и двухвалентные катионы способны заменить весь или большую часть натрия в цеолите в изотермических условиях. Для одновалентных ионов был получен следующий ряд селективности: Cs > Rb > K > Na > Li, а для двухвалентных – Ni > Ba > Sr > Ca > Mg > Zn. Это объясняется тем, что цеолит β имеет низкий заряд каркаса из-за высокого содержания кремния. Поэтому для одновалентных ионов слабогидратированные катионы поглощаются лучше, чем мелкие гидратированные катионы (например, Li). Аналогичные зависимости наблюдаются и для обмена двухвалентных катионов, за исключением катиона никеля.



Для модифицирования цеолитов методом ионного обмена используют различные водорастворимые соли. При этом количество введенного катиона зависит от прекурсора. Так, например, авторы работы [83] при модифицировании цеолита медью методом ионного обмена обнаружили, что наиболее высокую степень обмена удается достигнуть при использовании раствора ацетата меди (II). Если предположить что каждый двухзарядный катион меди при ионном обмене замещает два однозарядных катиона, то максимально возможная степень обмена 100% соответствует отношению  $\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$ . Однако степень обмена может быть выше 100%, например, при использовании раствора ацетата меди (II) [83-84]. В работе [85] сообщается о Cu-ZSM-5 со степенью обмена 150% из водного раствора нитрата меди. Такую степень обмена объясняют участием комплексов  $[\text{CuOH}]^+$ .

Авторы работы [86] показали, что в цеолите типа ZSM-5 все ионы  $\text{Na}^+$  могут быть замещены ионами щелочных металлов независимо от отношения  $\text{Si}/\text{Al}$ . Авторы другой работы подтвердили, что ионы  $\text{Na}^+$  также могут быть полностью замещены ионами большого размера  $\text{Cs}^+$  [87]. Это свидетельствует о том, что в цеолитах ZSM-5, благодаря их уникальной структуре, отсутствуют стерические затруднения даже для больших ионов и все ионы  $\text{Na}^+$  в нем доступны для обмена. С другой стороны, в этой же работе показано, что степень обмена со щелочноземельными катионами зависит от отношения  $\text{Si}/\text{Al}$  в каркасе ZSM-5 и ионных радиусов негидратированных катионов. Максимальная степень обмена двухвалентных ионов увеличивается с уменьшением отношения  $\text{Si}/\text{Al}$  и возрастает с увеличением размера иона. Для исследованных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  была предложена следующая последовательность изменения степени обмена:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ , которая хорошо объясняется с помощью простой электростатической модели. Гидратационная оболочка, образованная связью молекул воды с небольшим по размеру катионом  $\text{Ca}^{2+}$ , экранирует положительный заряд катиона, уменьшая, таким образом, его размер. Соответственно, максимальное расстояние Al–Al, которое могут покрывать ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , уменьшается с увеличением степени гидратации этого иона. Такой экранирующий эффект воды значительно менее выражен в случае катионов большого размера  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , имеющих очень малую энергию гидратации.

В таблице 1.1 представлены максимальные степени обмена, наблюдаемые для некоторых многовалентных катионов в цеолите ZSM-5 [76].

Компенсирющие катионы металлов, введенные в цеолит способом водного ионного обмена, первоначально находятся в окружении молекул воды, т. е. в гидратированной форме  $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_x$ , где  $x$  зависит от места локализации катиона, вида катиона и степени гидратации цеолита. Так, для катионов цинка  $\text{Zn}^{2+}$  обнаружено существование гексааквакомплексов  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , которые могут гидролизироваться с образованием  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  [88].

Таблица 1.1 – Максимальные степени обмена цеолита NaZSM-5 на различные поливалентные катионы при разных температурах

Al*	Ca <sup>2+</sup> (25°C)	Sr <sup>2+</sup> (25°C)	Ba <sup>2+</sup> (25°C)	La <sup>3+</sup> (25°C)	Ca <sup>2+</sup> (65°C)	Sr <sup>2+</sup> (65°C)	Ba <sup>2+</sup> (65°C)	La <sup>3+</sup> (65°C)
1,1	0,28	0,31	0,36		0,50	0,51	0,52	
2,0	0,31	0,36	0,56		0,54	0,64	0,76	
2,4	0,36	0,48	0,67	0,39	0,50	0,67	0,77	0,48
4,2	0,37	0,42	0,90		0,62	0,85	0,93	
*– количество атомов алюминия в каркасе на элементарную ячейку.								

Оценивая состояние цинка в цеолитах H-ZSM-5, полученных ионным обменом в водном растворе, с помощью метода XANES авторами работ [89-90] было показано, что водный ионный обмен с H-ZSM5 (Si/Al=14,5) приводит к выделению катионов Zn<sup>2+</sup> с тетраэдрической симметрией. Эти виды Zn располагаются в местах катионообмена в виде мономерных катионов и образуются непосредственно из растворов нитратов во время ионного обмена.

Анализ литературных источников по процессу катионного обмена свидетельствует о различиях в максимальной степени обмена высококремнистых цеолитов ZSM-5. Это может быть обусловлено применением различных исходных форм цеолита и разным распределением алюминия по объему конкретного образца цеолита. Так, в случае использования в качестве исходной формы NaZSM-5, может происходить частичный гидролиз соли вводимого двухвалентного металла, что приводит к кажущейся более высокой степени обмена, чем при использовании в качестве исходной формы HZSM-5 или NH<sub>4</sub>ZSM-5. Результаты, полученные в работах [91-94], демонстрируют влияние распределения алюминия по объему цеолита в кобальтсодержащих цеолитах ZSM-5. По данным [93] максимальная степень обмена на кобальт составляет 10-30 %, а в работах [92, 94] она достигает 80 %.

### 1.2.2 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом твердофазного ионного обмена

Метод твердофазного ионного обмена чаще всего используется для введения катионов, соли которых являются умеренно растворимыми или вообще не растворимыми, а также, если катион металла обладает достаточно большой сферой гидратации, чтобы обеспечить легкую диффузию в полости цеолита из раствора. Кроме этого, твердофазный ионный обмен является единственным способом для введения нанопорошков металлов в состав цеолита, т.к. при их добавлении в цеолит традиционными методами пропитки или ионного обмена теряются их

уникальные свойства [95-97]. Таким образом, твердофазный ионный обмен, во многих случаях, оказывается более эффективной альтернативой для обычного ионного обмена. При модифицировании цеолитов методом твердофазного ионного обмена обычно используют сухой порошок цеолита и соль или оксид, содержащие вводимые катионы. В качестве исходной формы при таком способе введения катионов чаще всего используют водородную или аммонийную форму цеолита. Метод твердофазного модифицирования основан на топахимических процессах, протекающих при взаимодействии оксидов или солей переходных элементов с цеолитной матрицей, что приводит к изменению физико-химических характеристик катализаторов, позволяет снизить энергию активации химических реакций и улучшить стерические условия для протекания процесса [98-103].

Метод твердофазного модифицирования был успешно применен для получения Zn-содержащих цеолитных катализаторов ароматизации этана [104-105]. В процессе твердофазного ионного обмена ZnO и HZSM-5 происходит миграция ZnO в каналы цеолита, взаимодействие с кислотными гидроксильными группами и образование обменных катионов цинка [106].

Система ZnO и цеолит H-ZSM-5 была исследована *in situ* при повышенной температуре методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT) [107]. На основании экспериментальных данных авторы делают вывод о том, что в исследуемой системе: (1) реакция твердофазного ионного обмена завершается в основном через 1 ч; (2) ZnO является мигрирующей частицей; (3) участвуют все типы OH-групп цеолита; (4) кислотная сила OH-групп не изменяется в процессе проведения ионного обмена или после процесса ионного обмена; (5) неэквивалентные OH-группы заменяются одновременно, а не последовательно. В зависимости от количества введенного цинка степени ионного обмена составили 12, 43 и 88 % соответственно (мольное соотношение: ZnO : HZSM-5 = 1:1, 5:1 и 10:1). На степень обмена влияло не только количество цинка, но и размер и форма кристаллов цеолита, а также близость смешиваемых компонентов.

Температурная зависимость твердофазного ионного обмена в условиях реакции конверсии этана показана в работе [106]. Предварительную обработку цеолитов *in situ* перед реакцией проводили при 723 К. При данной температуре на образце механической смеси ZnO+H-ZSM-5 твердофазный ионный обмен только начинался, а конверсия этана составила около 15 % мас. При дальнейшем повышении температуры конверсия резко увеличивалась, по-видимому, за счет образования новых активных центров в результате твердофазного ионного обмена, которое, по мнению авторов, завершается при температуре около 770 К. При этой температуре конверсия этана на образце цеолита, полученном методом твердофазного ионного

обмена, была такой же высокой, как и на образце H-ZSM-5, в который цинк был введен методом ионного обмена.

В работе [108] было проведено исследование кадмийсодержащих цеолитов, полученных методом твердофазного модифицирования. На основании полученных данных авторы составили следующий ряд уменьшения степени обмена в зависимости от использованного соединения:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > \text{CdCl}_2 > \text{CdO} > \text{CdS} > \text{CdSO}_4$ . Было обнаружено, что катализатор Cd-Y, приготовленный методом твердофазного ионного обмена, более активен в реакциях диссоциативной адсорбции  $\text{H}_2\text{S}$ , гидросульфидирования олефинов и разложении этилтиола или этилтиоэфира, чем образец, полученный традиционным ионным обменом. Кроме того, по данным работы [109] установлено, что для твердофазного ионного обмена между цеолитом Na-Y или  $\text{NH}_4$ -Y и  $\text{CdCl}_2$  только  $\text{NH}_4$ -форма была активна в ионообменном процессе. Показано, что обмен продолжался также в отсутствие физически адсорбированной воды. Результаты подтвердили, что кинетика обмена регулируется скоростью переноса  $\text{CdCl}_2$  в микропорах.

В работе [110] приводятся результаты сопоставления каталитических свойств Ga-Pt-цеолитов семейства пентасила (ZSM-5), полученных методами твердофазного модифицирования и пропитки, в реакции ароматизации этана. Авторами установлено, что способ приготовления биметаллических катализаторов не оказывает существенного влияния на их активность и селективность образования ароматических углеводородов. С применением методов рентгенофазового анализа (РФА) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучено формирование активных центров катализаторов, полученных методом твердофазного модифицирования, и высказано предположение, что в результате топохимических реакций с участием водорода образуются Ga-Pt-кластеры, подобные частицам, которые ранее были обнаружены в биметаллических пентасилах, приготовленных пропиткой.

По данным [111] для реакции дегидрирования и ароматизации метана методом твердофазного модифицирования смесью  $\text{MoO}_3$  и HZSM-5 были синтезированы катализаторы Mo/ZSM-5. Результаты показали, что молибден располагается как во внутренней, так и на внешней поверхности цеолита. Одна часть молибдена внутри каналов ZSM-5 может быть описана в виде агрегатов  $[\text{Mo}_5\text{O}_{12}]^{6+}$ , которые расположены в точке пересечения зигзагообразного канала и прямого канала. Другая часть Mo распределена на внешней поверхности кристаллов ZSM-5 в виде кристаллитов оксидов молибдена. И единицы  $[\text{Mo}_5\text{O}_{12}]^{6+}$  и кристаллиты оксидов молибдена являются активными центрами конверсии метана.

### 1.2.3 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом пропитки

Наиболее распространенным методом получения модифицированных катализаторов является пропитка цеолитов водными растворами солей металлов, катионы которых требуется ввести в цеолит. Однако этот метод не всегда позволяет добиться равномерного распределения модификатора в объеме носителя, при этом значительная его часть оказывается локализованной на внешней поверхности кристаллов цеолитов, что снижает эффективность работы таких систем. Пропитка является промежуточным методом между традиционным ионным обменом и твердофазным ионным обменом. В присутствии воды во влажном образце происходит частичный водный ионный обмен а при дальнейших обработках образца (высушивание и прокаливание) происходит дальнейший ионный обмен по твердофазному механизму.

При введении цинка способом пропитки водородной формы цеолита водным раствором нитрата цинка с последующим прокаливанием в цеолите формируются как внутрицеолитные катионы цинка  $Zn^{2+}$ , так и частицы оксида цинка на внешней поверхности цеолитных кристаллитов [112].

Авторы работы [113] также полагают, что значительная часть ионов  $Zn^{2+}$ , введенных в ZSM-5 пропиткой, образуется после высокотемпературной обработки. Они могут быть расположены в микропорах цеолита в виде нанометровых кластеров оксида цинка, либо локализоваться на внешней поверхности зерен цеолита в виде более крупных частиц. Кроме того, ими было показано, что количество ионов  $Zn^{2+}$ , введенных пропиткой, достаточно для замещения ~ 60 % ионов аммония. Однако заметного уменьшения количества мостиковых гидроксидов за счет замещения протонов ионами цинка не наблюдалось. Полученные результаты позволили им сделать вывод о том, что ионный обмен имел место лишь в незначительной степени и большая часть нитрата цинка, введенного в исходную аммонийную форму путем пропитки, после высокотемпературной обработки превращается в микрокластеры оксида цинка.

Для галлийсодержащих цеолитов, полученных методом пропитки, данный метод является лишь способом взаимного диспергирования реагентов для дальнейшего твердофазного ионного обмена. Как показали авторы работ [114-115], в результате пропитки HZSM-5 галлием, высушивания и последующего прокаливания образца Ga-ZSM-5 ионного обмена не происходит, так как галлий находится на внешней поверхности кристаллитов цеолита в форме частиц оксида галлия  $Ga_2O_3$ . Ионный обмен происходит только в условиях последующей восстановительной обработки образца.

В работе [116] приводятся результаты исследования процесса ароматизации пропана на образцах цеолита ZSM-5, промотированных катионами  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  или  $Cr^{3+}$  и отличающихся

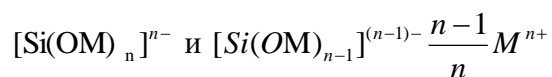
дисперсностью кристаллов. Показано, что более дисперсные образцы цеолита характеризуются большей активностью в превращении пропана.

L. Wang с соавторами [117] впервые сообщили, что катализатор Mo/ZSM-5, полученный методом пропитки, является хорошим катализатором для дегидрирования и ароматизации метана. Solymosi и его соавторы в ряде своих публикаций [118-120], а также J. H. Lunsford и его коллеги пришли к такому же выводу [121-122].

#### 1.2.4 Введение промотирующих добавок в цеолиты методом изоморфного замещения

Традиционные методы модифицирования катализаторов (ионный обмен, пропитка, твердофазное модифицирование) относятся к так называемым постсинтетическим процессам. Большинство из них требуют множества стадий для получения ожидаемого металлосодержащего цеолита и характеризуются неравномерным распределением металла в полостях и каналах цеолита. Кроме того, существуют ограничения на эффективную диффузию металла в микропористый цеолит в зависимости от его ионного радиуса. В связи с этим, разработка новых методов модифицирования цеолитных катализаторов, обеспечивающих равномерное распределение модификатора, представляет большой научный и практический интерес. В этом отношении перспективным представляется добавление модификатора непосредственно в процессе гидротермального синтеза цеолита. Данный метод является уникальным и достаточно перспективным, поскольку исключает многоступенчатую схему приготовления катализатора, что делает процесс более экономичным, экологичным и привлекательным для промышленности. Этот метод также имеет свои ограничения, поскольку он сильно зависит от условий синтеза цеолитов, предшественника металла и стабильности металла в этих условиях.

Введение полизарядных катионов элементов I-VIII групп ( $M^{n+}$ ) в исходный алюмокремнегель перед его гидротермальной кристаллизацией дает возможность для изменения химического состава анионной части кремнекислородного каркаса:



От природы катиона  $M^{n+}$  должна зависеть величина нескомпенсированного заряда анионной части силиката, следовательно, и сила центров с кислотно-основными свойствами. Образующиеся при этом элементоалюмосиликаты (ЭАС) или элементосиликаты (ЭС) сохраняют структуру соответствующего цеолита, но обладают рядом индивидуальных особенностей, обусловленных природой ионов, входящих в состав каркаса цеолита [123].

Состояние полизарядных ионов  $M^{n+}$  в продукте кристаллизации системы может быть различным и зависеть как от состава исходной смеси, так и от природы  $M^{n+}$ . Так, помимо фиксации  $M^{n+}$  в кремнекислородном каркасе в позициях, изоморфных  $Si^{4+}$ , возможна окклюзия  $M^{n+}$  в составе солей или оксидов внутри каналов силиката или на внешней поверхности кристаллов, а также их локализация вблизи групп, включающих ионы кислорода с нескомпенсированным зарядом (в катионных позициях). Для исследования состояния ионов  $M^{n+}$  применяют различные методы:

1. рентгеноструктурный (по изменению параметров кристаллической решетки определяют вхождение  $M^{n+}$  в каркас) [124-127];
2. метод ЯМР сверхвысокого разрешения (определяют симметрию координационного окружения и состав второй координационной сферы атомов кремния) [128-129];
3. ЭПР [130-132] и мессбауэровская спектроскопия [133-139] (при введении в состав силикатов парамагнитных катионов).

В качестве дополнительных методов исследования используют ИК-Фурье [140-145], УФ-видимую [131, 140, 146] и рамановскую [147] спектроскопии.

Основные приемы синтеза цеолитов и элементоалюмосиликатов одинаковы [36]. Исходные смеси в обоих случаях содержат источник кремния, щелочь и соли полизарядных катионов. В качестве источника кремния используют водный силиказоль, жидкое стекло, силикагель. Смесь, состоящую из источника кремния, источника  $M^{n+}$ , органической добавки, щелочи и, иногда, затравки, гомогенизируют, затем помещают в автоклав, где в гидротермальных условиях её выдерживают в течение 1-30 суток при 80-200 °С. После завершения кристаллизации осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Перед каталитическими испытаниями проводят отжиг твердого продукта при 520-550 °С для удаления органических включений и декатионирование растворами  $NH_4OH+NH_4Cl$  или растворами неорганических кислот.

В качестве критерия отбора катионов, способных к взаимозамещению, может быть использован параметр  $\rho$ , введенный Полингом [148]. В таблице 1.2 приведены рассчитанные согласно приближениям Полинга критические значения параметра  $\rho$  для окислов ( $\rho_k$ ), за пределами которых должно происходить изменение координационного окружения катиона. Там же указаны значения  $\rho$  для различных катионов.

Согласно критерию Полинга, для катионов группы 1 наиболее вероятна стабилизация в 8-членном кислородном окружении (таблица 1.2). В работе [129] показано, что большая часть катионов группы 1, содержащихся в исходном силиказоле, при кристаллизации не захватывается твердой фазой; твердый продукт, полученный после фильтрации, промывки и

деканионирования, содержит в 3–20 раз меньше  $M^{n+}$ , чем было введено в исходный силиказоль. В присутствии  $Ti^{3+}$  и  $Sn^{2+}$  получается, преимущественно, аморфная фаза.

Таблица 1.2 – Значения параметра  $\rho$  для катионов  $M^{n+}$  [148]

Группа 1 ( $\rho_k = 0,732$ ; к.ч. = 8)		Группа 2 ( $\rho_k = 0,414$ ; к.ч. = 6)		Группа 3 ( $\rho_k = 0,225$ ; к.ч. = 4)		Группа 4 ( $\rho_k = 0,147$ ; к.ч. = 3)	
$M^{n+}$	$\rho$	$M^{n+}$	$\rho$	$M^{n+}$	$\rho$	$M^{n+}$	$\rho$
$Pb^{2+}$	0,926	$In^{3+}$	0,676	$Al^{3+}$	0,419	$B^{3+}$	0,147
$Sn^{2+}$	0,750	$Mn^{2+}$	0,669	$Mn^{4+}$	0,382		
$Ti^{3+}$	0,772	$Zn^{2+}$	0,610	$Ge^{4+}$	0,323		
$Nd^{3+}$	0,73	$Hf^{4+}$	0,603	$V^{5+}$	0,294		
$Eu^{3+}$	0,71	$Cu^{2+}$	0,589	$Si^{4+}$	0,287		
		$Sn^{4+}$	0,492	$Cr^{6+}$	0,257		
		$Fe^{3+}$	0,492	$P^{5+}$	0,257		
		$Mo^{6+}$	0,478	$Se^{6+}$	0,257		
		$Ti^{4+}$	0,470	$Be^{2+}$	0,250		
		$Pt^{4+}$	0,470				
		$Cr^{3+}$	0,470				
		$Sb^{3+}$	0,470				
		$Ga^{3+}$	0,456				
		$Sb^{5+}$	0,456				
		$V^{4+}$	0,449				

Для катионов группы 2 устойчивой является 6-членная координация кислородом (таблица 1.2). В твердых продуктах кристаллизации смесей, содержащих  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ , обнаружены лишь следы этих катионов [129]. Для систем с катионами  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  значения отношения  $Si^{4+}/M^{n+}$  в исходном геле и твердом продукте его кристаллизации близки. В этих системах присутствие  $M^{n+}$  не препятствует кристаллизации силиказоля, и катионы  $M^{n+}$  по большей части окклюдированы образующейся кристаллической фазой.

Для систем с катионами групп 3 и 4 наблюдаются высокая степень кристалличности твердого продукта, близкие значения отношений  $Si^{4+}/M^{n+}$  в исходной смеси и в кристаллической фазе [129].

Во всех группах, независимо от значения  $\rho$ , катионы с величиной заряда 4+, 5+ и 6+ силикатом не удерживаются. Так, катионы  $Se^{6+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Zr^{4+}$  содержатся в кристаллическом продукте в следовых количествах. Высокочарядные ионы  $V^{4+}$  и  $Se^{4+}$  выводятся из твердого осадка уже на стадиях фильтрации и промывки.

#### *Железосодержащие цеолиты.*

Авторы [149-150] показали, что железо в свежеприготовленном образце присутствует в виде  $Fe^{3+}$ . После термической активации образца Fe-MFI in situ, значительная часть железа



мигрирует из тетраэдрического положения каркаса в частицы  $\text{Fe}^{2+}$  вне решетки. Аналогичное поведение наблюдалось при удалении шаблона в системе Fe-MCM-22 [151-152]. Иные результаты были получены R. Joyner и M. Stockenhuber [153], которые использовали спектроскопию XANES для исследования степени окисления железа в ионообменных образцах Fe-ZSM-5, где были обнаружены только соединения  $\text{Fe}^{3+}$ . Проведенный анализ литературы не дает единой модели для определения локальной структуры частиц железа, содержащихся в цеолитах. Так, результаты, полученные в работе [154], показывают, что железо в Fe-ZSM-5 присутствует в виде изолированных катионов, связанных с каркасным алюминием. Группа исследователей Grünert в первой своей работе обнаружила значительное расхождение между ядерностью железа, полученной по данным EXAFS, TPR и мессбауэровской спектроскопии [155]. Аналогичным образом, в их последней работе [156] было показано явное несоответствие между результатами анализа UV-Vis и EXAFS. В первой работе указывалось почти исключительное присутствие изолированных частиц железа, тогда как во второй работе предполагалось наличие кластеров из нескольких атомов железа.

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать вывод о том, что при гидротермальном синтезе железосиликатов в кремнекислородный каркас встраивается малая часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ; большая их часть остается в составе фазы оксидов железа или в катионных позициях. Эти данные указывают на возможность образования в составе каркаса групп  $[\text{Si}(\text{OFe})_n]^n\text{Fe}^{3+}$ . При декатионировании растворами кислот или  $\text{NH}_4\text{OH}$  возможно нарушение как связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$ , так и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$  за счет гидролиза.

#### *Галлийсодержащие цеолиты.*

Изоморфное замещение алюминия в тетраэдрических позициях каркаса на галлий, имеющий более низкую плотность заряда, является предметом многочисленных исследований. При этом образуются цеолитные катализаторы, характеризующиеся той же топологией, что и при кристаллизации алюмосиликатов, но они обладают, как правило, пониженной силой кислотных центров, что приводит к снижению скорости коксообразования и, следовательно, к повышению времени стабильной работы в процессах, протекающих по кислотно-основному типу. К настоящему времени синтезировано более двух десятков галлосиликатных вариантов цеолитов с различной структурой [157-170].

В работе [159] в присутствии катионов  $\text{Ga}^{3+}$  синтезирован Ga-замещенный морденит с разным содержанием галлия. Состояние ионов  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  в этих образцах исследовали методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{71}\text{Ga}$  соответственно. Для исходной  $\text{Na}^+$ -формы пяти исследованных образцов все спектры MAS ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  характеризуются одной широкой асимметричной линией около 151 м.д., что указывает на присутствие Ga в тетраэдрических позициях каркаса. Этот результат согласуется с результатами, наблюдаемыми для других структурных типов

галлосиликатных цеолитов [160-166]. Как и в спектрах MAS ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ , в спектрах MAS ЯМР  $^{27}\text{Al}$  также наблюдается только одна линия около 55 м.д., типичная для тетраэдрического Al в каркасе цеолита, и отсутствуют сигналы, соответствующие октаэдрическому Al. Напротив, в спектрах MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$  присутствуют три основные линии, которые можно отнести к разновидностям  $\text{Si}[(4-n)\text{Si}, n(\text{Ga} + \text{Al})]$  с  $n = 0, 1$  и  $2$  в области сильного поля [161]. Первые две низкопольные линии  $^{29}\text{Si}$  постепенно смещаются в высокопольную область с уменьшением содержания Ga в цеолите. В отличие от своей  $\text{Na}^+$ -формы H-Ga-MOR не дает заметной линии  $^{71}\text{Ga}$ , соответствующей каркасным тетраэдрическим формам. Сопоставление этих данных позволило авторам предположить постепенную миграцию галлия из изолированных тетраэдрических каркасных участков во внекаркасные позиции во время прокаливания их  $\text{NH}_4^+$ -обменной формы при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Вероятно разложение  $\text{NH}_4^+$  (происходящее при  $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ , по данным ТГ/ДТА) приводит к дегидратированному  $\text{H}^+$ , поляризующая способность которого может быть достаточно сильной, чтобы разорвать и восстановить связи Si–O–Ga в мордените. Однако это не относится к связям Si–O–Al, поскольку во всех спектрах ЯМР MAS  $^{27}\text{Al}$  наблюдается линия около 55 м.д., типичная для тетраэдрического Al с более высокой интенсивностью. Кроме того, заметно уменьшается относительная интенсивность линии  $\text{Si}[3\text{Si}, 1(\text{Ga} + \text{Al})]$  около 105 м.д. в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  MAS H<sup>+</sup>-формы всех образцов морденита по сравнению с исходными образцами.

Авторы другой работы подтвердили с помощью данных рентгеновской абсорбционной спектроскопии включение галлия в каркас цеолита Beta [167]. Было установлено, что в свежеприготовленных образцах GaAl-ZEOL галлий существует только в тетраэдрическом окружении. Это можно объяснить тем, что все атомы Ga находятся внутри каркасной структуры Beta-цеолита с расстояниями Ga–O 1,80 Å. Это значение находится между значениями для тетраэдров  $\text{GaO}_4$  в  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (1,83 Å) и расстояниями Si–O (1,61 Å) и Al–O (1,72 Å), приведенными в работе [168]. С другой стороны, полученные расстояния Ga–O полностью согласуются с полученными методом порошковой нейтрографии данными для галлосиликатного содалита [169]. После прокаливания и дегидратации спектры EXAFS изменяются; анализ полученных данных дает смешанное окружение атомов Ga в образце после термообработки. После прокаливания полученные расстояния для 45 % атомов Ga в октаэдрических позициях составляют 1,75 и 2,03 Å, что свидетельствует о более искаженных октаэдрах  $\text{GaO}_6$ , чем в свежеприготовленном образце. Октаэдрическая координация была также обнаружена для 25 % атомов Ga в обезвоженном образце GaAl-ZEOL. Это объясняется миграцией некоторых тетраэдрически координированных атомов Ga (каркасные позиции) в октаэдрические окружения (внекаркасные позиции) с расстояниями Ga–O около 1,8 и 2,0 Å. С.

Lamberti с соавторами получили аналогичные выводы в исходной системе Ga-MFI, анализируя данные EXAFS [170].

Сообщается об очень интересном исследовании по характеристике галлосиликатов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов. В работе [171] было установлено, что образцы, прокаленные при разной температуре, проявляют свойства кислоты Бренстеда или Льюиса в зависимости от частичного или полного перехода ионов  $Ga^{3+}$  во внекаркасные позиции.

*Хромсодержащие цеолиты.*

Хром (III) в качестве гетероатома в цеолитах используется достаточно мало. Лишь несколько работ посвящены синтезу хромсиликатов и характеристике их с помощью ИК-спектроскопии, ЭПР УФ-видимой области, XRPD и ЯМР твердого тела  $^{53}Cr$  [172-173]. В частности, наличие полосы поглощения при  $960\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре свидетельствовало об изоморфном внедрении в цеолитовый каркас. По данным работы [174] в спектрах ЭПР образцов хромсиликатов был обнаружен сигнал с  $g = 1,98$ , который был отнесен к дисперсному гидроксиду хрома  $[Cr(OH)_3 \cdot nH_2O]$ . При нагревании образцов выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  интенсивность этого сигнала уменьшается. Авторы предположили, что это может быть обусловлено дегидратацией гидроксида с образованием  $Cr_2O_3$  или окислением ионов  $Cr^{3+}$  в частицах оксида хрома. Последнее предположение было подтверждено появлением сигнала от ионов  $Cr^{5+}$ , интенсивность которого возрастала с повышением температуры прокаливания.

*Введение четырехвалентных элементов в каркас цеолита.*

Титансодержащие катализаторы были синтезированы путем изоморфного замещения кремния титаном в работах [175-178]. Кроме того, в работах [176-179] представлен синтез титансиликалата-1 путем внедрения титана в решетку цеолита типа MFI. Изоморфное замещение Ti(IV) в положение кремния в тетраэдрическом каркасе было обнаружено методом XANES.

В каркас цеолита типа MFI был успешно внедрен германий (IV) [180-183]. Авторы работы [182] исследовали систему Ge-ZSM-5 при разных концентрациях германия до и после удаления темплата. Полученные результаты позволили им сделать вывод об изоморфном замещении германия в каркасе цеолита.

*Введение пентавалентных элементов в каркас цеолита.*

Среди пентавалентных элементов для изоморфного замещения чаще всего используют ванадий (V). Наиболее изучена система ванадийсиликат-1 и -2. Локальное окружение видов  $V^{5+}$ , встроенных в цеолитовые каркасы, значительно отличается от окружения трехвалентных и четырехвалентных элементов. М. Апро с соавторами [184-185] показали, что частицы  $V^{5+}$  связаны с каркасом цеолита через три связи  $V-O-Si$  и имеют четвертый атом кислорода,

расположенный на коротком расстоянии, за счет двойной связи  $V=O$ . Локальное окружение таких видов  $V^{5+}$  является тетраэдрическим.

В работе [186] показано, что в каркас цеолита типа MFI был встроен мышьяк (V).

*Введение двухвалентных элементов в каркас цеолита.*

Внедрение двухвалентных гетероатомов в цеолиты встречается значительно реже, чем трех- и пятивалентных элементов. Это связано с тем, что различие двух единиц формального заряда по отношению к кремнию единиц  $SiO_4$  делает изоморфное замещение на  $Si(IV)$  непростым. Несмотря на такие трудности, в литературе имеется несколько сообщений о введении двухвалентных элементов в каркас цеолита: Zn [187-188], Mn [189], Mg [190], Co [191], Cu [192]. Авторы работы [189] сообщили о внедрении  $Mn^{2+}$  в каркас силикалита-2 (ZSM-11 или MEL). Изоморфное замещение в позиции  $Si^{4+}$  доказано методом ЭПР. Было показано, что марганец восстанавливается до  $Mn^{2+}$  при гидротермальном синтезе и включается в каркас силикалита-2 после прокаливании при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшее прокалывание при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  не влияет на кристалличность, но окисляет практически весь  $Mn^{2+}$  в каркасе до  $Mn^{3+}$ .

Таким образом, в зависимости от типа катиона, условий гидротермальной обработки исходного геля и термохимической обработки готового продукта модифицирующий элемент  $M^{n+}$  может быть фиксирован: 1) в составе отдельной (оксидной или гидроксидной) фазы внутри полостей или вне силикатных кристаллов с соответствующей октаэдрической (для катионов переходных элементов) и тройной (для бора) координацией; 2) в катионных позициях в качестве частицы, нейтрализующей отрицательный заряд каркаса; 3) в кремнекислородном каркасе с тетраэдрической симметрией окружения атомами кислорода, в позициях, изоморфных катионам  $Si^{4+}$ . От состояния и степени координации катионов  $M^{n+}$  будут зависеть каталитические свойства полученных силикатов.

### **1.3 Основные закономерности превращения индивидуальных углеводородов $C_2-C_4$ на цеолитных катализаторах**

#### **1.3.1 Активные центры немодифицированных пентасилов**

Как каталитическая активность, так и селективность цеолитов в различных гетерогенно катализируемых процессах сильно зависят от их кислотных свойств. Детальное понимание кислотных свойств важно для создания, модификации и практического применения катализаторов на основе цеолитов. Для изучения каталитической активности цеолитов важно знать природу кислотных центров (кислотные центры Бренстеда или Льюиса), их силу или распределение кислотных центров по силе, концентрацию и местонахождение кислотных

центров, а также детали их взаимодействия с адсорбированными молекулами. Кислотные центры, расположенные на внешней поверхности цеолита, являются общедоступными; доступность внутри микропористой системы зависит от размеров порового пространства. Эта связь тесно связана с локальной геометрией кислотных центров, положением атомов Al и химической средой [193-194].

В цеолитах присутствуют как кислотные центры Бренстеда, так и Льюисовские кислотные центры. Подвижные протоны, которые являются противоионами тетраэдров, в кислотных цеолитах называют мостиковыми бренстедовскими кислотными центрами (рисунок 1.7) [195-196]. Именно они определяют кислотные свойства цеолита. Протоны могут быть включены в каркас цеолита путем (1) ионного обмена в кислой среде, если цеолит стабилен в этих условиях; (2) обмена с ионами аммония с последующей термической обработкой, в результате которой происходит разложение аммонийной формы цеолита с выделением газообразного аммиака; (3) дегидратации поливалентных катионообменных цеолитов, включая гидролиз катионов. Слабые бренстедовские кислотные центры находятся в цеолитах как силанольные OH- группы, образующиеся на дефектах структуры цеолитов (рисунок 1.7) [196]. Следует отметить, что силанольные группы могут присутствовать в цеолитах любой кислотности.

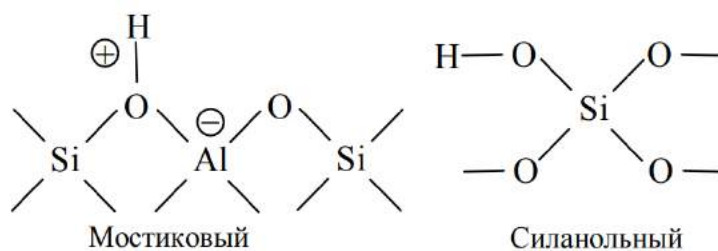


Рисунок 1.7 – Строение бренстедовских кислотных центров в цеолитных катализаторах

Существует пять различных возможных окружений атома кремния, обозначаемых как Si(*n*Al), где *n* ( $0 \leq 4$ ) означает количество атомов алюминия, соединенных через кислород с кремнием. Поскольку только звенья Si(4Al), Si(3Al), Si(2Al) и Si(1Al) связаны с мостиковыми OH-группами, может быть четыре возможных типа мостиковых OH-групп:  $\text{Al}_3\text{Si}-\text{OH}-\text{AlSi}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_2-\text{OH}-\text{AlSi}_3$ ,  $\text{AlSi}_2\text{Si}-\text{OH}-\text{AlSi}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{Si}-\text{OH}-\text{AlSi}_3$ . При более высокой электроотрицательности окружающих атомов сдвиг электрона от менее электроотрицательного H к более электроотрицательному O будет сопровождаться ослаблением связи O-H [197]. Также очевидно, что концевая OH-связь будет намного прочнее (и, следовательно, менее кислой), чем мостиковая OH-связь.

Льюисовские кислотные центры образуются за счет дегидроксилирования в процессе высокотемпературной активации цеолитов (рисунок 1.8). Впервые механизм

дегидроксилирования водородной формы цеолитов был предложен Шиманским [198] и Рабо [199]:

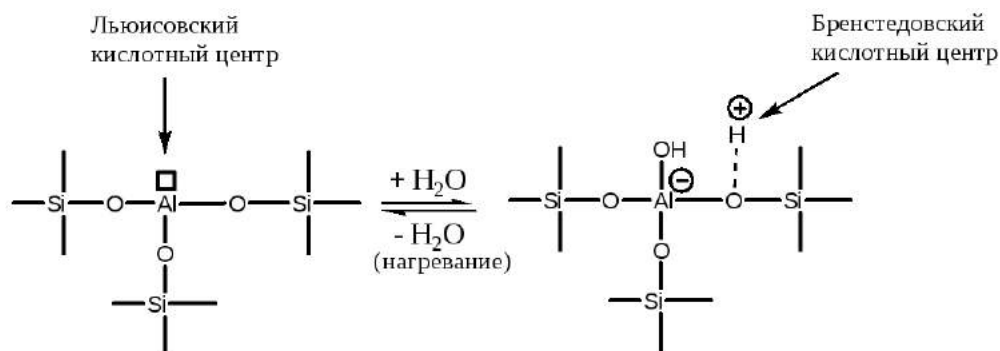


Рисунок 1.8 – Строение льюисовских кислотных центров в цеолитных катализаторах

Авторами работы [200] предложен механизм образования водородной формы цеолита Y из аммонийной формы. Предполагается, что в процессе обработки цеолита NaY растворами аммонийных солей образовавшиеся при гидролизе соли протоны замещают катионы натрия и образуют мостиковые гидроксилы разной кислотности (В-центры).

Дегидроксилирование  $\text{NH}_4$ -формы цеолита начинается при температуре 200 °С. В первую очередь разрушаются слабокислотные В-центры, превращаясь в L-центры. Разрушение H-формы цеолита происходит из-за необратимого удаления атома кислорода решетки в процессе дегидроксилирования.

Позднее авторы работы [201] предположили, что за льюисовскую кислотность в цеолитах ответственны вне решеточные алюминийсодержащие структуры, образующиеся в процессе высокотемпературного дегидроксилирования. Подобной точки зрения придерживаются А. Zecchina и С. Otero Arean [202]. Согласно им, природа льюисовских кислотных центров одинакова как в фожазитах, так и в цеолитах с более высоким отношением Si/Al. В работах [203-204] авторы связали льюисовскую кислотность в высококремнистых цеолитах с решеточными трехкоординированными ионами алюминия и кремния, что также согласуется с предложенной схемой дегидроксилирования водородной формы цеолитов (рисунок 1.8).

Кислотные центры Льюиса являются электроноакцепторными центрами. В цеолитах такими центрами могут являться или обменные катионы, или различные алюминийсодержащие структуры, образующие дефекты, – так называемые истинные льюисовские центры. Происхождение льюисовской кислотности в цеолитах может быть разным и зависит от структуры и химического состава материалов. В отличие от льюисовских катионных центров, структура истинных льюисовских центров остается дискуссионной до настоящего времени.

Информацию о кислотных свойствах можно получить различными методами. Стандартным методом характеристики кислотных центров в настоящее время является ИК-спектроскопия, в основе которого лежит метод спектрального зонда. О свойствах центров адсорбции судят по спектрам поглощения адсорбированных молекул, а также по наблюдающемуся при адсорбции изменению положения полос поглощения. Этот метод позволяет надежно идентифицировать взаимодействие молекул-зондов с протонными, апротонными и основными центрами поверхности, количественно охарактеризовать силу отдельных центров, а также определить концентрацию каждого типа поверхностных центров.

Анализ ОН-групп – это важный этап в понимании механизма процессов, протекающих на поверхности катализаторов и носителей, поскольку они представляют собой чувствительный зонд, позволяющий получить непосредственную информацию о качественных отличиях элементов структуры поверхности в связи с условиями получения, введением модифицирующих добавок и т.п. ИК-спектроскопия ОН-групп позволяет не только различить мостиковые протоны и силанольные группы, но и мостиковые кислотные центры, расположенные в больших и малых полостях цеолита [196]. Идентификацию ОН-групп поверхности проводят путем анализа полос поглощения (П.П.) в области ИК-спектра 3600-3800  $\text{см}^{-1}$ . Цеолит H-ZSM-5 содержит по меньшей мере три различных типа гидроксильных групп. П.П. при 3605  $\text{см}^{-1}$  характерна для кислых (Al-(OH)-Si) – ОН групп [205]. Интенсивность этой полосы увеличивается с увеличением содержания Al, и пик исчезает при обмене с получением аммонийной формы цеолита  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  [206]. Эти ОН-группы выполняют роль брэнстедовских кислотных центров (В-центры) и ответственны за каталитическую активность цеолитов в реакциях кислотного типа [207]. ПП при 3720-3740  $\text{см}^{-1}$  характеризует силанольные (терминальные) Si-ОН-группы, находящиеся на поверхности кристалла цеолита или в местах дефектов кристаллической решетки, а также на поверхности аморфной фазы кремнезема, присутствующего в цеолитах в качестве примесей [208-210]. Наличие или отсутствие этой полосы поглощения в ИК-спектрах цеолитов может служить показателем степени кристалличности и фазовой чистоты цеолита. Большинство образцов ZSM-5 также имеют третью широкую полосу поглощения в ИК-спектре с центром в области 3500  $\text{см}^{-1}$ , которая, по-видимому, связана с дефектами в кристаллической структуре, возможно, вложенными силанолами, которые необходимы для компенсации заряда на катионной вакансии.

Прямую информацию о различных гидроксильных группах можно также получить с помощью метода  $^1\text{H MAS ЯМР}$  [211-214]. Первые работы в этом направлении были выполнены D. Freude и H. Pfeifer [211, 215]. На основании экспериментальных данных они установили, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H MAS}$  фожазитов наблюдается пять линий: (1) – обусловлена наличием некислотных (силаноловых) гидроксидов на поверхности кристаллитов цеолита и в местах

дефектов кристаллов; (2) – относится к мостиковым группам ОН, включающим атомы  $O^1$ , и указывает на цеолитные суперкаркасы цеолитов фожазитового типа; (3) – характерна для протонов на атомах  $O^3$  и указывает на другие атомы кислорода в содалитовых решетках; (4) – обусловлена остаточными количествами ионов аммония ( $NH^{4+}$ ); (5) – связана с группами Al-ОН, присоединенными к некаркасным Al. Затем идею о применении спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$  для характеристики кислотных ОН-групп подхватили многие другие исследователи [216-219]. Hunger с соавторами обобщил данные по химическому сдвигу для кислых протонных, некислотных Si-ОН и Al-ОН групп в различных цеолитах [220].

Помимо протонного резонанса, для исследования брэнстедовских кислотных центров используют спектроскопию ЯМР на ядрах  $^{27}Al$  и  $^{29}Si$  [215, 221]. Подробный обзор по применению спектроскопии ЯМР на различных ядрах для исследования гидроксильных групп в цеолитах: их образования, структуры, подвижности протонов, взаимодействия с молекулами зондами, локализации в полостях и каналах опубликован Хунгером [222].

Совместное изучение ИК-спектров ОН-групп в цеолитах со спектрами ЯМР MAS  $^{29}Si$  позволяет получить информацию о геометрии мостиковых гидроксидов и количестве близлежащих атомов Al. В спектрах MAS ЯМР цеолитов А и X ( $Si/Al = 1$ ) присутствует только сигнал Si (4Al), характерный для ОН-группы  $Al_3Si-OR-AlSi_3$  [223-224]. Напротив, цеолит Y ( $Si/Al \approx 2,5$ ) дает отдельные сигналы  $^{29}Si$  от звеньев Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) и Si(OAl). По данным ИК-спектроскопии в спектрах цеолитов X присутствует только одна полоса Si- $O_1H-Al$  (при  $3652-3660\text{ см}^{-1}$ ) ( $Si/Al < 2,00$ ) [225]. Для цеолитов Y обнаружены две отчетливые гидроксильные полосы: Si- $O_1H-Al$  ( $3631-3647\text{ см}^{-1}$ ) и Si- $O_3H-Al$  (ок.  $3550\text{ см}^{-1}$ ) ( $Si/Al = 2,00-7,02$ ). Третья полоса ( $3600\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается только в сильно dealюминированном цеолите Y ( $Si/Al = 7,02$ ). ИК-частота полосы Si- $O_1H-Al$  сильно зависит от соотношения Si/Al и сдвигается от  $3660$  до  $3631\text{ см}^{-1}$  при увеличении отношения от 1,06 до 7,02. Сравнение этих результатов со спектрами ЯМР MAS  $^{29}Si$  позволило предсказать четыре типа групп Si- $O_1H-Al$  с разной кислотной силой [225]. Эти ОН-группы были классифицированы как ОН(1), ОН(2), ОН(3) и ОН(4). В цеолите X были обнаружены группы ОН(2), ОН(3), обладающие низкой кислотностью. В цеолите Y обнаружены три максимума, соответствующие сильным кислотным центрам ОН(2), ОН(3) и ОН(4). Было высказано предположение, что наиболее кислые гидроксильные группы ОН(4), соответствуют кластерам  $Si_3Si-OH-AlSi_3$ , в которых алюминий окружен наибольшим числом атомов Si и для него характерен сигнал в спектрах ЯМР Si(1Al), соответственно менее кислые группы ОН(1) соответствуют кластеру  $Al_3Si-OH-AlSi_3$  и, таким образом, сигналу ЯМР S(4Al).

Общепризнанным способом определения силы кислотных центров и их количества является метод термопрограммируемой десорбции (ТПД) основных молекул, таких как  $NH_3$ ,



пиридин, н-бутиламин, хинолин и т.д. [226]. Температурно-программируемая десорбция аммиака обычно включает насыщение поверхности аммиаком при определенных условиях адсорбции с последующим линейным изменением температуры образца в потоке инертного газа. За концентрацией аммиака в отходящем газе следят с помощью абсорбции, титрования, масс-спектрометрии или простой газохроматографической установки. В качестве альтернативы эксперимент можно проводить на микровесах и непрерывно отслеживать изменения массы образца. При характеристике кислотных центров в цеолитах с помощью ТПД количество аммиака, десорбирующегося выше определенной температуры, принимают за концентрацию кислотных центров, а температуры максимумов пиков десорбции ТПД-спектров принимают за силу кислотных центров. Однако спектры часто бывают относительно широкими, и, кроме того, ТПД сам по себе не дает никакой информации о расположении кислотных центров, с которых десорбируется молекула зонда. В связи с этим, многие исследователи оценивают спектры ТПД в сочетании с другими методами, такими как ИК-спектроскопия, для определения расположения участков, высвобождающих молекулы зонда [227-230]. Из-за простоты проведения метода ТПД существует множество исследований, в которых применяется этот метод [231-234].

В качестве других методов исследования кислотных характеристик можно отметить метод микрокалориметрии, основанный на измерении энтальпий кислотно-щелочных взаимодействий в цеолитах [235]. Метод включает дозирование аликвот эталонного основания на твердое вещество, выдержанное при данной температуре. Дозирование продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто насыщение. Калориметрические данные обычно отображаются в виде графика зависимости энтальпии адсорбции от покрытия. Этот метод очень полезен для понимания влияния структуры на силу кислотного центра. Корреляция между теплотой адсорбции и сродством к протону в газовой фазе обеспечивает основу для более полного описания термохимии реакций переноса протона в цеолитах. Однако у этого метода есть несколько неотъемлемых ограничений, которые требуют его использования в сочетании с другими методами исследования. Во-первых, адсорбция может происходить на участках Бренстеда, участках Льюиса или в результате любого сочетания сил поверхностного притяжения. Во-вторых, даже если можно продемонстрировать, что связывание происходит в результате индуцированной переносом протона адсорбции в центрах Бренстеда на поверхности твердого тела, теплота адсорбции не является мерой сродства к протону в центре. В-третьих, должна быть выбрана температура, обеспечивающая достаточную подвижность, чтобы все доступные центры связывания были отобраны в пределах временной шкалы эксперимента. В противном случае дифференциальные теплоты представляют собой некоторый тип кинетически усредненного распределения, а не распределение прочности связи, которое можно

интерпретировать с помощью равновесной термодинамики. С другой стороны, при слишком высоких температурах могут протекать химические реакции, и тогда измеряемые теплоты представляют собой сложную смесь энтальпий адсорбции и реакции. Совместное использование калориметрических и ИК-измерений для характеристики кислотных центров цеолита H-Y было проведено Mitani с соавторами [236].

Таким образом, суммируя вышесказанное, можно отметить, что одного метода недостаточно для характеристики и интерпретации кислотных центров цеолита, а также для предсказания каталитической активности и селективности. Больше информации о структуре кислотных центров цеолитов можно получить, если сочетать различные физико-химические методы исследования, включая ЯМР, ИК-спектроскопию, ТПД и ряд других.

### 1.3.2 Активные центры металлсодержащих пентасилов

Для решения проблемы увеличения селективности процессов, протекающих на цеолитах, необходимо знать, какие именно центры принимают участие в протекании той или иной реакции, и на основании этого регулировать кислотную функцию катализаторов. Введение соединений металлов улучшает каталитическую активность цеолитов в реакции ароматизации без изменения морфологии цеолита. Исследователи оценили свойства большого количества металлосодержащих катализаторов HZSM-5, намереваясь добиться более высокой селективности по ароматическим соединениям. Авторы работы [237] исследовали промотирующее влияние соединений Pt на реакцию ароматизации и обнаружили, что образование нафталина эффективно ингибируется после введения Pt. В работе [238] было показано, что катализатор Ni-ZSM-5 проявляет высокую дегидрирующую активность в реакции ароматизации n-пентана. По сравнению с цеолитным катализатором HZSM-5 выход ароматических углеводородов увеличился с 13,8 до 25,3 %. Высокий выход ароматических углеводородов объяснялся увеличением числа кислотных центров Льюиса, а также активной ролью ионов  $Ni^{2+}$  в преобразовании олефиновых промежуточных соединений в ароматические углеводороды. Авторы другой работы указали, что активным катализатором ароматизации алканов является Ag-HZSM-5 [239]. В случае изобутана селективность по ароматическим углеводородам при температуре 773 К составила 60 % при превращении изобутана 68 %. Полученные результаты позволили им предположить, что Ag-ZSM-5 дает более низкую селективность по метану, а этан из-за присутствия Ag способствует активации дегидрирования алканов. Анализ первичных продуктов показал, что Ag-ZSM-5 резко усиливает расщепление связи C-H исходных алканов. Костынюк А. и его коллеги указали, что цеолитные катализаторы HZSM-5, промотированные соединениями Fe и Mo, проявляют более высокую селективность

по ароматическим соединениям в реакции ароматизации 1-гексена, чем исходные катализаторы HZSM-5 [240]. В работе [241] авторы исследовали процесс совместной ароматизации легкой нефти с высоким содержанием углеводородов C<sub>5</sub> с н-гексаном на катализаторе ZnGa/ZSM-5 и обнаружили, что катализаторы HZSM-5, содержащие Zn и Ga, также могут способствовать реакциям дегидрирования и ароматизации легких алканов. Asaftei и его сотрудники [242] модифицировали цеолит HZSM-5 различными активными металлами и обнаружили, что активность в реакции ароматизации уменьшается в следующем порядке: Zn-HZSM-5 ≥ Ag-HZSM-5 > Ni-HZSM-5 > HZSM-5. Авторы другой работы исследовали каталитическую активность металлсодержащих цеолитов, модифицированных наноразмерными порошками платины, никеля, железа и цинка, в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти и была отмечена интенсификация реакций ароматизации углеводородного сырья [243]. В работе [244] была проведена оценка влияния различных соединений Mo, использованных для приготовления катализатора Mo/ZSM-5, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Показано, что наиболее эффективной добавкой к цеолиту типа ZSM-5 является наноразмерный порошок молибдена, который характеризуется высокой дисперсностью, что облегчает его миграцию в объем цеолита и способствует увеличению активности и стабильности Mo-содержащего цеолитного катализатора в процессе неокислительной конверсии метана.

В результате проведенного скрининга потенциальных промоторов ароматизации (Cu, Zn, Cd, редкоземельные элементы, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni, Fe, Pt) установлено, что металлы Zn и Ga являются основными промотирующими компонентами, тогда как другие металлические компоненты обычно вводят в катализаторы в качестве второго металла [245-246].

### 1.3.2.1 Химическое состояние соединений Zn

Использование цинка в качестве добавки к катализатору перспективно вследствие его сравнительной дешевизны, недефицитности и эффективности. Обычно катионы цинка вводят в цеолит путем ионного обмена в растворе с соответствующими азотнокислыми (или другими) солями (Zn-ZSM-5). Кроме того, можно применять метод пропитки (ZnO/H-ZSM-5), механическое смешение соли или оксида металла с цеолитом (ZnO+H-ZSM-5), а также метод изоморфного замещения ([Zn]ZSM-5). В настоящее время химическое состояние соединений Zn в цеолите HZSM-5 исследовано в нескольких работах [90, 247-249]. Изучение состояния активных центров в цинксодержащих катализаторах проводилось с помощью методов: инфракрасная (ИК) спектроскопия, температурно-программируемая десорбция (ТПД) основных

тестовых молекул, спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением протона под магическим углом ( $^1\text{H MAS ЯМР}$ ), микрокалориметрия, ионный обмен, тестовые реакции, адсорбция/десорбция, рентгеновское поглощение вблизи краевой структуры (XANES) и тонкой структуры с расширенным поглощением рентгеновских лучей (EXAFS). Обобщая результаты проведенных исследований, можно сделать вывод, что химическое состояние форм цинка сильно зависит от способа введения цинка в катализатор и от концентрации цинка. В зависимости от способа введения цинк может занимать каркасное, некаркасное, обменное положение или располагаться на внешней поверхности. Состояние соединений Zn в цеолитах HZSM-5 может быть следующим:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $[\text{ZnOH}]^+$  или  $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$ .

Для Zn-содержащих цеолитных катализаторов, приготовленных методом ионного обмена, большинство соединений Zn существует в форме соединений  $[\text{ZnOH}]^+$ , которые представляют собой кислотные центры Льюиса с функцией дегидрирования [250-252]. Н. Berndt с соавторами охарактеризовал катализаторы Zn/HZSM-5 методом TPSR/CO и обнаружил образование  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  [252]. Они предположили, что активными центрами являются гидроксидкатионы цинка  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$  и предложили следующую формулу реакции:



Из-за плохой термодинамической стабильности частиц  $[\text{ZnOH}]^+$  реакции дегидратации протекают при высокой температуре. При низкой концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  реакции дегидратации между частицами  $[\text{ZnOH}]^+$  и OH-группами приводят к образованию частиц  $\text{Zn}^{2+}$ , которые взаимодействуют с двумя центрами Al с образованием структуры  $[\text{O}^- - \text{Zn}^{2+} - \text{O}^-]$ . Посредством адсорбции пиридина на Zn-модифицированном цеолите, Якерсон и его коллеги пришли к аналогичному выводу, что один катион  $\text{Zn}^{2+}$  может заменить два протона и взаимодействовать с двумя Al-центрами [253]. Авторы [90] также полагают, что структуры  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$  являются нестабильными, и, если существуют, то разлагаются при нагревании.

Tamiyakul [250] при обработке водородом Zn-содержащих цеолитных катализаторов, полученных методом ионного обмена, показал, что частицы  $[\text{ZnOH}]^+$  превращаются в частицы  $[\text{ZnH}]^+$  по следующей схеме:



Авторы другой работы для катализатора Zn-ZSM-5 обнаружили существование гексааквакомплексов  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , которые могут гидролизиться с образованием  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  [88]. Penzien и его коллеги провели поэтапный ионный обмен цинка, используя цеолит типа BEA, и обнаружили, что цинк в нем может присутствовать в виде катионов  $\text{Zn}^{2+}$ , находящихся в непосредственной близости от двух каркасных атомов алюминия, в виде  $(\text{Zn-O}-$

$Zn^{2+}$ , образованных на близлежащих парах каркасного алюминия, и в виде ZnO, в зависимости от концентрации цинка [254].

При введении цинка способом пропитки водородной формы цеолита водным раствором нитрата цинка с последующим прокаливанием кристаллы ZnO распределяются либо внутри пор цеолитов HZSM-5 в виде нанокластеров ZnO, либо – в виде крупных частиц на внешней поверхности цеолитов [255]. Колягин и его коллеги обнаружили в цеолите Zn/H-MFI, приготовленном пропиткой водным раствором  $Zn(NO_3)_2$ , три вида цинка: 1) малые скопления ZnO внутри пор; 2) большие кластеры ZnO на внешней поверхности; 3) катионы цинка ( $Zn^{2+}$  или ZnOH) [248]. В работе [256] авторы исследовали Zn-содержащие цеолиты, полученные четырьмя способами, включая пропитку, ионный обмен, физическое смешивание с ZnO и прямой синтез. На основании полученных данных авторы доказали, что состояние и распределение поверхностных форм цинка в Zn-содержащих цеолитах связаны с методом получения. В образцах ZnO+H-ZSM-5 большинство поверхностных форм цинка присутствует в виде ZnO, на долю которого приходится около 87 %, тогда как в ZnO/HZSM-5 доля поверхностных форм ZnO составляет всего 28 %. Однако для Zn-ZSM-5 и ([Zn]ZSM-5) на поверхности цеолита преобладают исключительно формы цинка, имеющие тесное взаимодействие с цеолитной структурой. Y. Ni и его коллеги получили наноразмерный цеолит H[Zn,Al]ZSM-5 путем прямого синтеза и обнаружили, что метод прямого синтеза приводит к диспергированию частиц цинка и часть введенного цинка встраивается в цеолитную структуру [257].

К. Osako и его коллеги [258] указали, что в образце Zn-содержащего катализатора, полученного методом простого механического смешения ZnO и HZSM-5, происходит твердотельный ионный обмен между частицами ZnO и H-ZSM-5 по уравнению 1.3:



Таким образом, анализ литературных данных показывает, что вопрос о состоянии цинка в цеолитах, природы цинксоодержащих структур в Zn-содержащих цеолитах и их влияние на последующие каталитические характеристики остается достаточно дискуссионным. Это может быть обусловлено тем фактом, что одновременно разные цинксоодержащие формы, присутствующие в цинксоодержащих цеолитных катализаторах, могут проявлять разную активность в превращении углеводородов.

### 1.3.2.2 Химическое состояние соединений Ga

Интерес к галлийсодержащим цеолитам типа ZSM-5 обусловлен их высокой селективностью в отношении образования ароматических углеводородов в процессе каталитической конверсии легких алканов и алкенов. Использование различных методов приготовления Ga-содержащих цеолитных катализаторов влияет на дисперсионное состояние частиц Ga. При введении ионов галлия методом пропитки большая их часть остается вне каналов цеолита [259-262]. Это можно объяснить большим радиусом сольватированных частиц  $Ga^{3+}$  и электростатическими помехами, возникающими из-за компенсации трех отрицательных зарядов решетки [112, 263]. Предварительная обработка катализатора водородом может изменить химическое состояние  $Ga_2O_3$  [264]. В настоящее время проведено много исследований потенциальных реакций с участием частиц  $Ga_2O_3$  в восстановительной водородной атмосфере. Исследование поглощения рентгеновских лучей *in situ*, проведенное Мейтцнером и его сотрудниками [265], показало, что частицы  $Ga_2O_3$  восстанавливаются до частиц  $Ga_2O$ , которые мигрируют в поры цеолитов HZSM-5 в восстановительной атмосфере и при высокой температуре. Впоследствии эти движущиеся частицы  $Ga_2O$  реагируют с протоном  $H^+$  кислоты Бренстеда, что приводит к образованию активных частиц галлия [266-271]:



Однако, независимо от способа приготовления Ga-содержащих цеолитных катализаторов, валентность частиц Ga в образующемся катализаторе всегда трехвалентна – +3 [271-272].

По данным работ [273-274] предполагается, что частицы  $Ga^+$  могут адсорбировать водород с образованием частиц дигирида галлия. В свою очередь, частицы  $[GaH_2]^+$  также могут десорбировать  $H_2$  с образованием активных частиц  $Ga^+$ :



Было высказано предположение, что реакция  $Ga^+$  и протона кислоты Бренстеда приводит к образованию частиц  $[GaH]^{2+}$  [274]:



Кроме того, при охлаждении восстановленных частиц галлия до комнатной температуры происходит окислительно-восстановительная реакция между частицами Ga и атомами кислорода из каркаса цеолита HZSM-5 с образованием частиц  $Ga_2O_3$ ,  $[GaO]^+$  или  $[Ga(OH)_2]^+$  [273].

Трансформация всех этих частиц Ga указывает на то, что происходит ионный обмен между частицами Ga и цеолитом в восстановительной атмосфере. Частицы Ga мигрируют в каналы цеолита и подвергаются перераспределению с образованием участков дегидрирования. Однако химическое состояние активных центров дегидрирования низших алканов все еще остается спорным.

### 1.3.2.3 Химическое состояние соединений различных металлов

Для введения благородных металлов в цеолиты образцы обычно обрабатывают металлокомплексом. Последующая процедура восстановления дает металлические центры. Параметрами, влияющими на состояние и дисперсность металла, являются растворитель прекурсора, природа прекурсора и условия восстановительной обработки.

Благородные металлы вводились в Н-ЦВМ (российский аналог H-ZSM-5) Брагиным с соавт. [275]. Добавление платины привело к увеличению активности катализатора в ароматизации этана в 1,5-2,0 раза по сравнению с водородной формой цеолита. Параллельно авторы изучали электронное состояние платины в ходе реакции путем переноса образцов катализатора в инертной атмосфере в РФЭС-спектрометр [276]. На основании полученных результатов они предположили, что частично положительно заряженные частицы  $Pt^{7+}$  регулируют активность катализатора в ароматизации этана. Эта активная форма генерировалась *in situ* независимо от того, использовались ли изначально  $Pt^0/H$ - или  $Pt^{2+}/H$ -пентасилы [277]. Предварительное прокалывание  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  с ZSM-5 на воздухе приводит к разложению комплекса, миграции ионов  $Pt^{2+}$  в каналы цеолита и частичному восстановлению платины, а последующая обработка водородом приводит к дополнительному восстановлению, обеспечивающему равномерное распределение и стабильное диспергирование платины в каналах цеолита [278-279].

Авторы другой работы варьировали способ пропитки и, следовательно, диспергирование платины в H-ZSM-5 и установили, что начальная активность этих катализаторов в конверсии этана с образованием этена нечувствительна к диспергированию. Однако высокая дисперсность и, следовательно, тесный контакт между платиной и кислотными центрами цеолита приводит к более высокой электрофильности металлических кластеров [280].

Результаты, полученные в работе [281], показывают, что в катализаторе Mo-ZSM-5 неокислительной конверсии метана в бензол молибден стабилизируется в двух формах: частицы  $MoC_2$  размерами 2-10 нм, стабилизированные на внешней поверхности цеолита, и кластеры окисленного молибдена, обнаруживаемые методами ПЭМВР и ЭПР в каналах цеолита. На основе анализа полученных данных авторы делают вывод о том, что центрами активации

метана являются, преимущественно, именно кластерные структуры молибдена, локализованные в каналах цеолита.

### 1.3.3 Механизм превращения алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> на немодифицированных цеолитах

На немодифицированных цеолитах активация легких алканов в основном катализируется кислотными центрами Бренстеда. В настоящее время общепризнано, что способы активации алканов делятся на протолитический механизм и карбениево-цепной механизм [282-286].

#### Протолитический механизм

Протолитический механизм был впервые опубликован Naag W. O. в 1984 году [287]. Схема его представлена на рисунке 1.9.

В соответствии с протолитическим механизмом пентакоординированные карбокатионы являются общепринятыми промежуточными продуктами, а процесс активации протекает путем удаления небольших молекул, таких как водород или алканы, из пентакоординированных промежуточных карбокатионов, что приводит к образованию классических ионов карбения. В дальнейшем ионы карбения могут высвобождать протоны с образованием алкенов. Выбранный маршрут, протолитический крекинг или дегидрирование, зависит от связи реагирующего алкана, на которую попадет протон (C–C – связь или C–H – связь). Если протон атакует связь C–H, то он будет продуцировать ионы карбения и H<sub>2</sub> (активация дегидрирования). Если протон H<sup>+</sup> атакует связь C–C, то наблюдается образование ионов карбения и алканов (активация крекинга), которые снижают общую селективность по ароматическим соединениям.

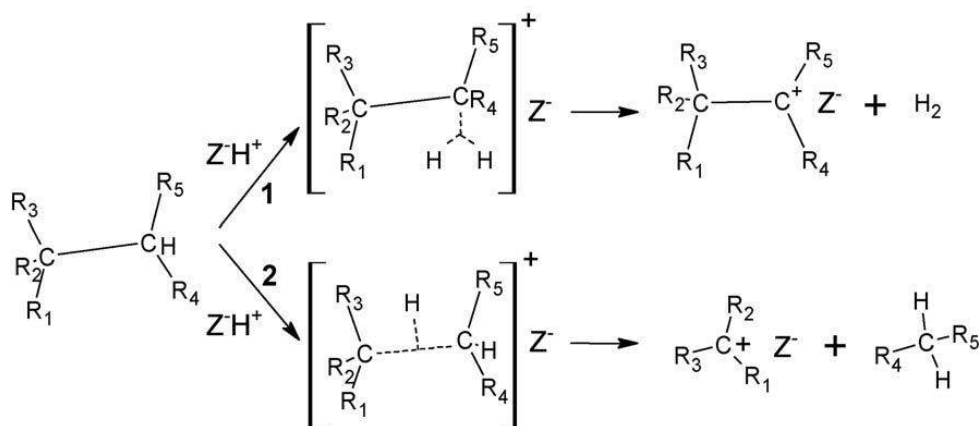


Рисунок 1.9 – Протолитический механизм активации алканов [282]

Хорошо известно, что энергия связи C–C и C–H составляет 332 и 414 кДж/моль соответственно. Таким образом, связь C–C с более низкой энергией связи легче подвергается протолитическому крекингу. Исследователями доказано, что скорость протолитического крекинга связи C–C в 1,5–2,0 раза выше, чем у связи C–H [288]. К. Osako также предположил,



что  $H^+$  атакует связь C–C, а не связь C–H на стадии активации алканов на цеолитных катализаторах [258]. Это указывает на то, что в протолитическом механизме алканов преобладает протолитический крекинг связи C–C, что сильно ограничивает селективность образования ароматических соединений.

### Карбениево-цепной механизм

Механизм карбениевой цепи представлен на рисунке 1.10. Реагенты и ионы карбения  $R_1^+Z^-$  на HZSM-5 могут подвергаться нескольким реакциям: перенос водорода (стадия 1) с образованием классических ионов карбения и алкана  $R_1H$ ;  $\beta$ -расщепление (стадия 2) с образованием алкенов и новых ионов карбения с меньшим количеством атомов углерода; депротонизация; изомеризация. Вновь образованные ионы карбения будут продолжать подвергаться процессу  $\beta$ -расщепления до тех пор, пока они не смогут продолжать расщепление. Механизм карбениевой цепи в основном представляет собой превращение между различными стабильными ионами карбения. Превращение алканов в алкены путем активации переноса водорода сопровождается образованием других алканов, что приводит к увеличению выхода низших алканов. Устойчивость ионов карбения возрастает с их степенью замещения: третичный III > вторичный II > первичный I > метил [289].

Таким образом, активация легких алканов на немодифицированном HZSM-5 происходит в основном за счет реакций крекинга и переноса водорода, что снижает общую селективность по ароматическим углеводородам.

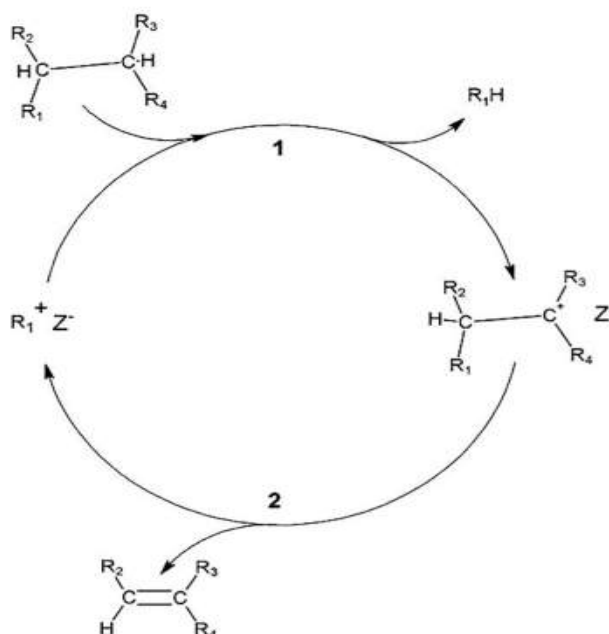


Рисунок 1.10 – Карбениево-цепной механизм активации алканов [282]

Ряд авторов полагает, что моно- и бимолекулярные механизмы слишком упрощенные, а для более полного понимания механизма кислотно-катализируемых превращений

углеводородов на цеолитах нельзя пренебрегать промежуточными комплексами, которые могут образовывать карбокатионы с поверхностью цеолита [290-296]. Так, Казанский В. и Сеченя И. предположили, что реальные промежуточные продукты не являются ионами карбения, а являются ковалентными алкоксидами (рисунок 1.11) [297-298]. При этом было обнаружено мало различий в стабильности между первичными, вторичными и третичными алкоксидами. Эти результаты, основанные на квантовых расчетах с кластерными моделями цеолита, были подтверждены другими исследователями [299-302].

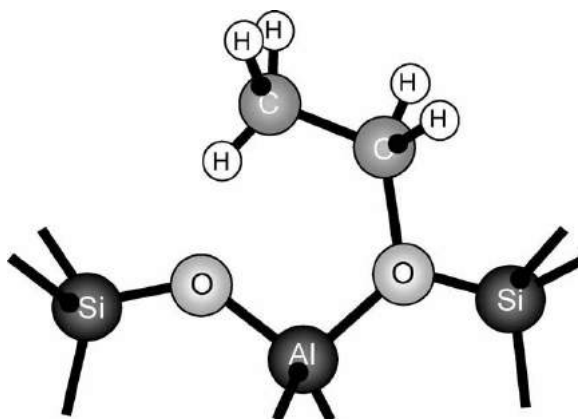


Рисунок 1.11 – Ковалентный алкоксид

Таким образом, в настоящее время общепризнано, что в присутствии цеолитов в H-форме активация легких алканов может происходить не только через классический механизм ионной цепи карбения, но и через протолиз связей C–H или C–C через переходные состояния ионов карбония. Карбоний-ионный механизм активации характерен для насыщенных углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> [303], а карбений-ионный цепной механизм для превращения алканов с бóльшей длиной цепи, при этом инициирование цепного механизма в последнем случае может происходить по карбоний-ионному механизму [304].

Процесс ароматизации алканов можно разделить на две стадии: превращение легких алканов в олефиновые углеводороды и превращение этих олефиновых углеводородов в ароматические соединения (рисунок 1.12). Этилен и пропен, образующиеся в результате превращения пропана (первая стадия на рисунке 1.12), образуют алкены C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> в результате реакции олигомеризации (стадия 3). В дальнейшем алкены C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> превращаются в соответствующие диены и алканы по реакции переноса водорода (стадия 4). Длинноцепочечные диены C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> подвергаются циклизации с образованием циклических алкенов (стадия 5). Затем эти циклические алкены превращаются в циклические диены и алканы в результате реакции переноса водорода (стадия 6). Наконец, перенос водорода от циклических диенов приводит к образованию соответствующих ароматических соединений и алканов (стадия 7). Следует отметить, что реакция переноса водорода (стадии 4, 6 и 7) повышает селективность образования

низших алканов, что объясняет причину низкой селективности в отношении образования ароматических соединений на немодифицированных цеолитных катализаторах.

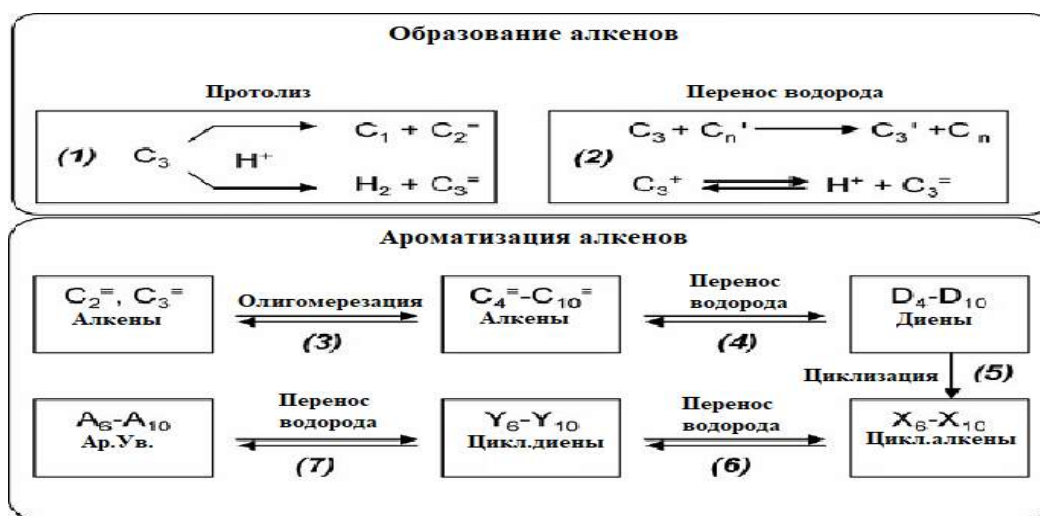


Рисунок 1.12– Схема ароматизации пропана на цеолитах HZSM-5 [305]

### 1.3.4 Механизм превращения алканов $C_2$ – $C_4$ на металлсодержащих цеолитах

Для увеличения скорости реакции и селективности в отношении образования ароматических углеводородов в состав цеолитных катализаторов вводят различные промотирующие добавки. На металлсодержащих бифункциональных цеолитных катализаторах взаимодействие между частицами металлов и цеолитом HZSM-5 приводит к образованию новых центров дегидрирования, что способствует активации стадии дегидрирования алканов по сравнению с цеолитными катализаторами в H-форме. Соответственно снижается образование низших алканов и повышается селективность по ароматическим углеводородам. Пидко Е. и van Santen R. предположили, что поляризация частиц металлов способствует разрыву связи C–H и, следовательно, подавляет активацию крекинга, а также активацию переноса водорода алканов [306]. Лукьянов Д. и др. показали, что вклад активации переноса водорода уменьшился с 20 до 5 % после добавления частиц Ga в катализаторы HZSM-5 [305]. Осако К. с сотрудниками указали, что активация стадии дегидрирования является доминирующей в активации алканов по сравнению с металлсодержащими катализаторами HZSM-5 [258]. Все исследователи согласны с тем, что кислотные центры цеолита способствуют стадиям крекинга, олигомеризации и циклизации, в то время как центры дегидрирования облегчают стадии дегидрирования и ароматизации [307]. На рисунке 1.13 показана общая схема превращения пропана на металлсодержащих цеолитных катализаторах. Она включает в себя последовательно стадии дегидрирования (стадии 1, 5, 9 и 10), протекающие на металлсодержащих центрах, олигомеризации (стадия 3) и циклизация

(стадия 7), протекающие на кислотных центрах самого цеолита. Стадии 2, 4, 6 и 8 соответствуют стадиям диффузии ароматических интермедиатов между центрами дегидрирования и протонно-кислотными центрами металлсодержащих цеолитных катализаторов.

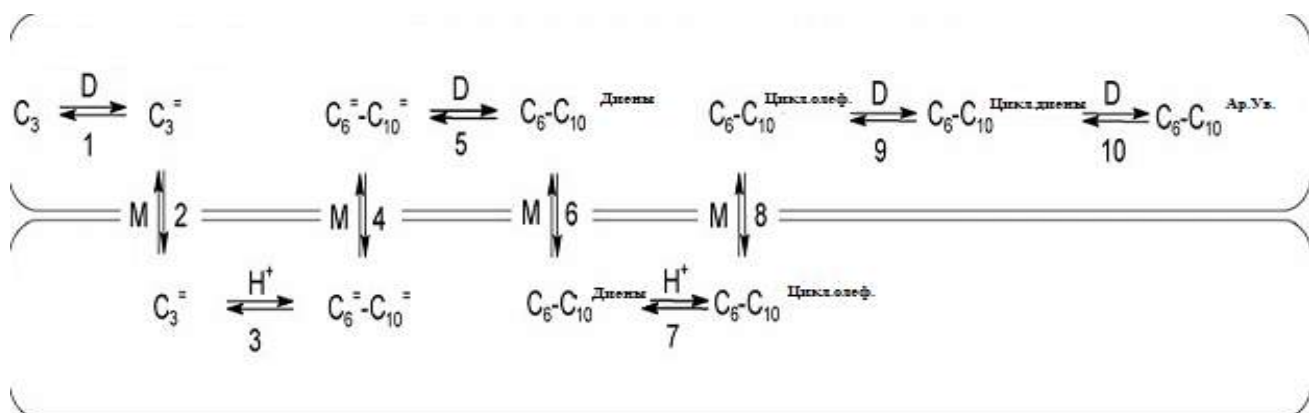


Рисунок 1.13 – Схема превращения пропана на металлсодержащих катализаторах ((H<sup>+</sup>) – протонные центры, (D) – центры дегидрирования и (M) – стадии миграции (диффузии)) [282]

Если на немодифицированном HZSM-5 процесс образования ароматических углеводородов сопровождается заметным образованием низших алканов, то на металлсодержащих цеолитных катализаторах добавление частиц металлов ингибирует их образование. Металлические частицы изменяют путь процесса ароматизации от реакций переноса водорода к реакциям дегидрирования, что повышает степень использования атомов углерода в процессе конверсии легких алканов [308-309]. Несмотря на почти единое мнение исследователей о том, что частицы металлов приводят к новому пути протекания реакции ароматизации посредством реакций дегидрирования (стадии 1, 5, 9 и 10), остается неясным вопрос – какие активные частицы металла участвуют в стадиях дегидрирования и участвует ли металл в других стадиях реакции кроме стадий дегидрирования?

На основании анализа литературных данных можно отметить, что наиболее активными катализаторами ароматизации низших алканов являются цеолиты, модифицированные цинком или галлием.

#### 1.3.4.1 Активные центры и механизм превращения алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> на цинксодержащих цеолитах

По литературным источникам, активные формы Zn могут существовать в виде Zn<sup>2+</sup> (рисунок 1.14-а) [310-312], [ZnOH]<sup>+</sup> (рисунок 1.14-в) [313] и [Zn-O-Zn]<sup>2+</sup>. (рисунок 1.14-с) [314-315].

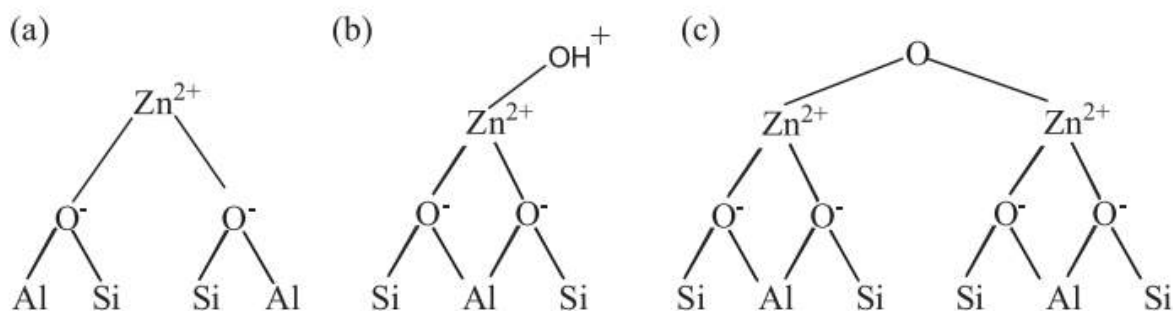
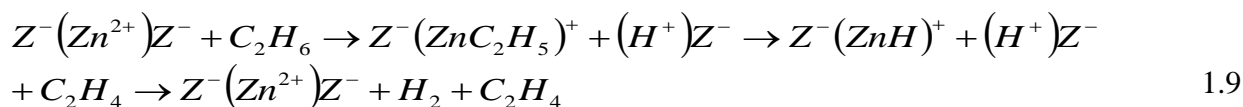


Рисунок 1.14 – Химическое состояние соединений цинка в Zn-содержащих цеолитных катализаторах:  $Zn^{2+}$  (а);  $[ZnOH]^+$  (в);  $[Zn-O-Zn]^{2+}$  (с) [316]

Центрами дегидрирования обычно считаются ионы  $Zn^{2+}$  (низкая концентрация  $Zn^{2+}$ ) или  $[Zn-O-Zn]^{2+}$  (высокая концентрация  $Zn^{2+}$ ) [317-318]. Авторы работы [317] при изучении процесса ароматизации этана и этилена на цинксодержащих катализаторах показали, что селективность по ароматическим углеводородам была выше для катализаторов с высоким содержанием цинка, и, следовательно, исходная диссоциация связи C–H лучше протекает на центрах  $[Zn-O-Zn]^{2+}$ , чем на центрах  $Zn^{2+}$  [319-321]. С другой стороны, в работах [322-324] показано, что в реакции ароматизации легких алканов более активны катионы  $Zn^{2+}$ , чем соединения  $[Zn-O-Zn]^{2+}$ .

Дегидрирование алканов с участием активных центров  $Zn^{2+}$  протекает по трехстадийному механизму реакции. Процесс дегидрирования этана можно представить следующим уравнением:



где  $Z^-$  – анионный кислород в каркасе цеолита.

Молекула этана поляризуется частицами  $Zn^{2+}$ , что приводит к разрыву связи C–H с образованием фрагментов цинк–этил. Далее происходит десорбция этилена и водорода с центров  $Zn^{2+}$ . Пидко Е. с сотрудниками применили метод DFT для изучения механизма дегидрирования алканов на Zn-содержащих цеолитных катализаторах и предложили три типа центров дегидрирования: (1)  $Zn^{2+}$  на традиционных ионообменных центрах ( $ZnZ_s$ ); (2) ионы  $Zn^{2+}$ , расположенные вдали от соединений алюминия ( $ZnZ_d$ ); (3) биядерные соединения  $[Zn-O-Zn]^+$  [320]. На основании полученных данных авторы показали, что наиболее активным центром дегидрирования является  $ZnZ_d$ , который демонстрирует наиболее сильную адсорбцию молекул этана (53 кДж/моль). В то время как биядерное соединение  $[Zn-O-Zn]^+$  имеет самую слабую адсорбцию этана (11 кДж/моль) и последующее разложение продукта на центрах  $[Zn-O-Zn]^{2+}$

потребуется очень высокой энергии активации [325]. На рисунке 1.15 представлен механизм реакции дегидрирования этана по позициям  $ZnZ_d$ .

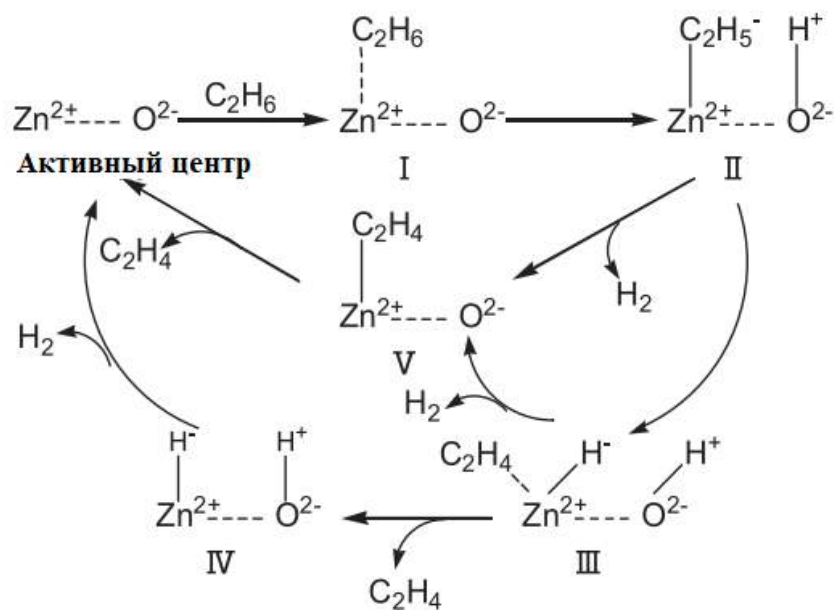
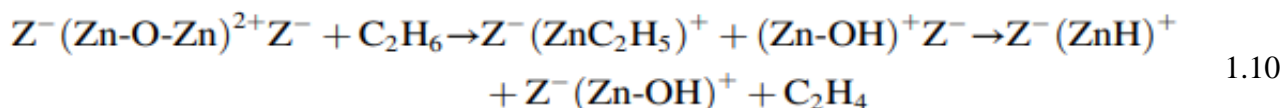


Рисунок 1.15 – Схема реакции дегидрирования этана на активных центрах  $Zn^{2+}$  [320]

Сначала происходит образование цинкэтильных фрагментов при разрыве связи С–Н. На стадии внешней циркуляции (I, II, III, IV) этилцинк разлагается на этилен, после чего происходит рекомбинационная десорбция водорода. На стадии внутренней циркуляции (I, II, V) сначала происходит десорбция водорода с активных центров, потом последующая десорбция этилена сопровождается регенерацией активных центров.

Имеются результаты исследований, показывающие, что связь С–Н алканов также может быть активирована центрами  $[Zn-O-Zn]^{2+}$  (рисунок 1.14-с). Двухядерные частицы  $[Zn-O-Zn]^{2+}$  отщепляют водород от алканов, что приводит к образованию групп алкилцинка и  $ZnOH$ . Затем алкены высвобождаются из центров  $[Zn-O-Zn]^{2+}$ .  $H^+$  и  $H^-$  рекомбинируются в водород. Схема данной реакции представлена следующим уравнением [317]:



Авторы другой работы с применением методов ИК-спектроскопии *in situ* и  $^{13}C$  MAS ЯМР указали на образование групп  $[ZnC_3H_7]^+$  и  $[Zn-OH]^+$  на ранней стадии активации алканов [248]. Таким образом, они предположили, что частицы  $[Zn-O-Zn]^{2+}$  являются активными центрами дегидрирования алканов и представили общий механизм реакции дегидрирования алканов (рисунок 1.16).

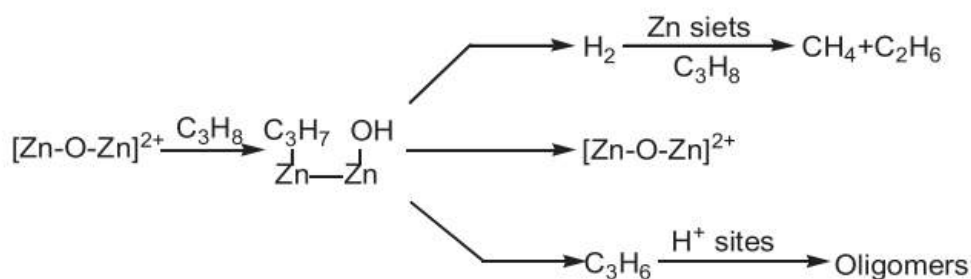


Рисунок 1.16 – Механизм реакции дегидрирования пропана на активных центрах  $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$  [248]

Чжоу с соавторами исследовали каталитическую эффективность катализаторов HZSM-5 с различным содержанием цинка [326]. Показано, что селективность образования ароматических углеводородов на цеолитном катализаторе с содержанием цинка 8,47 % мас. в 2,5 раза выше, чем на катализаторе с содержанием цинка 2,48 % мас. Полученные результаты позволили им предположить, что активный центр  $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$  способствует дегидрированию низших алканов.

Таким образом, анализ литературных данных, посвященных исследованию активных центров активации алканов на Zn-содержащих катализаторах и механизму дегидрирования, показал следующее: химическое состояние частиц цинка тесно связано с методом приготовления катализатора и концентрацией оксида цинка. ZnO обычно получают методом механического смешения или методом пропитки цеолита. При ионном обмене большинство соединений Zn присутствует в виде катионов  $[\text{ZnOH}]^+$ . В настоящее время большинство исследователей считают, что активными центрами дегидрирования в цеолите являются центры  $\text{Zn}^{2+}$  или  $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$ , а механизм дегидрирования основан на трехстадийном механизме реакции.

#### 1.3.4.2 Активные центры и механизм превращения алканов $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ на галлийсодержащих цеолитах

Литература, в которой представлены исследования механизма превращения низших алканов на Ga-содержащих цеолитных катализаторах, достаточно многочисленна [327-332]. Однако существуют различные взгляды на активные центры дегидрирования. Оно Y. с соавторами предположили, что стадия активации алканов осуществляется на протонно-кислотных центрах цеолита, тогда как металлические центры не участвуют в процессе активации [333]. С другой стороны, в работе [334] показано, что частицы Ga способствуют превращению алканов в алкены, тогда как брэнстедовский кислотный центр отвечает за другие

стадии реакции ароматизации. Авторы другой работы установили, что начальная стадия дегидрирования алканов включает совместное действие соединений Ga и протонных кислотных центров цеолита [335]. Кроме того, многочисленные исследования показали, что частицы Ga и кислотные центры имеют синергетический эффект на ранних стадиях активации алканов [336-338].

В Ga-содержащих цеолитных катализаторах активные частицы Ga могут быть представлены в различных формах:  $[\text{GaH}_2]^+$  (рисунок 1.17-а);  $[\text{GaH}]^{2+}$  (рисунок 1.17-б);  $\text{Ga}^+$  (рисунок 1.17-с). Пидко Е. с соавторами [339] пришли к выводу, что частицы  $\text{Ga}^+$  и  $[\text{GaH}_2]^+$  более стабильны, чем частицы  $[\text{GaH}]^{2+}$  в условиях низкого содержания каркасного алюминия. В случаях больших расстояний Al–Al частицы  $[\text{GaH}]^{2+}$  распадаются на Ga и кислотный центр Бренстеда. Если атомы Al расположены более близко друг к другу, то ионы  $[\text{GaH}]^{2+}$  являются более стабильными и проявляют наименьшую активность в начальной стадии реакции разрыва связи C–H.

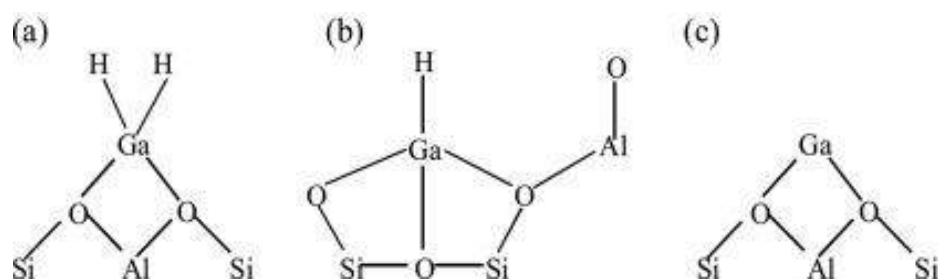


Рисунок 1.17 – Основные формы активных частиц Ga в цеолитных катализаторах:



В основном на Ga-содержащих цеолитных катализаторах рассматриваются трехстадийный механизм дегидрирования и одностадийный согласованный механизм дегидрирования. Трехстадийный механизм включает: 1 стадия – активация связи C–H алканов; 2 стадия – рекомбинационная десорбция  $\text{H}_2$ ; 3 стадия – десорбция алкенов. Кроме того, активация связи C–H алканов делится на два возможных пути: один – это «алкильный» ( $\text{R}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ ) путь активации, который представляет собой диссоциированный алкильный анион, связанный с частицами Ga, а диссоциированные ионы водорода объединяются с кислородом цеолита с образованием кислотного протона Бренстеда. Другой путь активации – «карбениевый» ( $\text{R}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ ). В этом случае, частицы Ga предпочтительно действуют как акцептор гидрид-ионов. Одностадийный согласованный механизм заключается в одновременном удалении алкена и водорода после активации связи C–H [331].

Авторы работы [340] считают, что трехстадийный механизм активации дегидрирования этана соответствует «алкильному» пути активации, и они рассчитали кажущийся энергетический барьер активации, равный 254 кДж/моль. Напротив, в работе [341] рассмотрен



одностадийный механизм реакции на активном центре  $[\text{GaH}_2]^+$  в силу его простоты и отсутствия необходимости конформационных перестроек. Однако кажущаяся энергия активации (90 кДж/моль) для одностадийного механизма реакции заметно выше, чем для трехстадийного механизма, предложенного van Santen R. Следовательно, трехстадийный механизм дегидрирования с большей вероятностью протекает на активном центре  $[\text{GaH}_2]^+$ .

На рисунке 1.18 представлен трехстадийный механизм дегидрирования этана, где активация алканов протекает по «алкильному» пути [330]. Во-первых, разрыв одинарной связи C–H с образованием связи  $\text{C}_2\text{H}_5^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ . Этильная группа связана с частицами галлия, а протон  $\text{H}^+$  связан с атомом кислорода. Во-вторых, водород удаляется за счет рекомбинации ионов гидрида и кислотного протона. Наконец, образование алкенов сопровождается регенерацией активных центров  $[\text{GaH}_2]^+$ . Механизм дегидрирования пропана и бутана в целом аналогичен механизму дегидрирования этана, как показано на рисунке 1.18(b) и 1.18(c).

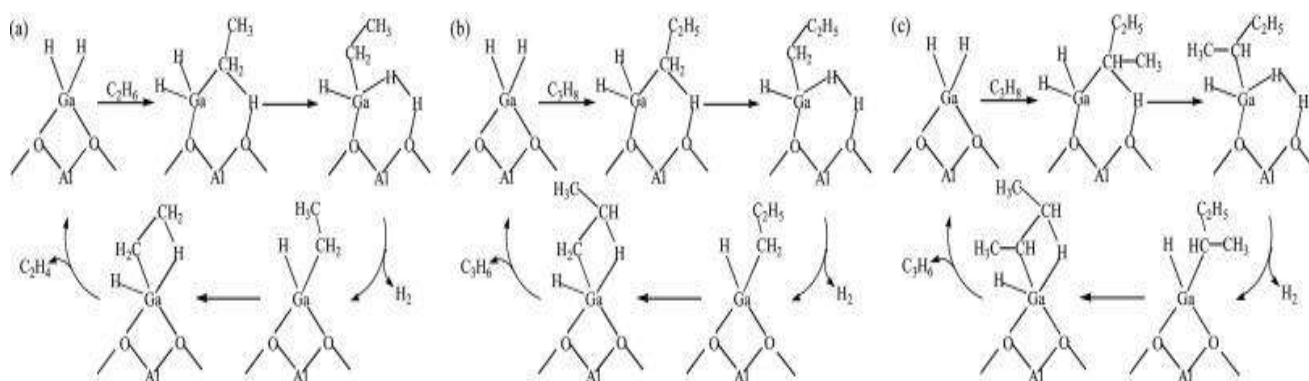
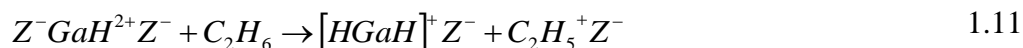


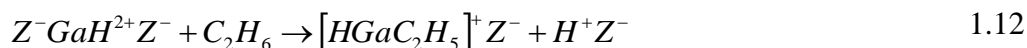
Рисунок 1.18 – Реакция дегидрирования алканов по трехстадийному механизму с участием центров  $[\text{GaH}_2]^+$ : этана (a); пропана (b); бутана (c) [330]

Механизм активации алканов с участием активных центров  $[\text{GaH}]^{2+}$  представляется достаточно спорным. Томсон К. предположил, что начальная стадия активации алканов по «карбениевому» механизму представлена следующим уравнением реакции [342]:



Ион этилкарбения и основной кислород цеолитов HZSM-5 должны образовывать  $\text{C}_2\text{H}_5^+ \text{Z}^-$ , соединения гидрид-иона с соединениями Ga должны образовывать  $[\text{H-Ga-H}]^+ \text{Z}^-$ , но они не обнаружили этого перехода.

Напротив, Пидко Е. и van Santen R. указали, что энергетический барьер «карбениевого» пути на 14 кДж/моль меньше, чем «алкильного» пути и предположили, что «алкильная» активация является более благоприятным, чем «карбениевый» путь, так как не обнаруживает каких-либо факторов, способствующих образованию этаном –  $\text{C}_2\text{H}_5^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$  [339]:



Schreiber M. и др. предположили, что центрами дегидрирования на Ga-содержащем цеолите являются пары кислот Льюиса–Бренстеда (рисунок 1.19) [343].

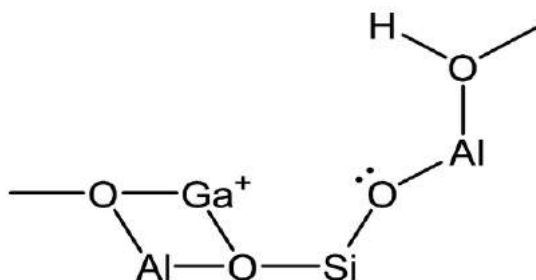


Рисунок 1.19 – Кислотный центр Льюиса-Бренстеда

Образование активных частиц  $[\text{GaH}]^{2+}$  происходит в результате взаимодействия частиц  $\text{Ga}^+$  с кислотными центрами Бренстеда. Перенос протона происходит в два последовательных шага:  $\text{A} \rightarrow \text{A}'$  и  $\text{A}' \rightarrow \text{A}''$  (рисунок 1.20). Активный центр  $[\text{GaH}]^{2+}$  в состоянии  $\text{A}''$  более реакционноспособен для гетеролитической активации C–H связи, благодаря более высокой кислотности  $\text{Ga}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Ga}^+$ .

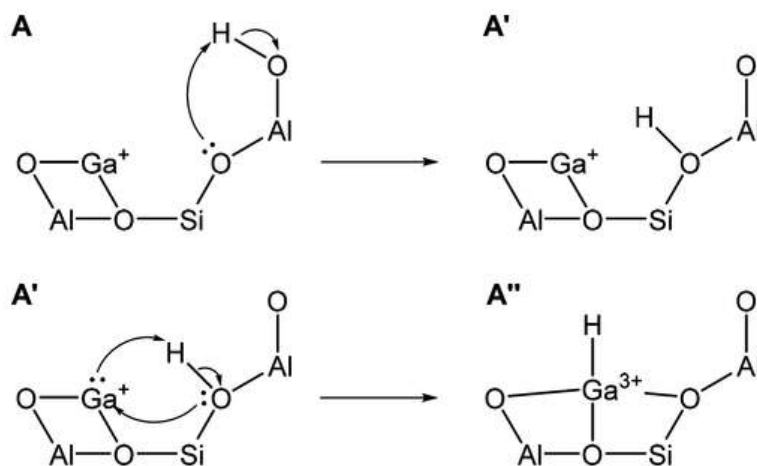


Рисунок 1.20 – Формирование активного центра  $[\text{GaH}]^{2+}$

Частицы  $[\text{GaH}]^{2+}$  и основной атом кислорода бренстедовских кислотных центров вместе активируют связь C–H. Вся стадия дегидрирования алканов соответствует трехстадийному механизму реакции, как показано на рисунке 1.21.

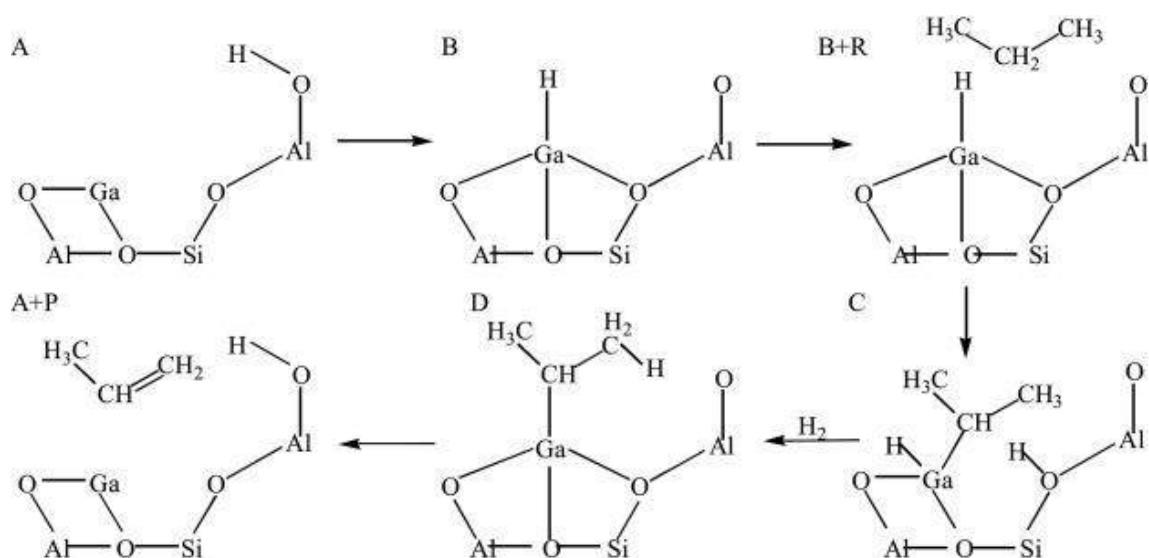


Рисунок 1.21 – Стадия дегидрирования пропана с участием активных центров  $[\text{GaH}]^{2+}$  [343]

Есть также несколько результатов исследований, показывающих, что и частицы  $\text{Ga}^+$  способствуют активации дегидрирования алканов [311, 344]. В работе [339] авторы сравнили расчетную энергетику дегидрирования алканов на активных центрах  $[\text{GaH}_2]^+$ ,  $[\text{GaH}]^{2+}$  и  $\text{Ga}^+$ . На основании полученных данных указано, что процесс дегидрирования алканов, скорее всего, протекает на частицах  $\text{Ga}^+$ . Они предложили одностадийный согласованный механизм дегидрирования алканов. На рисунке 1.22 показаны гомолитический и гетеролитический «алкильные» пути активации этана с участием активных центров  $\text{Ga}^+$ :

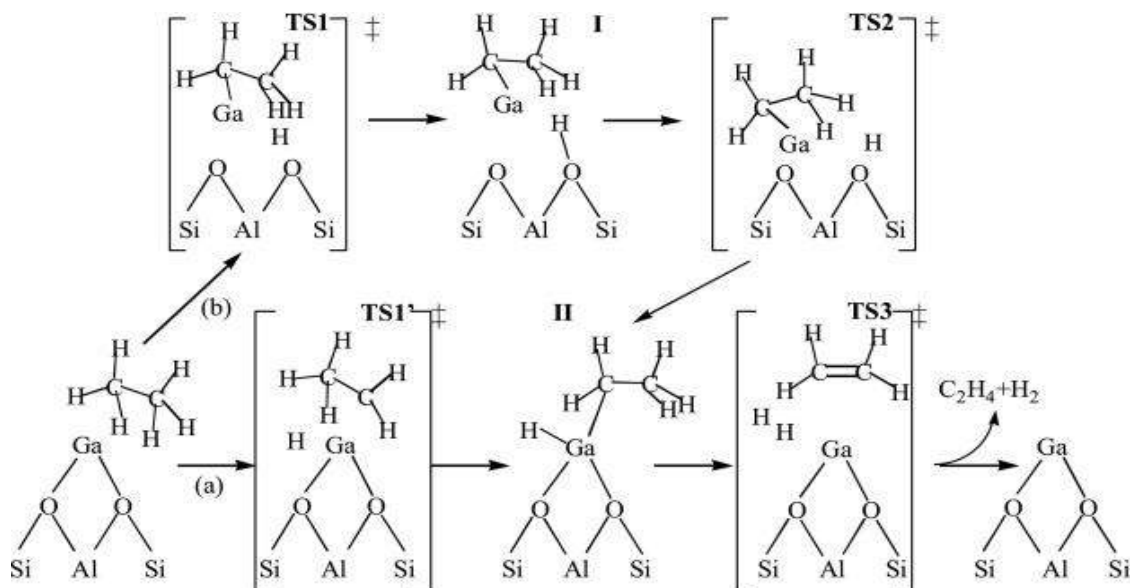


Рисунок 1.22 – Гомолитический (а) и гетеролитический (б) «алкильные» пути дегидрирования этана с участием центра  $\text{Ga}^+$  [339]

Кажущийся активационный барьер гомолитического расщепления на активном центре  $\text{Ga}^+$  составляет 374 кДж/моль (путь (а)). При этом энергия активации гетеролитического

расщепления равна 210 кДж/моль (путь (b)), что значительно ниже кажущегося активационного барьера гомолитического пути. То есть гетеролитический путь более предпочтителен для частиц  $\text{Ga}^+$ . Гетеролитическая диссоциация этана приводит к образованию групп  $\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5$  и брэнстедовского кислотного центра цеолита (I). В дальнейшем интермедиаты I подвергаются перегруппировке с образованием стабильного вещества II.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что активными центрами дегидрирования в Ga-содержащих цеолитных катализаторах могут быть частицы  $\text{Ga}^+$ ,  $[\text{GaH}_2]^+$  или  $[\text{GaH}]^{2+}$ . На активных центрах  $\text{Ga}^+$  дегидрирование алканов протекает по одностадийному согласованному механизму, в то время как на центрах  $[\text{GaH}_2]^+$  или  $[\text{GaH}]^{2+}$  стадия активации дегидрирования алкана представляет собой трехстадийный механизм реакции. Стоит отметить, что синергия активных форм Ga и соседних основных ионов кислорода способствует активации алканов на активных центрах  $\text{Ga}^+$ ,  $[\text{GaH}_2]^+$  или  $[\text{GaH}]^{2+}$ .

#### **1.3.4.3 Отличительные особенности превращения алканов $\text{C}_2-\text{C}_4$ на цеолитных катализаторах, содержащих цинк и галлий**

Процесс ароматизации низших алканов исследовался на цеолитах, промотированных металлами: Pt [280, 345-347], Cu [348], Ag [349], Ge [350], Re [96, 351] и Mo [352-353]. Однако, Zn- и Ga-содержащие цеолитные катализаторы являются наиболее изученными и наиболее эффективными катализаторами в процессе превращения легких алканов в ароматические углеводороды. По сравнению с Ga-содержащими цеолитными системами Zn-содержащие цеолитные катализаторы имеют более низкую стоимость и экономически более выгодны для применения в промышленности. Однако цинковый компонент легко улетучивается при температурах выше 550 °C, что может снижать активность катализаторов в ходе процесса [354]. Частицы Ga обладают низкой активностью гидрогенолиза и практически не удаляются при высоких температурах.

Более того, центр дегидрирования цинксодержащих цеолитных катализаторов представляет собой только частицы цинка. В то время как центр дегидрирования Ga-содержащих цеолитных катализаторов представляет собой кислотно-основную пару, состоящую из частиц металлов и соседних основных анионов кислорода. Колягин и Иванова также указывают, что именно за счет различных механизмов активации алканов достигается более высокая селективность на Ga-содержащих катализаторах [248].

На Zn-содержащих цеолитных катализаторах образование центров Льюиса сильно зависит от способа введения и содержания частиц Zn. При низкой концентрации цинка частицы Zn существуют в виде частиц  $\text{Zn}^{2+}$ , тогда как при высокой концентрации цинка частицы Zn в

основном находятся в виде двухъядерных частиц  $[\text{Zn-O-Zn}]^{2+}$ . Процесс дегидрирования алканов протекает по трехстадийному механизму реакции, включая активацию одинарной связи C–H, десорбцию алкена и удаление  $\text{H}_2$ . На катализаторах, модифицированных галлием, частицы Ga в основном существуют в виде  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на внешней поверхности катализаторов после его прокаливания. Предварительная обработка водородом может привести к более полной замене протонов кислоты Бренстеда в катализаторе HZSM-5, способствуя образованию восстанавливающих частиц Ga. Обычно считается, что частицы  $\text{Ga}^+$  и  $[\text{GaH}_2]^+$  являются преобладающими частицами в высококремнистых цеолитах HZSM-5,  $[\text{GaH}]^{2+}$  показывает обратное. Следует отметить, что существуют различия в активации дегидрирования алканов на катализаторах HZSM-5 с участием Zn и Ga. На Zn-содержащих катализаторах только Zn-центры ответственны за стадии дегидрирования, в то время как на Ga-содержащих катализаторах соединения Ga и соседние основные анионы кислорода синергетически катализируют дегидрирование алканов. Анализ литературных данных свидетельствует, что эти результаты могут быть полезны при создании эффективных катализаторов ароматизации низших алканов.

#### 1.4 Дезактивация цеолитных катализаторов в процессе превращения алканов $\text{C}_2\text{--C}_4$

Важнейшими свойствами катализаторов являются – активность, селективность и стабильность. От первых двух свойств зависит эффективность каталитических процессов, а от третьего – устойчивость этих показателей в течение длительного времени работы катализаторов. Дезактивация катализаторов – это снижение их активности и селективности в ходе протекания каталитического процесса. Дезактивации подвержены (в той или иной мере) все катализаторы, т.к. причины ее заложены в самом каталитическом процессе. Как отмечает Delmon B., она поглощает более 90 % всех вложений в области катализа и составляет около 50 % разработок [355]. Дезактивация полностью диктует аппаратное оформление и технологию многих процессов нефтепереработки и нефтехимии: крекинг, риформинг, все процессы дегидрирования, изомеризация и т.д.

Для предотвращения быстрой дезактивации катализатором коксом, например, процессы риформинга бензинов и изомеризации парафинов осуществляют в термодинамически не оптимальных условиях (высокое давление водорода). Многие процессы дегидрирования проводят при большом избытке водяного пара. Дезактивация в ряде случаев заставляет вести процесс в циклическом режиме, чередуя периоды работы и регенерации катализатора. Большое значение дезактивация приобретает на примере создания твердых кислотных катализаторов алкилирования изобутана олефинами и катализаторов низкотемпературной изомеризации парафинов.

Явления закоксовывания, потери активных частиц и структурных изменений цеолитов могут привести к дезактивации катализаторов [356-357]. Вследствие этого возникает важнейшая проблема повышения стабильности, непрерывности и долговечности работы катализаторов. Существует много причин снижения активности катализаторов в процессе эксплуатации [358-360], и среди них закоксовывание при переработке углеводородов – наиболее распространенная причина дезактивации катализаторов крупнотоннажных процессов нефтепереработки и нефтехимии [361].

Согласно многочисленным работам, изучавшим процесс образования и природу кокса на разных типах катализаторов, кокс определяется как твердое углеродистое соединение без гетероатомов [362-365]. Поэтому природа кокса может варьироваться от алканов или алкенов до циклических и ароматических молекул в зависимости от прогресса образования кокса [365-366]. Средняя молекула кокса состоит из полициклических ароматических углеводородов, соединенных между собой алифатическими мостиками. Его состав может быть представлен как  $C_nH_m$ , где отношение  $m/n$  или  $H/C$  обычно составляет от 0,2 до 1,5. Алифатические углеводороды (соолигомеры и полимеры) имеют высокое соотношение  $H/C$ , и этот класс кокса обозначают как «легкий» или «мягкий» кокс. В то время как более конденсированные молекулы, такие как полиароматические углеводороды, имеют более низкое значение  $H/C$  и его обозначают как «тяжелый» или «твердый» кокс. Эти понятия были введены для описания различного поведения кокса в соответствии с его природой. Химическая структура кокса, образующегося в каталитических процессах, варьируется в зависимости от типа реакции, катализатора и условий процесса. В каталитических процессах с участием углеводородного сырья образование кокса обычно начинается с сильной хемосорбции в качестве монослоя предшественника кокса или физической сорбции в многослойных слоях на активных центрах, что приводит к их частичной блокировке (i) (рисунок 1.23). По мере накопления углеродистых соединений могут возникать и другие дезактивирующие явления: полная инкапсуляция активного центра, делающая его недоступным для реагентов (ii), и закупорка пор катализатора, блокирующая доступ к свободным активным центрам во внутренних порах (iii). По мере роста кокса появляется нитевидный кокс, который вызывает изменения или даже распад структуры катализатора (iv).

Принято считать, что на цеолитных катализаторах HZSM-5 существует два места образования кокса: 1 – адсорбция кокса на активных центрах; 2 – адсорбция кокса в порах [356, 368]. В настоящее время общепризнанным фактом является то, что кокс преимущественно образуется на сильнокислотном центре. Следовательно, снижение кислотности катализатора, особенно концентрации сильных кислотных центров, может служить одним из методов ингибирования закоксовывания и повышения стабильности работы катализатора, например,

при обработке паром, обработке щелочью и модификации металлами [369-371]. Более того, формирование соответствующего количества мезопор может также повысить стойкость катализаторов к отложению углерода [372-374].

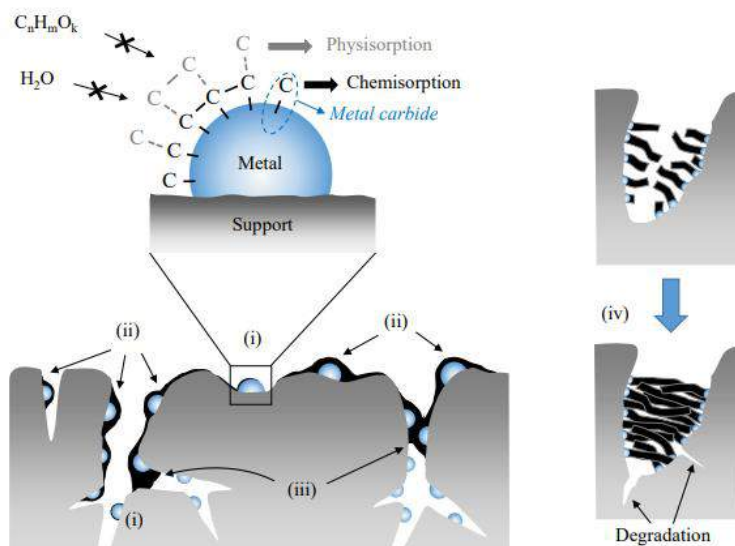


Рисунок 1.23 – Пути дезактивации путем отложения кокса на нанесенном металлическом катализаторе: (i) хемосорбция или физическая сорбция углерода, затрудняющая доступ к реагентам; (ii) инкапсуляция металлических частиц; (iii) закупорка пор; (iv) разрушение структуры катализатора [367]

Для понимания механизмов, приводящих к образованию сложных молекул кокса, на протяжении многих лет проводились интенсивные исследования [365-366]. В реакциях с участием углеводородов кокс может образовываться как на активных центрах катализатора, так и на некаталитических носителях. Благодаря высокой стабильности цеолитов образование кокса катализируется кислотными центрами. Как упоминалось выше, образование кокса начинается с адсорбции предшественников кокса, обычно олефинов или легких ароматических веществ в зависимости от природы реагентов. По мере продолжения реакции эти предшественники кокса в дальнейшем реагируют с другими молекулами. Образование кокса включает в себя множество этапов с межмолекулярными и внутримолекулярными реакциями. Различают низкотемпературный и высокотемпературный кокс. При низких температурах (ниже 200 °C) реакции конденсации и перестройки происходят за счет олигомеризации предшественников кокса. Полученный кокс представляет собой в основном соолигомеры и полимеры с высоким соотношением Н/С. Это «легкое» коксообразование часто обратимо при определенных условиях эксплуатации, что делает концентрацию продуктов конденсации ограниченной термодинамическим равновесием. Поэтому в отсутствие смеси реагентов

молекулы легкого кокса переходят в их исходные соединения, называемые «обратимым коксом». При высоких температурах (свыше 350 °С) углеродистые молекулы подвергаются дополнительным реакциям, таким как перенос водорода и дегидрирование, что приводит к образованию полиароматических соединений. Этот «тяжелый» кокс гораздо труднее удалить из-за его высокой стабильности и внушительных размеров, вызывающих стерическую закупорку. При промежуточных температурах наблюдается сочетание этих различных механизмов (рисунок 1.24) [365]. Действительно, по мере того, как коксование продолжается, в первую очередь образующийся «легкий кокс» может подвергаться внутримолекулярным реакциям конденсации. Карбокатионные промежуточные продукты, которые образуются на кислотных центрах цеолита, могут образовывать ароматические вещества за счет реакций дегидрирования и циклизации. Затем эти ароматические соединения вступают в дальнейшую реакцию с полиядерными ароматическими веществами, которые, в конечном итоге, конденсируются в виде молекул кокса. Образование полиядерных карбокатионов не только приводит к образованию молекул кокса, но и этот процесс относительно стабилен, а это означает, что они могут поддерживать рост молекул в течение довольно длительного периода времени – до тех пор, пока не произойдет прекращения реакции. На заключительных стадиях коксования наблюдается образование тяжелых полиароматических структур, которые могут приводить как к инкапсуляции, так и к образованию нитевидного кокса.

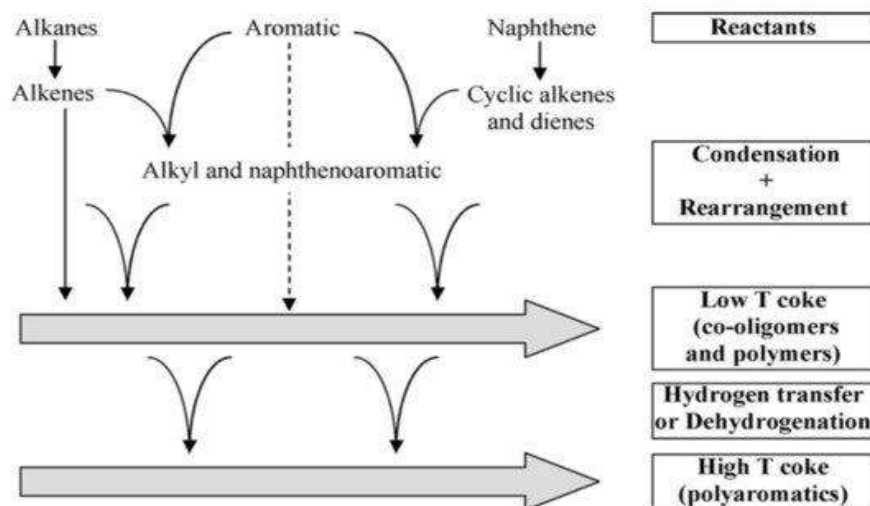


Рисунок 1.24 – Упрощенная схема образования кокса из углеводородов и молекулярного кокса на цеолитных катализаторах [365]

Таким образом, образование кокса является результатом протекающих реакций перестройки и конденсации. Некоторые конкретные молекулы, обычно называемые предшественниками кокса, инициируют образование кокса, подвергаясь дальнейшим превращениям [375-377]. Природа предшественников кокса различается в зависимости от



реакции и зависит от стадии реакции. Молекулы коксообразователя могут быть самим реагентом, промежуточными или получаемыми продуктами [377]. Предшественники кокса могут быть образованы из легких алкенов, а также из более тяжелых соединений, таких как олефины, бензол, производные бензола или даже полиароматических углеводородов. Образование генераторов кокса из этих молекул происходит очень медленно из-за их низкой реакционной способности и, следовательно, является определяющим фактором скорости образования кокса. Поскольку природа реагентов и катализаторов, используемых в процессе, известна, то можно предсказать протекание реакции коксообразования [378]. Как правило, предшественники короткоцепочечных алкенов и диенов подвергаются очень быстрым реакциям конденсации, приводящим к полярным продуктам, которые легко удерживаются на активных центрах цеолита. С другой стороны, реакционная способность полиароматических предшественников не очень высока, но эти соединения достаточно полярны, чтобы удерживаться кислотными центрами цеолитов. Сродство предшественников кокса с поверхностью катализатора оказывает большое влияние на процесс коксования конкретной реакционной системы. Исследуя дезактивацию цеолита HZSM-5 при биомасляном крекинге, Guo с соотрудниками отметили, что природа предшественника кокса различна на внешней и внутренней поверхности, предполагая, что структура катализатора влияет на механизм образования кокса [376].

Поскольку предшественники кокса часто являются промежуточными продуктами или получаемыми продуктами, коксование представляется неизбежным явлением. Все особенности реакционной системы оказывают влияние на скорость различных возможных реакций, которым могут подвергаться реагенты, промежуточные продукты и побочные продукты, приводящие к образованию кокса. Исследования дезактивации для конкретных процессов обычно проводятся для изучения влияния образования кокса на потерю каталитической активности, задействованные механизмы и влияние условий эксплуатации с целью получения решений для ограничения дезактивации катализатора из-за кокса [365].

Морфология кокса зависит от механизма и условий его образования. Те или иные пространственные формы кокса будут формироваться по мере образования самого кокса из углеводородов, и особенности механизма его образования должны, следовательно, влиять на морфологию. Такое влияние проявляется, во-первых, через свойства образующегося кокса, который несет в себе определенные способности к агрегации, и, во-вторых, через условия его образования, которые способствуют этой агрегации. Для разных катализаторов дезактивирующая способность кокса неодинакова. Это связано с природой и структурой катализаторов, химическими, фазовыми и морфологическими характеристиками кокса, особенностями взаимодействия кокса с активным компонентом катализатора, способностью

кокса блокировать поверхность. Структурные характеристики катализатора влияют на расположение и количество кокса, поскольку размер пор и ширина каналов будут влиять на диффузию и доступность прекурсоров кокса в рамках катализатора [379-381]. В большинстве случаев исходные молекулы относительно малы и могут диффундировать внутри катализатора, где они химически удерживаются и реагируют с образованием молекул кокса. Рост молекул кокса ограничен размерами пор, варьирующимися в зависимости от типа катализатора (микро-, мезо- и макропоры). Образующийся тяжелый полиароматический кокс достаточно крупный и задерживается в порах из-за стерического ограничения, вызывая закупорку пор. Кислотность катализатора, определяемая соотношением Si/Al, оказывает влияние на последовательные химические стадии образования кокса [382]. Концентрация, прочность и близость кислотных центров влияют на реакционную способность предшественника кокса, главным образом, на ранних стадиях образования кокса. Количественная оценка влияния этих параметров является сложной задачей из-за сложности получения цеолитов с разной кислотностью и структурными характеристиками. Тем не менее, предполагается, что катализаторы, обладающие более высокой концентрацией и силой кислотных центров, сильнее удерживают молекулы предшественников кокса, в результате происходит более быстрая дезактивация таких катализаторов. Кроме того, более высокая плотность кислотных центров приводит к тому, что молекулы реагентов проходят более последовательно химические стадии вдоль пути диффузии в кристаллитах цеолита, способствуя реакциям конденсации. Плотность, сила и количество кислотных центров повышают скорость коксования [365]. Дезактивация катализатора коксом в большинстве случаев является обратимым явлением, и осажденные углеродистые соединения могут быть удалены.

Удаление кокса достигается тремя методами: окислением, газификацией или гидрированием. Каждый процесс имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от типа регенерируемого катализатора, а также от природы и структуры кокса.

Наиболее часто используемым методом регенерации закоксованных катализаторов в промышленности является сжигание кокса с использованием воздуха или кислорода. Отработанные катализаторы обычно помещают в реактор с неподвижным слоем и обрабатывают кислородсодержащим газом при высокой температуре. Реакция удаления кокса с использованием воздуха или кислорода представляет собой быстрый процесс, происходящий при умеренно-высоких температурах (~400-500 °C). Сжигание кокса с помощью кислорода используется для регенерации катализаторов распространенных промышленных процессов, таких как крекинг или каталитический риформинг [362-364].

Окисление кокса, будучи форм-селективным процессом, где скорость реакции ограничена диффузией окислителя, в качестве основного параметра выступает структура

катализатора, поскольку геометрия внутренних пор будет влиять на массообмен внутри катализатора. В нескольких работах была продемонстрирована корреляция между структурой катализатора и скоростью удаления кокса, в основном связанная с доступностью кокса для кислорода из-за разницы структур в соответствии с геометрией пор катализатора [383-386]. Действительно, из-за размера и входного диаметра пор местонахождение кокса будет меняться, и он будет откладываться, преимущественно, на внешней или внутренней поверхности, будучи более или менее доступным для кислорода. Поэтому, в то время как кокс, расположенный на внешней поверхности катализатора, будет легко удаляться, окисление внутренних углеродистых соединений будет более трудным и зависит от диффузии кислорода внутри пор. В качестве иллюстрации, например, более легкое удаление кокса наблюдается на катализаторе типа HFAU при 550 °С, в то время как температура 600 °С необходима для удаления кокса из цеолита HEMT, независимо от каркасного состава и содержания кокса [384]. Это объясняется преимущественным осаждением кокса на внешней поверхности из-за малых поровых отверстий структуры катализатора HFAU, что делает кокс более доступным для окисления. Magnoux P. с соавторами, сравнивая окисление кокса, образующегося на цеолитах HY, H-морденита и HZSM-5 при превращении н-гептана, получили аналогичные результаты [385-386]. Помимо более быстрого окисления кокса, осажденного на внешней поверхности цеолитов, доказано влияние их внутренних каналов и размера пор на диффузию кислорода: макропоры, суперказы и взаимосвязанные каналы обеспечивают лучшую циркуляцию кислорода, впоследствии влияя на контакт кислорода с коксовыми отложениями, расположенными во внутренней поверхности.

Влияние состава катализатора на окисление кокса наблюдается как на металлсодержащих цеолитных катализаторах, так и на цеолитах, поскольку в процессе удаления кокса участвуют как металлические, так и кислотные центры. Взаимодействие между кислородом и катализатором может варьироваться в зависимости от состава его активных центров. Авторы работы [387] отмечают, что высокая плотность каркасных атомов алюминия в цеолитах HY с соотношением Si/Al от 4 до 100 способствует окислению кокса. Другие исследователи показали, что на катализаторе Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кислород активируется частицами платины, а не глиноземной основой, поэтому преимущественно окисляется кокс, расположенный на металлических центрах, содержащих Pt [388].

Основным недостатком методов регенерации закоксованных катализаторов с использованием воздуха или кислорода является образование и выделение углекислого газа. В качестве альтернативного метода регенерации используют метод газификации с использованием H<sub>2</sub>O или даже CO<sub>2</sub> в качестве исходного сырья для удаления кокса при температуре 700-900 °С. Низкая реакционная способность CO<sub>2</sub> и высокие температуры

проведения регенерации ограничивают применение данного метода. При жестких условиях газификации могут происходить структурные изменения в самом катализаторе или его спекание. Использование  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве реагента для газификации обеспечивает непосредственное образование синтез-газа ( $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ) в диапазоне температур от 700 до 900 °С. Паровая газификация также представляет риск повреждения структуры катализатора из-за высокой температуры и возможного распада связей  $\text{Al-O}$ , вызывающего разрушение основы катализатора [389]. Поэтому регенерация путем газификации не подходит для удаления кокса на цеолитных катализаторах. Исследования, проведенные в этой области, в основном сосредоточены на отработанных катализаторах крекинга, используемых на нефтеперерабатывающих заводах [390-393].

Еще одним методом, используемым для регенерации катализаторов, является метод гидрирования, основанный на реакционной способности кокса взаимодействовать с водородом или легкими алканами [394]. В этих условиях протекают реакции гидрокрекинга и кокс разлагается на летучие газы. По данным работы [395], при использовании водорода в качестве реагента, единственным продуктом, образующимся в результате разложения кокса на катализаторе  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , является метан. С другой стороны, в работе [396] показана низкая эффективность этого метода при 800 °С по сравнению с другими методами. Действительно, для удаления кокса путем гидрирования необходимы жесткие температурные условия, чтобы помешать низкой реакционной способности водорода. Чтобы ограничить рост температуры во время регенерации катализатора из-за экзотермической реакции необходимо процесс проводить при повышенных давлениях [397-398]. Более того, основываясь на результатах различных исследований, можно отметить, что природа и местоположение кокса тоже существенно влияют на гидрирование кокса. В большинстве случаев, кокс удаляется лишь частично, с увеличением соотношения  $\text{H/C}$  оставшегося кокса, что позволяет предположить, что тяжелый кокс частично реагирует с образованием более легких соединений [399]. Так, результаты, полученные в работе [400], показывают, что реакционная способность водорода с коксовыми отложениями, образующимися на  $\text{H}$ -мордените, ограничена лишь «мягким» коксом (высокое соотношение  $\text{H/C}$ ), в то время как тяжелые полиароматические соединения не вступают во взаимодействие с водородом и остаются непрореагировавшими. С другой стороны, в работах [401-402] показано, что кокс, преимущественно, удаляется с кислотных центров Бренстеда на внутренней поверхности катализатора, в то время как внешний кокс остается непрореагировавшим. Таким образом, полное удаление кокса только путем гидрирования обычно невозможно без жестких условий проведения процесса, что может привести к деградации катализатора.

Для исследования свойств образующего кокса применяют различные методы: элементный анализ, температурно-программированное окисление (ТПО), ИК- и УФ-спектроскопия, методы XRD и ЯМР. Обычно элементное исследование проводится путем сжигания дезактивированного катализатора с определением содержания C, H, N и S. Таким образом, этот метод позволяет установить соотношение H/C, которое является основной характеристикой, дающей представление о природе кокса. Элементный анализ также используется для определения эффективности процесса регенерации катализатора путем расчета доли удаления углерода. Основным ограничением для этого анализа является потенциальное присутствие гидроксильных групп или молекул воды в катализаторе, которые могут исказить реальный состав кокса [403]. Более того, полученные данные являются лишь средним значением, в то время как природа и содержание кокса могут варьироваться в зависимости от высоты слоя катализатора или даже в пределах одной гранулы из-за ограничений диффузии.

Метод температурно-запрограммированного окисления (ТПО) дает важные данные о природе кокса, отражающие последовательные этапы при сжигании кокса [404]. Этот эксперимент заключается в воздействии дезактивированного катализатора на поток кислорода при различных температурах. Благодаря потере массы, определяемой микрогравиметрией, и образующимся продуктам при окислении, обычно анализируемым с помощью газовой хроматографии и масс-спектроскопии, можно получить информацию о природе кокса. Анализ ТПО является очень распространенным методом при исследовании дезактивации катализаторов, поскольку он дает очень полные данные о коксе (общее содержание и соотношение H/C), определяемые по продуктам окисления. Несмотря на то, что этот метод не дает точной характеристики природы кокса, он широко используется для определения оптимальной температуры проведения регенерации методом окисления.

ИК- и УФ-спектроскопия, методы XRD и ЯМР обычно используются для дальнейшего изучения природы и расположения кокса. Выполнение операндоанализа очень интересно, так как становится возможным одновременно контролировать протекание реакции и модификации катализатора за счет коксообразования [405]. Авторы работы [366] разработали довольно полную схему, представленную на рисунке 1.25, для определения химической природы и распределения соединений кокса на дезактивированных катализаторах.



Рисунок 1.25 – Схема определения природы и состава образующегося на цеолите кокса [366]

Используемый в приведенной схеме метод основан на частичной растворимости кокса в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и на отсутствии реакционной способности с фтористоводородной кислотой при отделении кокса от цеолитной структуры без изменения химической природы молекул. Растворимый кокс впоследствии характеризуется путем проведения дальнейших анализов, таких как газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией или другими соответствующими методами. Однако более тяжелая фракция кокса может оставаться нерастворимой в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и анализ ограничивается только элементным составом и расположением его в порах катализатора.

### 1.5 Постановка задачи исследования

На основании анализа Литературного обзора современных исследований можно сделать вывод, что цеолитные катализаторы, полученные и модифицированные разными методами, являются эффективными катализаторами для процесса превращения алканов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  в ароматические углеводороды. По сравнению с катализаторами HZSM-5 металлсодержащие цеолитные системы проявляют более высокую ароматизирующую активность в данном процессе. Это обусловлено, с одной стороны, ускорением лимитирующей стадии реакции – дегидрирования низших алканов с участием частиц металлов. С другой стороны, изменяется путь ароматизации с реакций переноса водорода на реакции дегидрирования, включая стадии превращения олигомеров в диены, циклических алкенов в циклические диены и циклических диенов в ароматические соединения. Но, несмотря на значительное количество публикаций в

этой области, ответы на вопросы о природе и структуре активных центров в цеолитсодержащих катализаторах и о механизме каталитических реакций с их участием, по-прежнему, остаются неоднозначными и дискуссионными. Помимо участия в реакциях дегидрирования, до сих пор неясна роль активных металлов в самом процессе ароматизации. Это заставляет исследователей задаваться вполне логичным вопросом – участвуют ли частицы металлов только в стадиях дегидрирования или принимают участие в других реакциях, т.е. в течение всего процесса ароматизации? Таким образом, установление роли тех или иных активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов и понимание механизма протекания с их участием химических реакций важно для проведения целенаправленного синтеза цеолита с прогнозируемыми свойствами и получения, в конечном итоге, катализатора с улучшенными показателями активности, селективности и стабильности в процессе конверсии алканов  $C_2-C_4$  в ароматические соединения.

В опубликованной литературе представлены, в основном, исследования, содержащие результаты по изменению активности и селективности исходных цеолитов и их модифицированных форм, полученных традиционными способами (пропиткой, ионным обменом, твердофазным смешением), при различных условиях проведения процесса. Одним из перспективных методов модифицирования цеолитных катализаторов может стать добавление модификатора непосредственно в процессе гидротермального синтеза цеолита. Данный способ является уникальным и достаточно перспективным, поскольку уменьшает количество стадий в многоступенчатой схеме приготовления катализатора, что делает процесс более экономичным, экологичным и привлекательным для промышленного производства катализатора.

Проблема повышения стабильности работы катализаторов выводит на первый план исследования по возможности применения металлсодержащих цеолитных катализаторов в процессе ароматизации низших алканов. Решению этой проблемы посвящено значительное количество публикаций у нас в стране и за рубежом, однако вопрос стабильной работы катализаторов в этом важном процессе остается актуальным до сих пор. Систематическое изучение и установление особенностей протекания процесса коксообразования на металлсодержащих цеолитных катализаторах, определение природы и локализации коксовых отложений в катализаторах, скорости их образования имеет огромное значение для создания катализаторов, которые можно рекомендовать к практическому использованию в промышленных технологиях по переработке газообразных углеводородов в концентрат высококачественных ароматических углеводородов.

Исходя из вышеприведенных данных была сформулирована конкретная цель исследований, заключающаяся в создании активных и селективных катализаторов для процесса превращения алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды в соответствии с представлениями

о строении и природе их активных центров, в достижении оптимального распределения нанесенного компонента в структуре цеолитного носителя, в оптимизации химического состава цеолитного носителя и его пористой структуры, а также в выявлении особенностей дезактивации катализаторов в ходе протекания процесса. Для достижения поставленной цели необходимо было синтезировать алюмосиликат типа пентасила и на его основе приготовить методами пропитки, ионного обмена и механического смешения с последующим прокаливанием металлосодержащие катализаторы, а также синтезировать элементоалюмосиликаты структурного типа цеолита MFI, содержащие в кристаллической решетке, наряду с атомами Si и Al, атомы других металлов; получить сведения о качественных характеристиках и кислотности приготовленных образцов; изучить природу и распределение активных центров в металлосодержащих цеолитных катализаторах, а также структуру образованных частиц элементоалюмосиликатов; исследовать активность, селективность и стабильность действия металлосодержащих катализаторов в реакции превращения алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в ароматические углеводороды; получить данные о морфологии и химическом составе образцов катализаторов до и после реакций; исследовать динамику процесса коксообразования; определить природу и локализацию коксовых отложений, образующихся в процессе превращения алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в ароматические углеводороды на различных стадиях дезактивации катализаторов; установить кинетические особенности превращения низших алканов в ароматические углеводороды на металлосодержащем цеолитном катализаторе; провести сравнительные испытания промышленных отечественных и зарубежных аналогов для оценки эффективности работы разработанных катализаторов.

Решение поставленных задач позволит получить новые данные о закономерностях протекания реакций превращения низших алканов в присутствии металлосодержащих цеолитных катализаторов, о роли каждого из компонентов катализаторов в проведении процесса, о природе активных центров предложенных катализаторов, о перспективе использования попутного нефтяного газа для получения ароматических соединений, на основании которых разработать научные подходы к выбору каталитических систем и подобрать оптимальные условия проведения каталитического процесса ароматизации газообразных углеводородов с учетом их исходного состава.



## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя следующие основные этапы и методы:

1) Синтез алюмосиликата типа пентасила с силикатным модулем 40 по описанной методике.

2) Приготовление на его основе методами пропитки, ионного обмена и механического смешения с последующим прокаливанием цеолитных катализаторов, содержащих в своем составе Zn, Ga, Cd, Zr, Pt, Pd. Введение данных промоторов приводит к изменению физико-химических свойств цеолитов (кислотности, кристаллической структуры, размера и объема пор, электронного состояния активных центров и др.) и, соответственно, к повышению их активности в ароматизации низших алканов за счет увеличения скорости лимитирующей стадии процесса – дегидрирование алканов.

3) Синтез элементоалюмосиликатов различного состава методом изоморфного замещения. В качестве модифицирующих элементов были выбраны: Zn, Ga, Zr, In. Выбор данных промоторов основан на анализе литературных источников и ранее полученных в лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН результатов, свидетельствующих о том, что наибольший положительный эффект проявляется при модифицировании цеолитов такими элементами, как Zn, Ga, Zr и Pt. Галлий и платина являются относительно дорогостоящими металлами, поэтому встает вопрос об их замене на другие менее дорогие металлы. Выбор In для получения элементоалюмосиликата обусловлен тем, что он находится в той же группе Периодической системы, что Al и Ga, поэтому изоморфное замещение должно проходить с высокой долей вероятности.

4) Исследование полученных образцов комплексом физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии (ИКС), рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) и электронно-микроскопического анализов (ЭМ), термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>), ИК-спектроскопии адсорбированных молекул СО, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), спектрометрии характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям (EDX), ЯМР-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения.

5) Исследование активности, селективности и стабильности катализаторов в конверсии алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в ароматические углеводороды. Каталитические испытания образцов проводили на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора с непрерывным анализом образующихся продуктов методом газовой хроматографии.

Последовательность работы включала в себя синтез цеолитов типа MFI и приготовление катализаторов на их основе, изучение их физико-химических, кислотных и каталитических свойств, определение концентрации и природы продуктов уплотнения, образующихся на катализаторах, установление влияния природы, концентрации и способа введения модифицирующей добавки в цеолит, условий проведения процесса ароматизации низших алканов на выход и селективность образования целевого продукта и выявление взаимосвязи между физико-химическими и каталитическими свойствами приготовленных систем.

## **2.2 Методика приготовления цеолитных катализаторов**

### **2.2.1 Методика приготовления цеолита структурного типа ZSM-5**

Высококремнеземный цеолит с силикатным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  синтезировали в гидротермальных условиях из щелочных алюмокремнегелей. В качестве исходных компонентов использовали жидкое стекло ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) состава: 7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 19 %  $\text{SiO}_2$ , 74 %  $\text{H}_2\text{O}$  и 9-водный азотнокислый алюминий ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). В качестве структурообразующих компонентов использовали гексаметилендиамин (ГМДА), мочевины и бутанол. ГМДА является одним из наиболее эффективных структурообразователей для синтеза цеолита типа ZSM-5 с получением продукта высокой фазовой чистоты. Помимо выполнения темплатирующей функции, он еще создает щелочную среду, необходимую для кристаллизации цеолита. В то же время использование ГМДА при синтезе цеолита создает определенные трудности при промышленной реализации технологии производства цеолитов, поскольку является достаточно токсичным соединением. В связи с этим разработку способов получения цеолитов с использованием в качестве структурообразователей более доступных, недорогих и нетоксичных соединений имеет большое практическое значение. Размер и форма молекулы бутанола позволяют ему наилучшим образом взаимодействовать с компонентами, используемыми при синтезе цеолита, и ориентировать рост кристаллов в нужном направлении. Кроме того, бутанол имеет низкую токсичность и высокую парообразующую способность, что облегчает его удаление из синтезированного продукта. Мочевина является одной из возможных органических структурообразующих добавок, которые могут использоваться при синтезе цеолита ZSM-5. Выбор мочевины обусловлен несколькими факторами: мочевина обладает высокой растворимостью в воде и может использоваться в качестве растворителя для других компонентов реакционной смеси, что приводит к более эффективному смешиванию компонентов и повышению качества конечного продукта; мочевина имеет низкую токсичность

и относительно низкую стоимость, что делает ее привлекательным вариантом использования в качестве структурообразующей добавки при масштабном производстве; широкой доступностью.

Реакционную смесь готовили при интенсивном перемешивании водных растворов компонентов. Кислотность реакционной смеси доводили до  $\text{pH} = 10,8$  добавлением 1 N раствора азотной кислоты. Во всех синтезах в качестве «затравки» добавляли 1-1,5 % цеолита от массы используемого в синтезе  $\text{SiO}_2$ . Методика получения цеолитов, где в качестве структурообразующих добавок выступали мочевины и бутанол, отличается от вышеприведенной тем, что  $\text{pH}$  реакционной смеси не регулировали.

Кристаллизацию реакционных смесей проводили в стальных автоклавах емкостью 0,25-0,5 л в стационарном режиме в течение 5 суток при температуре 170-175 °С и давлении 1,0-1,5 МПа. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до  $\text{pH}$  промывных вод  $\leq 9$ . Затем образец высушивали в атмосфере воздуха при 110 °С в течение 12 ч и прокаливали для удаления структурообразующей добавки при 550 °С в течение 7 ч.

### **2.2.2 Методика приготовления цеолита структурного типа ZSM-8**

Цеолитный катализатор структурного типа ZSM-8 получали по следующей методике: к водному раствору гидроксида тетраэтиламмония (30 %) при интенсивном перемешивании добавляли 40 %-ный золь кремниевой кислоты. Затем добавляли раствор щелочи и водный раствор сернокислого алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ).  $\text{pH}$  исходной реакционной смеси составляла 11,2–11,4 и её регулирование не требовалось.

Кристаллизацию реакционной смеси проводили в стальных автоклавах емкостью 0,25-0,5 л в стационарном режиме в течение 6 суток при температуре 170-175 °С и давлении 1,0-1,5 МПа. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до  $\text{pH}$  промывных вод  $\leq 9$ . Затем образец высушивали в атмосфере воздуха при 110 °С в течение 12 ч и прокаливали для удаления структурообразующей добавки при 550 °С в течение 7 ч.

### **2.2.3 Методика приготовления цеолита структурного типа ZSM-11**

Цеолитный катализатор структурного типа ZSM-11 получали по следующей методике: к 40 %-ному золю кремниевой кислоты при интенсивном перемешивании одновременно добавляли раствор щелочи и водный раствор сернокислого алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ). Затем

добавляли водный раствор тетрапропиламмония бромиды. рН исходной реакционной смеси составляла 11,2–11,4 и её регулирование не требовалось.

Кристаллизацию реакционной смеси проводили в стальных автоклавах емкостью 0,25-0,5 л в стационарном режиме в течение 6 суток при температуре 170 °С и давлении 1,0-1,5 МПа. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до рН промывных вод  $\leq 9$ . Затем образец высушивали в атмосфере воздуха при 110 °С в течение 12 ч и прокаливали для удаления структурообразующей добавки при 550 °С в течение 7 ч.

#### **2.2.4 Методика получения Н-формы цеолитов**

Для перевода в активную Н-форму синтезированные образцы подвергались этапу декатионирования 25 %-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из расчета на 1 г цеолита 10 г раствора [406]. Декатионирование проводили в течение 2 часов при постоянном механическом перемешивании и с соблюдением температурного режима (90 °С) при использовании водяной бани. После удаления катионов натрия цеолиты в  $\text{NH}_4$ -форме сушили при 110 °С и прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч для получения Н-формы цеолита.

#### **2.2.5 Приготовление металлсодержащих цеолитных катализаторов**

Модифицирование цеолитов в Н-форме металлами осуществляли традиционными методами: ионным обменом, пропиткой и механическим смешением с оксидами металлов или их солью.

Ионный обмен проводили по следующей методике: цеолит помещали в химический стакан и добавляли водный раствор азотнокислой соли металла. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 95-100 °С, затем образцы промывали дистиллированной водой, сушили при 110 °С и прокаливали при 550 °С в течение 6 ч. Пропитку цеолитов проводили по водопоглощению из растворов азотнокислых солей металлов с последующей сушкой и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч. Концентрация вводимых в цеолиты элементов варьировалась в широких пределах. Механическое смешение осуществляли с использованием шаровой вибрационной мельницы (КМ-1, Германия) путем сухого механического смешения оксидов или соли металлов и порошков цеолитов на воздухе в течение 2 ч. После этого полученную катализаторную смесь прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч.

Синтез элементоалюмосиликатов структурного типа пентасила, содержащих в своем составе Zn, Zr, In и Ga, осуществляли методом гидротермальной кристаллизации по методике, описанной в разделе 2.1.1, путем частичной замены алюминия на другой элемент в исходном алюмокремнегеле ( $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Me}_x\text{O}_y)$ ). Содержание  $\text{Me}_x\text{O}_y$  в реакционной смеси изменяли в широких пределах.

Для синтеза цинкалюмосиликатов с разной структурообразующей добавкой в качестве последней использовали ГМДА, бикарбонат аммония (БКА) и бутанол. Обоснование выбора ГМДА и бутанола в качестве структурообразователей представлено в разделе 2.2.1. Бикарбонат аммония является более дешевым и доступным источником аммония, чем другие аммонийсодержащие соединения. Он обладает способностью создавать щелочные условия, необходимые для проведения синтеза цеолита. Размер и форма молекулы БКА позволяют ему легко взаимодействовать с компонентами, используемыми при синтезе цеолита, и ориентировать рост кристаллов в нужном направлении. Бикарбонат аммония обладает высокой растворимостью в воде, что обеспечивает его равномерное распределение в получаемой смеси. Использование БКА позволяет синтезировать цеолит типа ZSM-5 с высокой кристаллической чистотой и повышенной кислотностью.

Для исследования каталитических свойств приготовленных порошкообразных цеолитных катализаторов их прессовали на лабораторном прессе в таблетки, а затем измельчали и отбирали на ситах фракцию частиц размером 0,50-1,00 мм.

## **2.2.6 Характеристика промышленных катализаторов переработки газообразных углеводородов в ароматические соединения**

### **ИК-17М**

Катализатор создан на основе низкомолекулярного цеолита ИК-17-1, не содержит благородных металлов, не обладает взрывоопасными и пирофорными свойствами, относится к малоопасным веществам.

Цеолитный катализатор ИК-17-М (ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», ПАО «НЗХК», Россия) используется для переработки пропан-бутановой фракции и позволяет получать с высоким выходом концентрат ароматических углеводородов.

Структурная форма – цеолит типа ZSM-5 (не менее 90 % в исходной форме цеолита)

Мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной форме цеолита – 60÷83

Массовая доля оксида алюминия – не более 23,0 %

Массовая доля цинка – в пределах 2÷5 %

Массовая доля оксида натрия – не более 0,09 %

Удельная поверхность – не менее 300 м<sup>2</sup>/г

Механическая прочность на раздавливание – в пределах 5÷8 МПа

Насыпная масса в пределах – 0,70÷0,86 г/см<sup>3</sup>

Геометрические размеры: диаметр 3÷4 мм, длина 3÷10 мм

### **Zn-ZSM-5 (China)**

ZR CATALYST CO., LTD – это одна из сбытовых компаний, специализирующаяся на катализаторах, молекулярных ситах, химическом наполнителе, порошке молекулярных сит и других продуктах.

Метал – Zn

Алюмосиликатный модуль – 35

Размер гранул – 98,2

Объемная плотность – 600±20 кг/м<sup>3</sup>

Прочность на сжатие – ≥100 Н/см

pH – 3,5-3,8

## **2.3 Методы исследования физико-химических свойств высококремнеземных цеолитов**

Тестирование свойств ВКЦ и катализаторов на их основе проводили с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии (ИКС), рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) и электронно-микроскопического анализов (ЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), спектрометрии характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям (EDX), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и др.

### **ИК-спектроскопия**

Этот метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. ИК-спектроскопия позволяет выявить определенные функциональные группы исследуемых веществ. ИК-спектры исследуемых образцов снимали на спектрофотометре ИК-Фурье спектрометре Nexus Nicolet 5700 в области 2000-400 см<sup>-1</sup>. 1,2 мг образца с 300 мг КВг впрессовывали в пресс-форме в специальное кольцо, затем кольцо вставляли в держатель и помещали в спектрофотометр. На рис. 2.1 приведены примеры характерных ИК-спектров синтезированных цеолитов.

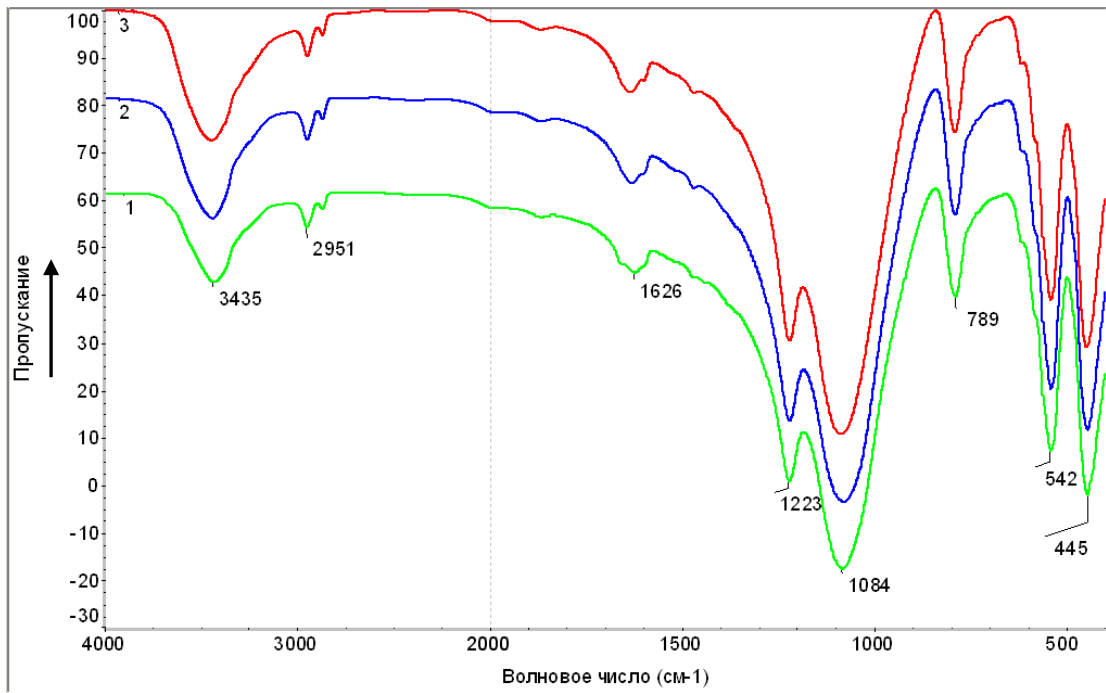


Рисунок 2.1 – ИК-спектры высококремнеземных цеолитов: AC-40 (1), Ga-AC (2), Zn-AC (3)

Наблюдаемые полосы поглощения в спектрах цеолитов можно отнести к двум типам колебаний:

1 – колебания, характеризующие первичные структурные единицы – тетраэдры  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ;

2 – колебания  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров по внешним связям. Второй тип колебаний зависит от характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы и особенностей полостей цеолитов [37].

Первому типу колебаний отвечают полосы поглощения в областях  $950\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  и  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  на спектрах полученных кристаллов. Интенсивная полоса поглощения в области  $950\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями  $\text{Al-O}$  и  $\text{Si-O}$ . Следующая по интенсивности полоса  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям ( $\text{Al-O}_4$ ,  $\text{Si-O}_4$ ).

Второму типу колебаний отвечает полоса поглощения при  $550\text{ см}^{-1}$ . Она относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  и обусловлена присутствием сдвоенных 4-, 5- и 6-членных колец в каркасе и определяет структуру цеолита [406]. Наличие данной полосы во всех спектрах синтезированных образцов указывает на их принадлежность к семейству ZSM [407-408].

Колебания в области  $695\text{ см}^{-1}$  относят к цепочечным колебаниям чередующихся тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  в решетке пентасила. С валентными колебаниями тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  связана полоса в области  $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектрах цеолитов присутствуют полосы поглощения 1084 и 1223  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров [409]. Полосу поглощения в области 1640  $\text{см}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям молекул воды. Присутствие широкой полосы поглощения при 2950  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в образце остатков структурообразующей органической добавки.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что все синтезированные образцы имеют полосы поглощения в области 450 и 550  $\text{см}^{-1}$ , идентичные спектрам цеолитов типа ZSM-5. Отношение интенсивностей полос поглощения 550 к 450  $\text{см}^{-1}$  позволяет судить о чистоте синтезированных образцов и степени их кристалличности. Отсутствие полосы поглощения при 960  $\text{см}^{-1}$  подтверждает высокую степень кристалличности образцов, и отсутствие в их составе примеси аморфной фазы. Степень кристалличности полученных образцов определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [410]. Для всех образцов отношение  $I_{550}/I_{450} > 0,8$ , что указывает на их высокую степень кристалличности.

### **Рентгенофазовый анализ**

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе создаваемой ими дифракционной картины. Рентгенофазовые измерения проводились с использованием монохромного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Лунх-Еуе-детектора на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне 5–80° (2 $\theta$ ) с шагом 0,02 градуса для идентификации фаз и определения относительной кристалличности. Дифрактограммы цеолитов обрабатывали путем определения межплоскостных расстояний и интенсивностей линий исследуемых образцов с последующим сравнением их положения и относительной интенсивности с эталоном. Для определения степени кристалличности измеряли высоты пиков исследуемого цеолита и эталонного образца в области 2 $\theta$  = 23–25°. В качестве эталона использовался исходный высококремнеземный цеолит, не содержащий по данным ИК-спектроскопии в составе примеси аморфной фазы и имеющий высокую степень кристалличности. Данные РФА указывают на высокую степень кристалличности эталонного образца. Степень кристалличности цеолитов в процентах определялась по формуле [411]:

$$\% = \Sigma Y_{i1} / \Sigma Y_{i2} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

где  $\Sigma Y_{i1}$  – интенсивность пика исследуемого образца;

$\Sigma Y_{i2}$  – интенсивность пика эталонного образца.

Погрешность определения степени кристалличности образцов этим методом составляет  $\pm 5 \%$ .

На рисунке 2.2 представлены дифрактограммы высококремнеземных цеолитов разного структурного типа. По данным рентгенофазового анализа исследуемые образцы содержат линии, характерные для цеолитов соответствующих структурных типов. Наиболее интенсивны



триплет при 23,0; 24,0 и 24,4°, пики при 29,3 и 29,6° и дублет при 45,0-45,5°. Кроме того, для цеолита структурного типа ZSM-12 обнаружены линии, относящиеся к фазам кварца и кристобаллита, рефлексы которых проявляются в области соответственно углов  $2\theta$  при 22,00; 26,70 и 20,14.

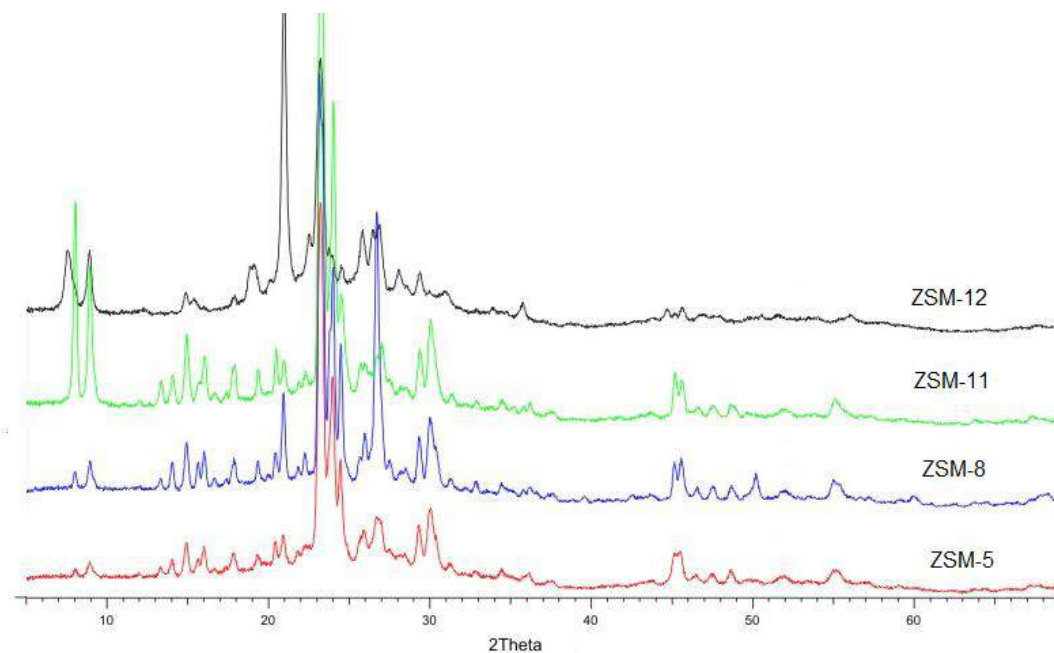


Рисунок 2.2 – Дифрактограммы высококремнеземных цеолитов разного структурного типа

### Электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность исследования важнейших характеристик катализаторов – дисперсности, морфологии и структуры наночастиц. Электронно-микроскопические исследования морфологии и размеров кристаллов цеолитов проводили с помощью растрового электронного сканирующего микроскопа LEO-1420 и методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с разрешением по решетке 0,14 и 0,1 нм соответственно. Для анализа снимков ПЭМВР использовали быстрое преобразование Фурье (FFT).

Энергодисперсионные рентгеновские (EDX) спектры и элементные карты получали в сканирующей моде на приборе JEM-2200FS в режиме темного поля (HAADF-STEM) с использованием встроенного спектрометра JED-2300T. Количественный элементный анализ делали с помощью программного обеспечения спектрометров EDX. Образцы препарировали в виде суспензий в этаноле на поддерживающие Cu-сетки с последующим высушиванием на воздухе. Методика проведения анализов изложена в работах [412-415].

Спектры РФЭС снимались на фотоэлектронном спектрометре ES300 (Kratos Analytic) в

режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов [416-417]. Спектры возбуждались рентгеновской трубкой с Mg-анодом: потенциал анода 13 кВ и ток эмиссии 13 мА. Использовался проводящий двухсторонний углеродный вакуумный скотч для обеспечения хорошего контакта образцов с держателем. Качественный анализ на определение наличия посторонних примесей в пробах проводили по обзорным спектрам. Для количественных оценок химического состава прецизионно записывали наиболее интенсивные линии элементов. Соотношение концентраций отдельных компонентов в пробе определяли по интегральным интенсивностям линий соответствующих атомных уровней с учетом табличных эмпирических факторов атомных чувствительностей.

### **ИК-спектроскопия адсорбированных молекул**

В основе метода ИК-спектроскопии лежит метод спектрального зонда. О свойствах центров адсорбции судят по спектрам поглощения адсорбированных молекул, а также по наблюдающемуся при адсорбции изменению положения полос поглощения. Этот метод позволяет надежно идентифицировать взаимодействие молекул-зондов с протонными, апротонными и основными центрами поверхности катализаторов, количественно охарактеризовать силу отдельных центров, а также определить концентрацию каждого типа поверхностных центров.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области  $400\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и числом сканов, равным 400. Образцы катализаторов прессовали в тонкие самонесущие пластины ( $0,010\text{--}0,012\text{ г/см}^2$ ). Перед исследованием образцы катализаторов активировали в специальной ИК-ячейке при  $450\text{ °C}$  в течение 2 ч до остаточного давления  $p < 10^{-3}$  мбар. Окись углерода вводили при температуре жидкого азота дозами от 0,1 до равновесного давления 13 мбар. Концентрацию кислотных центров Бренстеда (БКЦ) оценивали по интегральной интенсивности полосы, приписываемой соответствующей ОН-группе в Н-комплексах с молекулами СО. Концентрацию кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) определяли по интегральной интенсивности полосы СО в диапазоне  $2180\text{--}2233\text{ см}^{-1}$ . В представленных спектрах оптическая плотность нормирована на плотность пластины образца.

Наблюдаемое в ИКС спектре адсорбированного СО увеличение частоты  $\nu(\text{CO})$  адсорбированного СО относительно значения частоты молекулы монооксида углерода в газовой фазе ( $2143\text{ см}^{-1}$ ) связано с образованием комплексов СО с Льюисовскими или Бренстедовскими кислотными центрами. Комплексы с ЛКЦ характеризуются полосами поглощения (п.п.) с частотой выше  $2180\text{ см}^{-1}$ , в то время как п.п. с частотой между 2150 и  $2180\text{ см}^{-1}$  типичны для комплексов СО с ОН-группами.

Силу ЛКЦ алюмосодержащих центров оценивали по увеличению теплоты адсорбции СО, рассчитанной из величины сдвига частоты п.п. адсорбированного СО  $\nu(\text{CO})$ , по формуле (2.2) [418].

Концентрацию ЛКЦ оценивали из интегральной интенсивности п.п. адсорбированного СО в области 2185 – 2235  $\text{см}^{-1}$  (коэффициенты интегрального поглощения  $A_0$  (см/мкмоль): 1.23 (2231-2220  $\text{см}^{-1}$ ), 1.1 (2216-2208  $\text{см}^{-1}$ )) [419].

$$Q_{\text{CO}} = 10.5 + 0.5 \cdot (\nu_{\text{CO}} - 2143) \quad (2.2)$$

$$N[\mu\text{mol/g}] = \frac{A \cdot S}{p \cdot A_0}, \quad (2.3)$$

Известно, что молекула-зонд СО, являющаяся слабым основанием, может быть использована для оценки силы БКЦ. Адсорбция СО при 77 К сопровождается сдвигом полос поглощения ОН-групп в низкочастотную область ( $\Delta\nu_{\text{ОНОН..CO}}$ ), вызванным возмущением валентных колебаний ОН-групп образованием водородной связи с СО, при этом, чем больше величина сдвига, тем сильнее центр. Концентрацию БКЦ оценивали двумя способами: 1) из интегральной интенсивности п.п. ОН-групп, возмущенных водородной связью с адсорбированным СО в области 3190-3500  $\text{см}^{-1}$  по формуле (2.3), используя коэффициент экстинкции  $A_0=54$  см/мкмоль для п.п. 3300  $\text{см}^{-1}$  [420], из интегральной интенсивности п.п. СО-групп, возмущенных водородной связью с кислыми ОН-группами в области 2170-2175  $\text{см}^{-1}$  по формуле (2), используя коэффициент экстинкции  $A_0=2.7$  см/мкмоль для п.п. 3300  $\text{см}^{-1}$  [421].

### **ЯМР-спектроскопия**

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением. Спектры ЯМР твердого тела высокого разрешения или спектры ЯМР с вращением под магическим углом (MAS) были получены с использованием спектрометра Bruker Avance-400 (магнитное поле 9,4 Тл). Спектрометр был оснащен широкополосным 4-мм зондом MAS ЯМР. Параметры получения спектров были следующими: для спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  MAS – импульс 1 мкс ( $\pi/10$ ), 7000 сканирований, задержка 0,5 с между сканами, скорость вращения 15 кГц; для спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  MAS – импульс 5,0 мкс ( $\pi/2$ ), задержка 60 с, 1000 сканирований, скорость вращения 8 кГц. Перед записью спектров образцы цеолита гидратировали во влажной атмосфере при температуре окружающей среды в течение 20 ч. Химический сдвиг относили к ТМС для спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и к 0,1 М водному раствору  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  для спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  с точностью  $\pm 0,5$  м.д.

### **УФ – видимая спектроскопия диффузного отражения**

Метод электронной спектроскопии диффузного отражения – это один из методов, широко применяемых при исследовании поверхности твердых веществ и тел без их



### **Исследование текстурных характеристик**

Для анализа удельной поверхности нанопористых материалов (размеры пор от 0,4 до 500 нм) обычно используются сорбционные волюметрические анализаторы. Метод заключается в насыщении предварительно очищенной поверхности исследуемого вещества газом-адсорбатом при постоянной отрицательной температуре и постепенном повышении давления. По количеству газа-адсорбата, пошедшего на образование монослоя, можно рассчитать удельную поверхность каталитической системы. При дальнейшем увеличении давления поверхность катализатора продолжает покрываться молекулами адсорбата, пока не происходит полное заполнение всех пор твердого вещества. В результате можно рассчитать объем пор и распределение пор по размерам на поверхности катализатора.

Исследование удельной поверхности проводили на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar II (3020) «3Flex» (Micromeritics, USA) по данным адсорбции азота при температуре минус 196 °С. Для определения величины площади удельной поверхности ( $S_{уд.}$ ) использовался многоточечный (10-12 точек) метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в интервале относительного давления азота  $P/P_0$  от 0,05 до 0,30. Перед измерением удельной поверхности была проведена дегазация образцов (200 °С, вакуум) в течение 2 ч. Исследования были выполнены в Центре коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований на базе лаборатории каталитических исследований, входящего в состав Испытательного центра «Томский региональный центр коллективного пользования» Томского государственного университета (г. Томск).

### **Температурно-программированная десорбция аммиака**

Методом термопрограммированной десорбции аммиака определяется число, тип и сила активных центров, доступных для сорбции аммиака на поверхности катализатора, посредством измерения количества газа (предварительно сорбированного аммиака), десорбирующегося с поверхности при различных температурах. Выбор аммиака в качестве адсорбата обусловлен небольшим размером его молекулы, простотой дозировки и высокой основностью, что позволяет определять не только сильные, но и слабые кислотные центры.

Схема термодесорбционной установки представлена на рисунке 2.3. Установка состоит из рабочей и хроматографической частей. Гелий из баллона (1) через редуктор давления и блок подготовки газов (2) поступает в колонку (3) с адсорбентом для осушки газа, а затем в сравнительную ячейку катарометра (4), находящегося в термостате хроматографа, и в реактор (7), который с помощью программатора температуры (12) нагревается с задаваемой линейной скоростью. Из реактора газ-носитель с продуктами десорбции проходит измерительную ячейку катарометра и сбрасывается в атмосферу. Использование ловушки позволяет подавать на адсорбент контролируемое количество адсорбата.

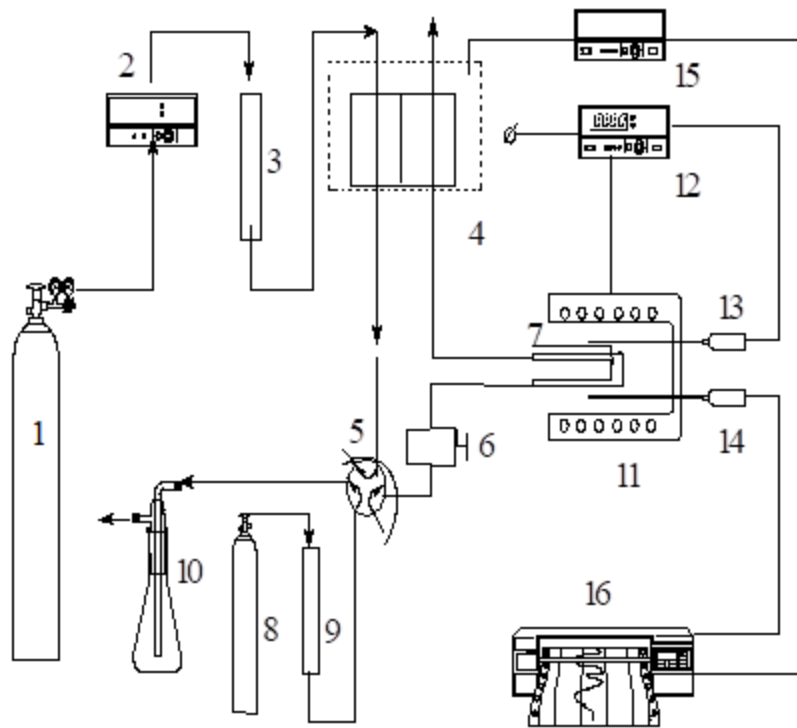


Рисунок 2.3 – Схема термодесорбционной установки:

1 – баллон со сжатым газом (He); 2 – блок подготовки газов БПХ-1; 3 – колонка очистительная с NaX; 4 – детектор по теплопроводности (катарометр); 5 – шестиходовой кран; 6 – испаритель; 7 – кварцевый реактор; 8 – баллон с аммиаком; 9 – колонка очистительная; 10 – поглотительная система; 11 – печь; 12 – программатор температуры РИФ-101; 13, 14 – термопара ХА; 15 – блок питания катарометра БПК-20; 16 – планшетный потенциометр ПДП 4–002.

Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе газа-носителя (He) в течение 1 ч при температуре 600 °С. Скорость газа-носителя – 0,7 мл/с. Прокаливание проводилось для удаления с поверхности образца адсорбированных паров воды и других примесей. После «тренировки» реактор охлаждали до 100 °С и проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца. Затем для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием при этой температуре в течение 1 ч, после чего образец охлаждали до комнатной температуры и включали запрограммированный нагрев печи со скоростью 10 град/мин до 600 °С, скорость гелия 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. Точность определения количества десорбированного аммиака газохроматографическим методом составляет  $\pm 5\%$ .

## 2.4 Исследование каталитических свойств высококремнеземных цеолитов

В качестве исходного сырья для проведения процесса превращения низших алканов использовались:

- этан (степень чистоты 99,84 об. %);
- пропан (степень чистоты 99,95 об. %);
- н-бутан (степень чистоты 99,20 об. %);
- пропан-бутановая фракция (ПБФ-1) (пропан – 77,4; и-бутан – 5,8, н-бутан – 16,8 об. %);
- пропан-бутановая фракция (ПБФ-2) (этан – 17,5; пропан – 49,3; изобутан – 15,0; н-бутан – 18,2);
- природный газ (ПГ) (метан – 83,2; этан – 7,9; пропан – 5,0; изобутан – 2,0; н-бутан – 1,9).

Каталитическую активность образцов изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, температуре реакции 350-650 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 250-1000 ч<sup>-1</sup> (рисунок 2.4). Исходный газ из стандартного баллона подается с помощью регулятора расхода газа в каталитический реактор сверху вниз через обратные клапаны и поступает в спиралевидный испаритель-смеситель, обеспечивающий предварительное нагревание, испарение, перемешивание и подготовку смеси до заданной температуры процесса. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали с внутренним диаметром 12 мм, максимальным объемом загружаемого катализатора 7,0 см<sup>3</sup>. Обогрев реактора обеспечивает электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью ± 5 °С.

Образующиеся продукты попадают на блок разделения, состоящий из прямоточного холодильника и сепаратора высокого давления (СВД). Необходимая температура в рубашках холодильника и сепаратора поддерживается за счет циркуляции хладагента. После разделения продуктов в сепараторе высокого давления, конденсат сливается через клапан в приемник конденсата. Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления через боковой штуцер, запорный клапан, редуктор обратного давления в вытяжную вентиляцию или в систему аналитического контроля.

Для проведения хроматографических анализов газовой смеси после реактора предусмотрен дроссель точной регулировки Др.1, для регулировки потока на сброс в вытяжную вентиляцию используется Др.2.

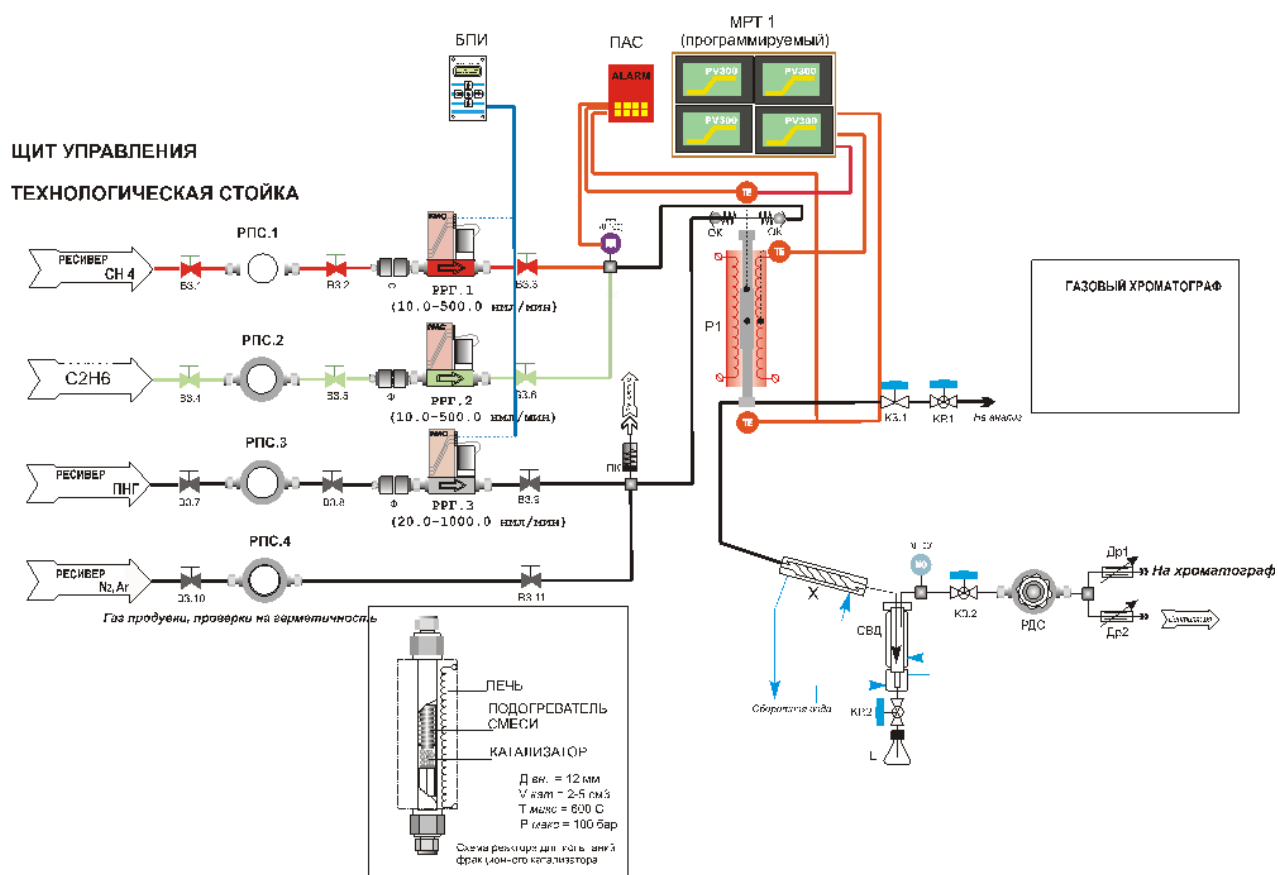


Рисунок 2.4 – Технологическая схема каталитической установки конверсии алканов  $C_2-C_4$

Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м x 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м x 2 мм, 60/80 меш) колонки. При проведении экспериментов определяли степень превращения исходных низших алканов, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции. Расчет конверсии исходного сырья и селективности образования продуктов реакции проводили, используя данные хроматографического анализа состава исходного сырья, газообразных и жидких продуктов реакции, а также данные об их количественном выходе.

Основными продуктами превращения низших парафиновых углеводородов  $C_2-C_4$  на цеолитсодержащих катализаторах являются газообразные  $C_1-C_4$  и жидкие углеводороды (рисунки 2.5-2.6). Газообразные продукты состоят в основном из метана и этана, а также в небольшом количестве присутствуют водород и олефины  $C_2-C_4$ . Жидкий продукт представляет собой смесь ароматических углеводородов, состоящую, преимущественно, из бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК-фракция), алкилбензолов состава  $C_9+$ , нафталина и алкилнафталинов.



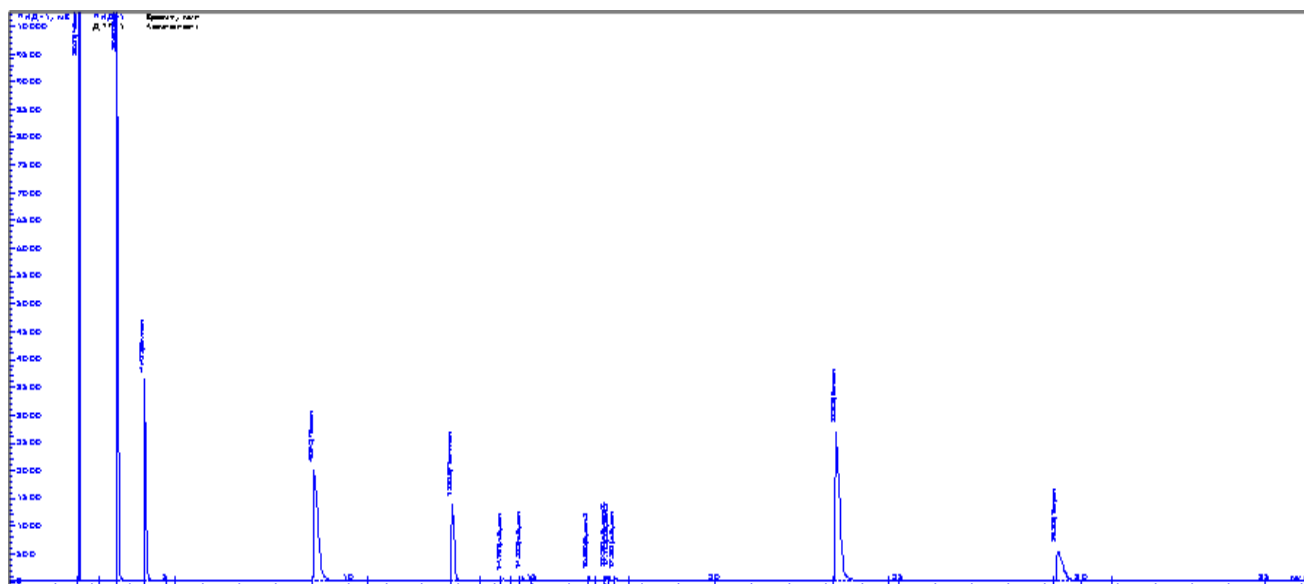


Рисунок 2.5– Хроматограмма газообразных продуктов превращения низших углеводородов  $C_2$ – $C_4$  на цеолитных катализаторах

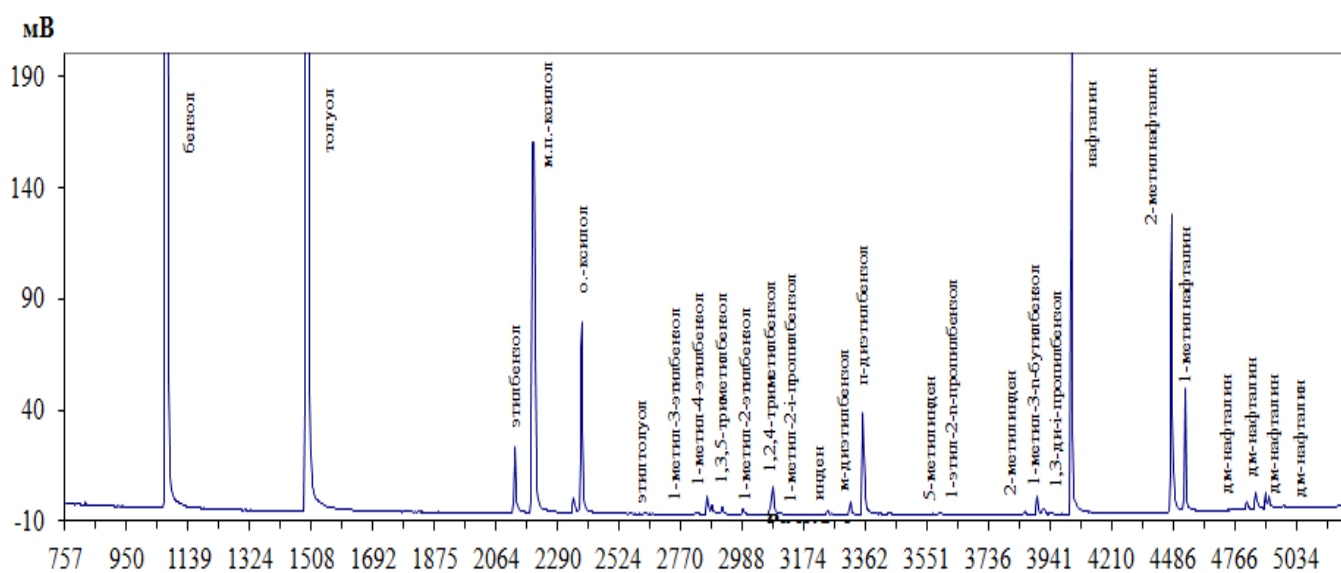


Рисунок 2.6 – Хроматограмма жидких продуктов превращения низших углеводородов  $C_2$ – $C_4$  на цеолитных катализаторах

Количественный анализ продуктов реакции проводился с помощью метода внутренней нормализации. Метод основан на определении соотношения между концентрациями компонентов смеси. Поэтому необходимым условием определения содержания какого-либо вещества в смеси является регистрация всех компонентов. Расчет состоит в приведении к 100 % произведений ширины пика на полувысоте на высоту всех пиков хроматограммы. Для этого использовали формулы:

$$C'_i = k_i h_i l_i \cdot 100 \% / \sum_{i=1}^n k_i h_i l_i; \quad C'_j = k_j h_j l_j \cdot 100 \% / \sum_{j=1}^n k_j h_j l_j, \quad (2.4)$$

где  $C'_i$  – концентрация  $i$  компонента в газовой фазе, мас. %;

$C'_j$  – концентрация  $j$  компонента в жидкой фазе, мас. %;

$l_{i,j}$  – полуширина  $i$  и  $j$  пиков;

$h_{i,j}$  – высота  $i$  и  $j$  пиков;

$k_{i,j}$  – коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к данному компоненту;

$n$  – количество компонентов в газовой и жидкой фазах.

При расчете использовались поправочные коэффициенты чувствительности детектора, приведенные в специальной литературе и справочниках по хроматографии [422-425].

Достоинство метода внутренней нормализации заключается в том, что искажения, имеющиеся в одинаковой степени у всех пиков, в конечном итоге, не влияют на точность результатов. Это позволяет проводить анализ весьма сложных смесей. Погрешность хроматографического метода с детектором по теплопроводности составляет 2,5 %.

#### *Методика расчета*

1. Масса газа, образующегося в реакции, рассчитывается по уравнению:

$$m_r = \frac{V_r}{\sum_{i=1}^n C'_i \cdot 22,4/M_i \cdot 100}, \quad (2.5)$$

где  $V_r$  – объем газа, определяемый по газовому счетчику, л;

$C'_i$  – концентрация  $i$  компонента в газовой фазе, мас. %;

$M_i$  – молекулярный вес  $i$  компонента в газовой фазе, г;

$n$  – количество компонентов в газовой фазе.

2. Масса жидких углеводородов рассчитывается по формуле:

$$m_{ж} = \rho \cdot V_{ж}, \quad (2.6)$$

где  $V_{ж}$  – объем жидких углеводородов, см<sup>3</sup>;

$\rho$  – средняя плотность смеси, г/см<sup>3</sup>,

$$\rho = \sum_{j=1}^n d_j \rho_j, \quad (2.7)$$

где  $d_j$  – весовая доля компонента;

$\rho_j$  – плотность  $j$  компонента, г/см<sup>3</sup>;

$n$  – количество компонентов в жидкой фазе.

3. Весовая доля газообразных углеводородов равна:

$$d_{\Gamma} = m_{\Gamma} / m_{\Gamma} + m_{\text{ж}}, \quad (2.8)$$

Весовая доля жидких углеводородов равна:

$$d_{\text{ж}} = 1 - d_{\Gamma}. \quad (2.9)$$

4. Концентрация  $i$  компонента в сумме углеводородов:

$$C_i = d_{\Gamma} \cdot c'_i, \quad (2.10)$$

где  $c'_i$  – концентрация  $i$  компонента в газовой фазе.

5. Концентрация  $j$  компонента в сумме углеводородов:

$$C_j = d_{\text{ж}} \cdot c'_j, \quad (2.11)$$

где  $c'_j$  – концентрация  $j$  компонента в жидкой фазе.

6. Степень превращения исходной смеси углеводородов рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{M - m_{\text{прод.}}}{m_{\text{исх.}}} \cdot 100 \%, \quad (2.12)$$

где  $M$  – суммарная концентрация продуктов реакции;

$m_{\text{прод.}}$  – суммарная концентрация этана, пропана и бутанов в продуктах реакции;

$m_{\text{исх.}}$  – суммарная концентрация этана, пропана и бутанов в исходном сырье.

7. Селективность по  $i$  компоненту рассчитывается по формуле:

$$S_i = m_i / M_{\text{превр.}}, \quad (2.13)$$

где  $m_i$  – концентрация  $i$  компонента в продуктах реакции;

$M_{\text{превр.}}$  – концентрация превращенного сырья,

или

$S_i$  = выход углеводорода / степень превращения.

Каталитическую активность оценивали по величинам степени превращения алканов  $C_2$ - $C_4$  и выхода ароматических углеводородов в расчете на пропущенную смесь углеводородов. Интегральную селективность ( $S$ ) образования продуктов ароматизации, дегидрирования и крекинга рассчитывали по формуле:

$$S = A/X, \quad (2.14)$$

где  $A$  – выход продуктов;  $X$  – степень превращения исходного сырья.

Результаты экспериментов обрабатывались на персональном компьютере с использованием программного продукта Microsoft Excel for Windows (версия 7.0).

### **ГЛАВА III. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

В России имеются значительные ресурсы этансодержащих газов, т.е. газов, характеризующихся концентрацией этана 3 % и более и являющихся кондиционными для переработки на газохимических комплексах. Причем по мере продвижения газодобывающих предприятий на восток доля этансодержащих газов только растет. Если в Западной Сибири доля требующих обязательной переработки этансодержащих газов составляет 31 %, то в Восточной Сибири она достигает уже 44 %. В то время как газовый конденсат и пропан-бутановая фракция могут транспортироваться потребителю в виде обычной жидкости и жидкости под давлением, а сухой природный газ может доставляться по магистральным газопроводам, транспортировка этановой фракции является сложной технической проблемой. В большинстве случаев ее выделение и переработка экономически не выгодно, поэтому этан зачастую просто сжигается. В настоящее время используется всего несколько процентов этана, добываемого в составе природного газа. Более 90 % этановой фракции безвозвратно уничтожается, хотя она является идеальным сырьем, например, для получения оксигенатов прямым окислением этана. Еще одним из перспективных направлений применения этана является его химическая переработка в жидкие продукты на цеолитсодержащих катализаторах. Этим вопросам посвящена третья глава настоящей диссертационной работы. Основные результаты исследований опубликованы в работах [426-431].

#### **3.1 Превращение этана на немодифицированном цеолите и Zn-содержащих цеолитных катализаторах**

Целью приведенных в настоящей главе исследований было установление особенностей активных центров Zn-содержащих катализаторов, ответственных за превращение этана в ароматические углеводороды. Исследования по ароматизации этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах проводились на лабораторной стендовой установке с загрузкой катализатора в реактор объемом 3 см<sup>3</sup>.

##### **3.1.1 Влияние способа введения и концентрации цинка в цеолите на состав и выход образующихся на нем продуктов**

В таблице 3.1 приведены данные, характеризующие влияние концентрации цинка в цеолите, введенного методом пропитки, и температуры процесса на основные показатели

процесса превращения этана в ароматические углеводороды. Немодифицированный цеолит проявляет невысокую активность в процессе конверсии этана в ароматические углеводороды. В образующихся на нем продуктах реакции содержится много метана и этилена, что свидетельствует о преимущественном протекании реакций крекинга. Конверсия этана и выход ароматических углеводородов при 600 °С и 500 ч<sup>-1</sup> составляют соответственно 7,5 и 1,8 %.

Таблица 3.1 – Влияние концентрации цинка в цеолите и температуры процесса на основные показатели ароматизации этана на Zn/ВКЦ (W = 500 ч<sup>-1</sup>)

Концентрация Zn, %	T, °C	X, %	Y <sub>АрУВ</sub> , %	S <sub>АрУВ</sub> , %	S <sub>СН<sub>4</sub></sub> , %	S <sub>С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub></sub> , %
–	500	0,2	0,1	50,0	–	–
	550	1,2	0,3	25,0	41,8	18,3
	600	7,5	1,8	24,4	38,3	27,8
0,5	500	2,3	1,5	65,2	–	–
	550	9,6	6,3	65,6	–	12,5
	600	25,4	16,3	64,2	7,8	13,7
1,0	500	3,5	2,6	74,3	–	–
	550	16,4	10,4	63,4	6,1	12,5
	600	36,6	25,7	70,2	5,9	8,6
2,0	500	9,8	5,4	55,1	6,3	16,7
	550	30,7	19,5	63,5	16,5	5,7
	600	51,2	27,9	54,5	28,0	4,9
3,0	500	10,5	6,7	63,8	5,0	5,4
	550	35,0	21,6	61,7	22,2	4,4
	600	56,1	32,2	57,4	30,9	3,6
5,0	500	11,7	7,0	59,8	8,5	7,5
	550	33,3	20,1	60,4	23,6	4,2
	600	56,0	30,9	55,2	32,1	4,9
7,0	500	17,2	12,4	72,1	3,4	3,0
	550	36,1	21,1	58,4	24,1	6,5
	600	55,3	29,5	53,3	38,2	4,1
10,0	500	17,2	11,8	68,6	4,0	5,9
	550	32,6	19,2	58,9	26,2	4,3
	600	53,3	27,9	52,3	33,9	6,2

*Примечание.* X – степень превращения этана; Y<sub>АрУВ</sub> – выход аренов; S<sub>АрУВ</sub>, S<sub>СН<sub>4</sub></sub>, S<sub>С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub></sub> – селективность образования ароматических углеводородов, метана и этилена, соответственно.

Введение в цеолит всего 0,5 % Zn приводит к заметному увеличению конверсии этана и выхода ароматических углеводородов. Так, при температуре реакции 600 °С для образца цеолита 0,5 % Zn/ВКЦ конверсия и выход ароматических углеводородов повышаются соответственно в 3,4 и 9 раз. При дальнейшем повышении содержания цинка в цеолите до 3,0 % происходит рост общей активности катализатора и увеличение выхода ароматических углеводородов. Максимальные значения конверсии и выхода аренов достигаются на цеолите, содержащем 3,0 % Zn, и составляют при 600 °С соответственно 56,1 и 32,2 %. Выход ароматических углеводородов увеличивается, преимущественно, за счет роста образования нафталина и его метилзамещенных производных. Увеличение концентрации цинка в цеолите выше 3,0 % не приводит к значительному изменению его каталитических свойств в процессе ароматизации этана. Для всех исследуемых образцов катализаторов с ростом температуры процесса наблюдается увеличение степени превращения этана и выхода ароматических углеводородов (таблица 3.1). Селективность образования ароматических углеводородов на Zn-содержащих цеолитах при температуре реакции 600 °С и объемной скорости подачи этана 500 ч<sup>-1</sup> составляет более 50 %.

На рисунке 3.1 приведены результаты по влиянию объемной скорости подачи сырья на конверсию и состав продуктов превращения этана на катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ при температуре 600 °С. С ростом объемной скорости подачи сырья от 500 до 1200 ч<sup>-1</sup> наблюдается снижение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов, при этом селективность их образования уменьшается незначительно (с 43,0 до 51,8 %).

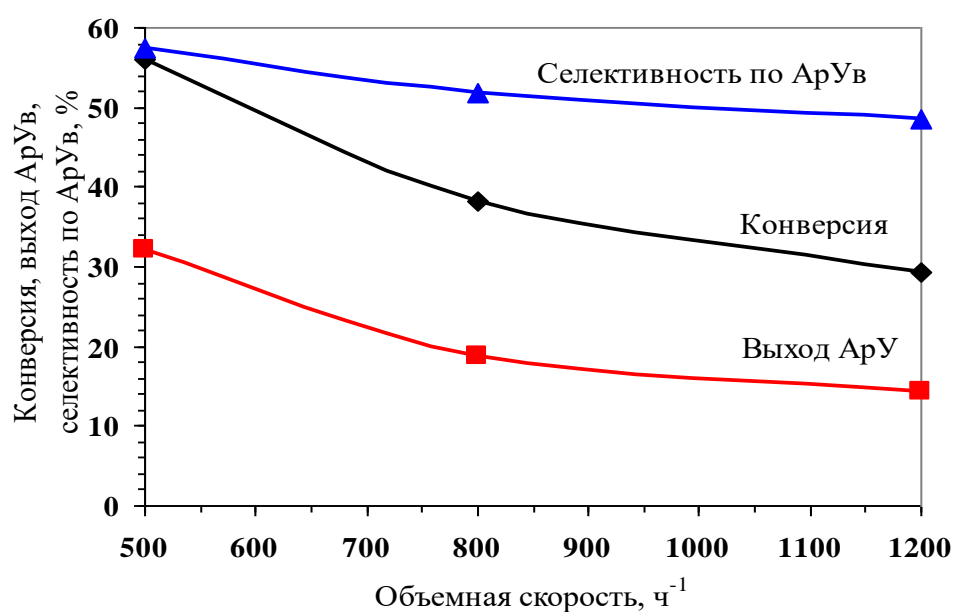


Рисунок 3.1 – Зависимость конверсии этана, выхода и селективности образования ароматических углеводородов на катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ от объемной скорости подачи сырья (Т = 600 °С)

При оценке селективности ароматизации этана на 3 % Zn-содержащем катализаторе необходимо учитывать тот факт, что сравнение обычно проводится при различных значениях конверсии этана. На рисунке 3.2 представлена зависимость выхода и селективности образования ароматических углеводородов от конверсии этана на катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ при разных температурах процесса. С ростом температуры наблюдается увеличение степени превращения этана и выхода ароматических углеводородов, которые при 600 °С достигают соответственно 56,1 и 32,2 %. Селективность образования ароматических углеводородов изменяется незначительно в исследуемом интервале температуры и составляет от 57,4 до 63,8 %. В составе жидких продуктов с ростом температуры повышается доля бензола, нафталина, алкилнафталинов и уменьшается концентрация аренов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, в то время как концентрация толуола практически не изменяется. В газообразных продуктах с повышением температуры реакции увеличивается концентрация водорода, метана, этилена и уменьшается количество алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и алкенов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

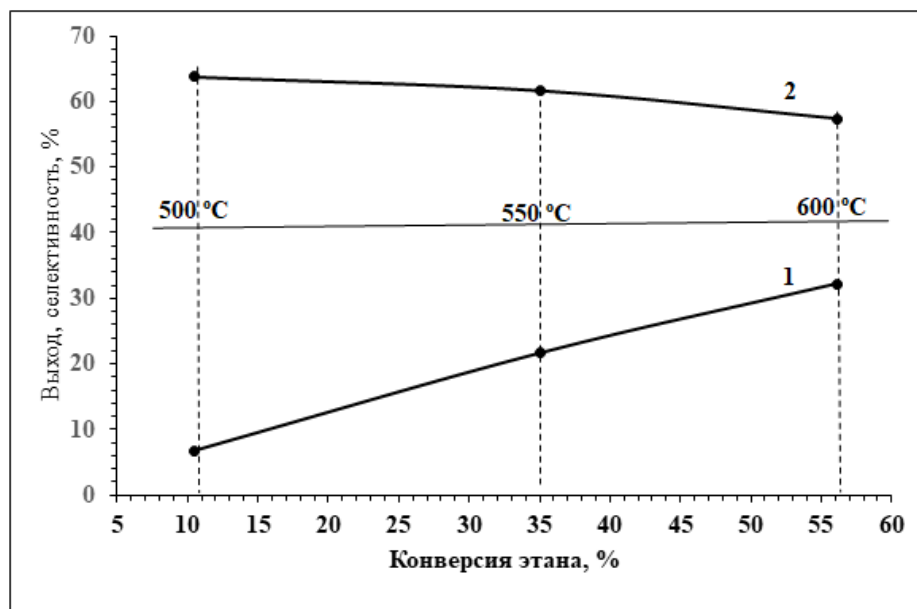


Рисунок 3.2 – Зависимость выхода (1) и селективности (2) образования ароматических углеводородов от конверсии этана на катализаторе 3 % Zn/ВКЦ при температурах 500, 550 и 600 °С ( $W = 500 \text{ ч}^{-1}$ )

По данным ТЕМ частицы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ имеют форму с размерами в несколько микрон, характерную для высококремнеземных цеолитов. По своей ориентации и периодичности полосы решетки соответствуют внутренней канальной структуре цеолита, при этом отдельных частиц цинка не обнаружено (рисунок 3.3 а, б). Вместе с тем, спектры EDX (рисунок 3.4 А), полученные от участков цеолита, показывают нахождение цинка в образцах до и после испытаний в реакции конверсии этана, что даёт основание предположить о присутствии

катионной формы цинка с внедрением в структуру цеолита. Присутствие катионных форм цинка в цеолитах было также обнаружено авторами работы [432].

Увеличение содержания Zn в цеолите до 7,0 % не приводит к заметным изменениям структуры частиц катализатора, наблюдается лишь увеличение содержания цинка в кристаллах. Кроме того, вблизи поверхности цеолита зафиксировано появление участков с измененным химическим составом и морфологией, имеющих форму «островка» с толщиной ~1 нм и длиной 10-50 нм (рисунок 3.3 в, г). Эти «островки», расположенные на краях кристаллов цеолита, дают усиленный контраст на снимках ТЕМ, а EDX-спектры, полученные от участков с «островками», имеют более интенсивный сигнал от цинка (рисунок 3.4 Б). Следовательно, можно предположить, что введение цинка в образец в количестве более 3,0 % приводит к переносу его ионов к поверхности цеолита и агрегированию в плоские структуры.

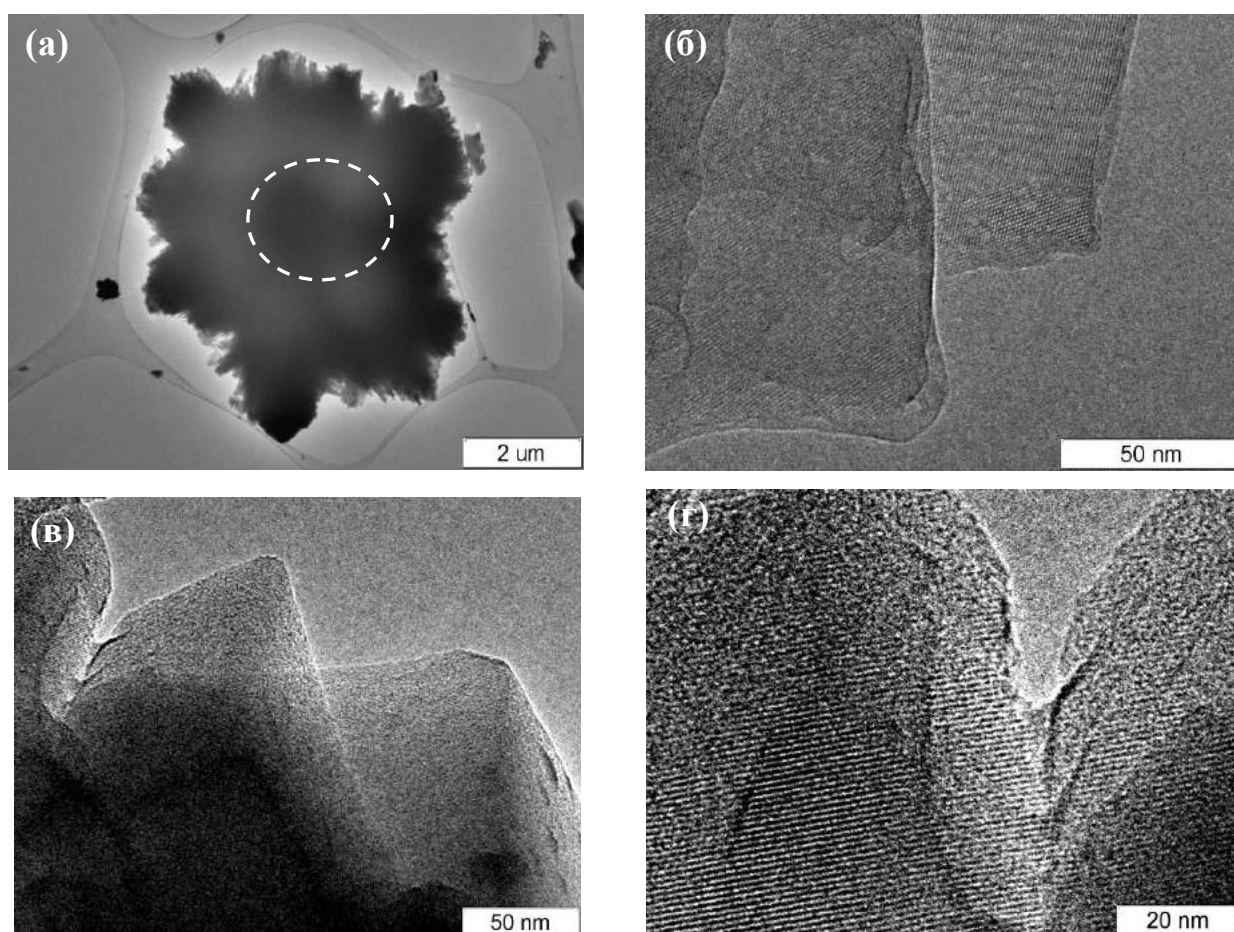


Рисунок 3.3 – Микроснимки кристалла цеолита 3,0 % Zn/ВКЦ (а) и (б); островки на поверхности катализатора 7,0 % Zn/ВКЦ (в); увеличенный фрагмент снимка «в» (г)

Спектры EDX указывают на неравномерность распределения цинка по кристаллам цеолита в катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ. По данным элементного анализа содержание цинка для разных кристаллов цеолита варьируется в диапазоне от 0 до 5 % ат. Для сравнения приведены



спектры EDX, указывающие на полное отсутствие цинка в одном кристалле (рисунок 3.4 А) и на его присутствие с атомным отношением  $Zn : Si = 5 : 95$  в другом кристалле цеолита (рисунок 3.4 Б). Обнаружено также, что в дефектных кристаллах цеолита концентрация цинка, как правило, выше.

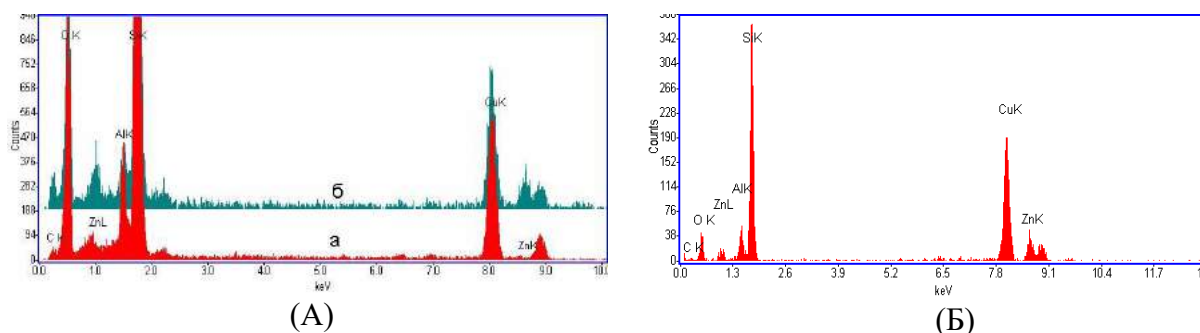


Рисунок 3.4 – Спектры EDX образца 3,0 % Zn/ВКЦ (А), показывающие полное отсутствие цинка в одном кристалле (а) и присутствие цинка с атомным отношением  $Zn:Si=5:95$  в другом кристалле цеолита (б), и образца 7,0 % Zn/ВКЦ (Б)

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что оптимальная концентрация цинка в цеолите составляет 3,0 % мас. Дальнейшее повышение содержания цинка в катализаторе является нецелесообразным, т.к. не приводит к улучшению его каталитических свойств. Для получения максимально возможного количества ароматических углеводородов процесс следует проводить при температуре 600 °С и объемной скорости подачи этана 500-800 ч<sup>-1</sup>.

Так как на основании анализа литературы о влиянии способа приготовления Zn-содержащих катализаторов на их каталитическую активность в реакции ароматизации низших алканов имеются разные точки зрения, то было решено провести исследования по изучению влияния способа введения цинка в цеолит на его физико-химические и каталитические свойства в процессе ароматизации этана. Для приготовления катализаторов использовали цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3$ , равным 40. Образцы готовили следующими способами:

1. ZnВКЦ-П – пропиткой цеолита водным раствором азотнокислого цинка  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ;
2. ZnВКЦ-М – механическим смешением в вибромельнице (2 ч) порошка цеолита с ZnO;
3. ZnВКЦ-И – ионным обменом с использованием водного раствора азотнокислого цинка  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ .

Расчетное содержание цинка во всех катализаторах составляло 3,0 % мас.

Условия проведения процесса – температура реакции 600 °С и объемная скорость подачи этана 500 ч<sup>-1</sup>.

Сравнительные характеристики каталитической активности Zn-содержащих цеолитов, полученных различными способами, в процессе ароматизации этана приведены на рисунке 3.5. Катализатор, полученный твердофазным механическим смешением цеолита с оксидом цинка, обладает наибольшей активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из этана. Выход ароматических углеводородов на данном образце составляет 30,7 % при конверсии этана 63,9 %. Введение в цеолит цинка методом пропитки приводит к получению катализатора, который незначительно отличается по селективности образования ароматических углеводородов от образца, приготовленного методом твердофазного механического смешения, однако, немного уступает ему по каталитической активности. Это свидетельствует о том, что оба метода приводят к формированию в структуре примерно одинакового количества активных центров близкой природы, осуществляющих активацию молекул этана и их дальнейшие превращения в ароматические углеводороды, что подтверждается данными исследования кислотных свойств этих катализаторов. Наименьшую активность в ароматизации этана проявляет цеолит, модифицированный цинком методом ионного обмена. Выход ароматических углеводородов на нем при 600 °С составляет всего 10,5 %, а конверсия этана – 16,1 %.

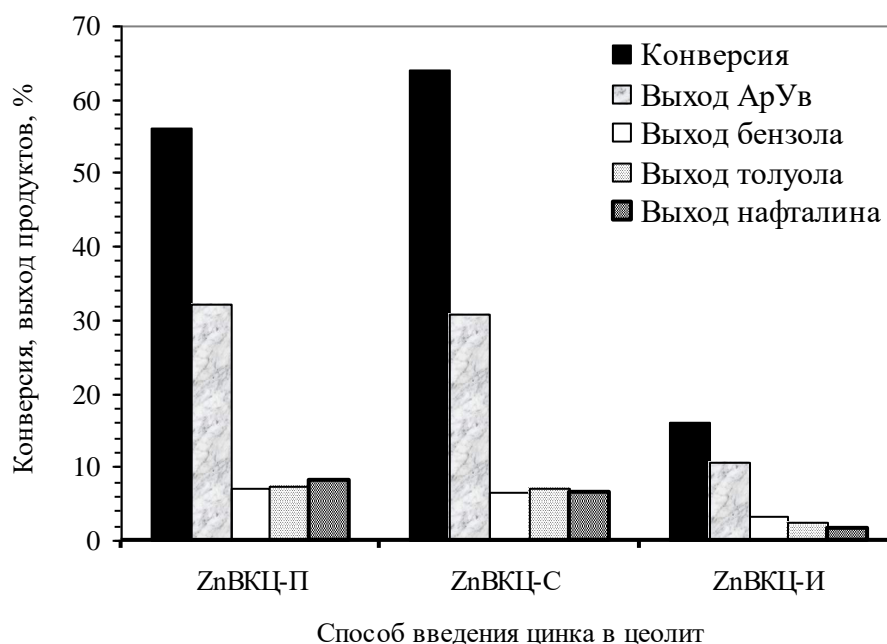


Рисунок 3.5 – Зависимость показателей ароматизации этана от способа введения цинка в цеолит  
( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W = 500\text{ ч}^{-1}$ )

Наблюдаемые закономерности в изменении конверсии, выхода и селективности образования ароматических углеводородов из этана на исследуемых образцах обусловлены их кислотными свойствами. Кислотные характеристики полученных катализаторов представлены

в таблице 3.2, из данных которой видно, что все образцы имеют два типа кислотных центров – слабые и сильные центры. Катализаторы, полученные пропиткой и механическим смешением, характеризуются наличием кислотных центров практически одинаковой силы, при этом для пропиточного образца наблюдается более высокое содержание слабых кислотных центров. Цеолит, в который цинк введен методом ионного обмена, содержит более высокую концентрацию сильных кислотных центров, имеющих меньшую силу по сравнению с образцами, полученными двумя другими способами.

Таблица 3.2 – Кислотные характеристики Zn-содержащих цеолитов, полученных различными способами

Катализатор	T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
ZnBKЦ-II	170	420	496	137	633
ZnBKЦ-I	195	405	386	208	594
ZnBKЦ-C	170	415	367	145	512

*Примечание.* T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> – температуры максимумов пиков для форм I и II; C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> и C<sub>Σ</sub> – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная, соответственно.

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что Zn-содержащие цеолитные катализаторы обладают высокой каталитической активностью и селективностью в процессе ароматизации этана. Химическое состояние частиц цинка в цеолите зависит от метода приготовления катализатора и концентрации вводимого оксида цинка. Наиболее эффективными способами введения цинка в катализатор являются метод механического смешения цеолита с оксидом цинка и метод пропитки из расчета 3,0 %-ого содержания металла в каталитической системе.

### 3.1.2 Исследование дезактивации Zn-содержащего цеолита в процессе ароматизации этана

Наряду с активностью и селективностью важными показателями эффективности работы катализаторов ароматизации низших алканов являются их стабильность и устойчивость к дезактивации. В промышленных процессах проблему дезактивации, как правило, решают путем непрерывной регенерации и рециркуляции катализатора, что, безусловно, приводит к нежелательным экологическим и экономическим последствиям. Поэтому установление причин дезактивации и подбор оптимальных характеристик катализаторов этого процесса, без

сомнения, является актуальной задачей. Существует достаточно много работ, посвященных изучению процесса дезактивации цеолитных катализаторов, наблюдаемого в ходе неокислительной конверсии метана, пропана, бутана и пропан-бутановой смеси в ароматические углеводороды [433-435]. В то же время стабильность действия этих катализаторов в процессе превращения этана в ароматические соединения практически не исследована.

В данном разделе представлены результаты по изучению стабильности работы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, полученного методом пропитки. Испытания проводили при атмосферном давлении, температуре реакции 650 °С и объемной скорости подачи сырья 800 ч<sup>-1</sup>. Процесс вели непрерывно в течение определенного времени – от 1 до 10 часов с интервалом в один час с заменой в каждом эксперименте отработавшего заданное количество времени катализатора на свежий образец.

На рисунке 3.6 представлены данные об изменении каталитических свойств Zn-содержащего цеолита в процессе ароматизации этана. Как видно из приведенных данных, в течение первых 5 ч работы катализатора наблюдается заметное снижение как его общей (оцениваемой по степени превращения этана), так и ароматизирующей активности. Так, конверсия этана через 5 ч работы катализатора составила 23,7 %, что почти в 2,4 раза меньше, чем в начале процесса, а выход ароматических углеводородов уменьшился более чем в 4 раза. При дальнейшем протекании процесса снижение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов замедляется. За последующие 5 ч конверсия этана уменьшилась с 23,7 до 16,6 %, а выход аренов – с 7,4 до 2,3 %. Селективность образования ароматических углеводородов за 10 ч работы катализатора снижается с 56,2 до 13,9 %.

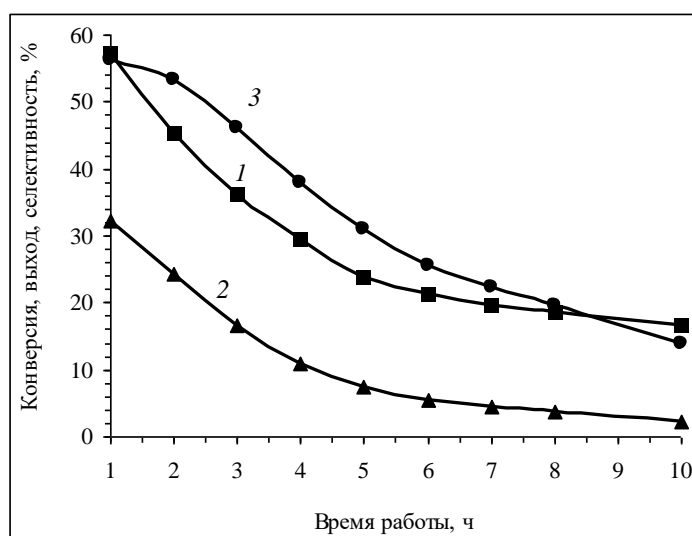


Рисунок 3.6 – Изменение конверсии (1) этана, выхода (2) и селективности (3) образования ароматических углеводородов со временем работы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ

Газообразные продукты реакции состоят, в основном, из водорода, метана, этана и олефинов  $C_2-C_4$ , а в жидких продуктах содержатся бензол, толуол, нафталин, метил- и диметилнафталины. В составе газообразных продуктов превращения этана с увеличением времени реакции уменьшается содержание водорода, метана, алканов  $C_3-C_4$  и несконденсированных углеводородов  $C_5-C_7$  (таблица 3.3). Зависимость концентрации образующихся олефинов  $C_2-C_4$  от времени реакции носит экстремальный характер: в течение первых 3 ч она увеличивается, а затем начинает снижаться.

Таблица 3.3 – Состав газообразных продуктов превращения этана, образующихся на катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ, за разное время его работы

Время работы, ч	Концентрация, % мас.						
	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	Алканы $C_3-C_4$	Алкены $C_3-C_4$	Сумма $C_5-C_7$
1	1,6	20,3	54,6	9,7	0,4	0,9	12,5
2	1,3	10,5	65,1	10,7	0,4	1,9	10,6
3	0,9	3,7	69,7	15,8	0,4	2,3	7,2
4	0,7	2,2	73,3	15,7	0,3	2,1	5,8
5	0,6	1,7	76,0	14,9	0,2	1,9	4,7
6	0,5	1,0	80,3	14,5	0,1	1,4	2,2
7	0,5	0,8	83,1	13,4	0,1	1,0	1,1
8	0,4	0,6	84,2	13,0	0,1	0,9	0,8
10	0,3	0,5	85,7	12,2	0,1	0,7	0,5

В составе жидких продуктов по мере продолжительности работы катализатора снижается концентрация бензола и одновременно возрастает доля нафталина (рисунок 3.7). Выходы толуола и алкилнафталинов проходят соответственно через максимум и минимум через 5 ч после начала реакции. Концентрация алкилбензолов в ходе реакции изменяется незначительно.

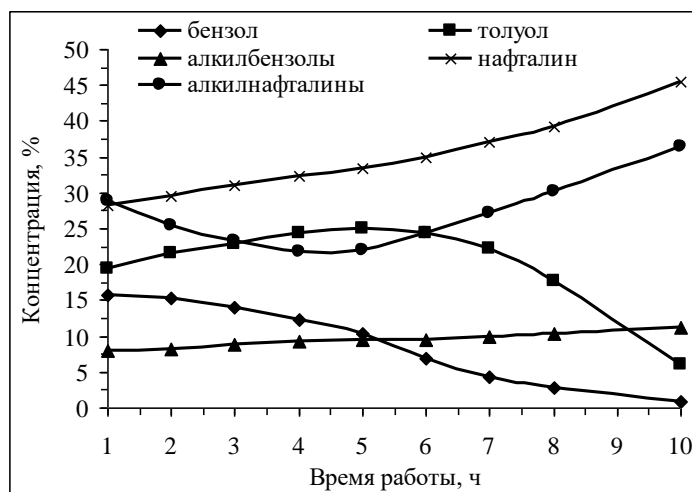


Рисунок 3.7 – Изменение состава жидких продуктов конверсии этана на образце 3,0 % Zn/ВКЦ

Такое изменение в составе образующихся продуктов реакции со временем работы катализатора обусловлено образованием разных форм продуктов уплотнения. Снижение выхода метана связано с накоплением легких продуктов уплотнения, а снижение выхода моноароматических углеводородов вызвано накоплением тяжелых продуктов уплотнения, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и ДТА.

Результаты исследования исходного 3,0 % Zn/ВКЦ и образцов, проработавших в процессе конверсии этана различное время, методом ИК-спектроскопии представлены на рисунках 3.8 и 3.9.

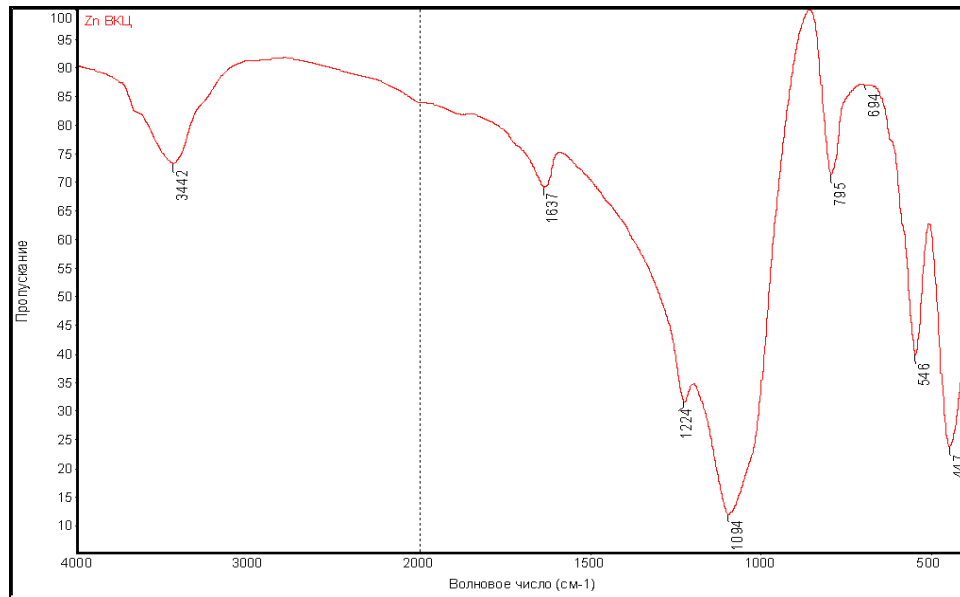


Рисунок 3.8 – ИК-спектр исходного катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ

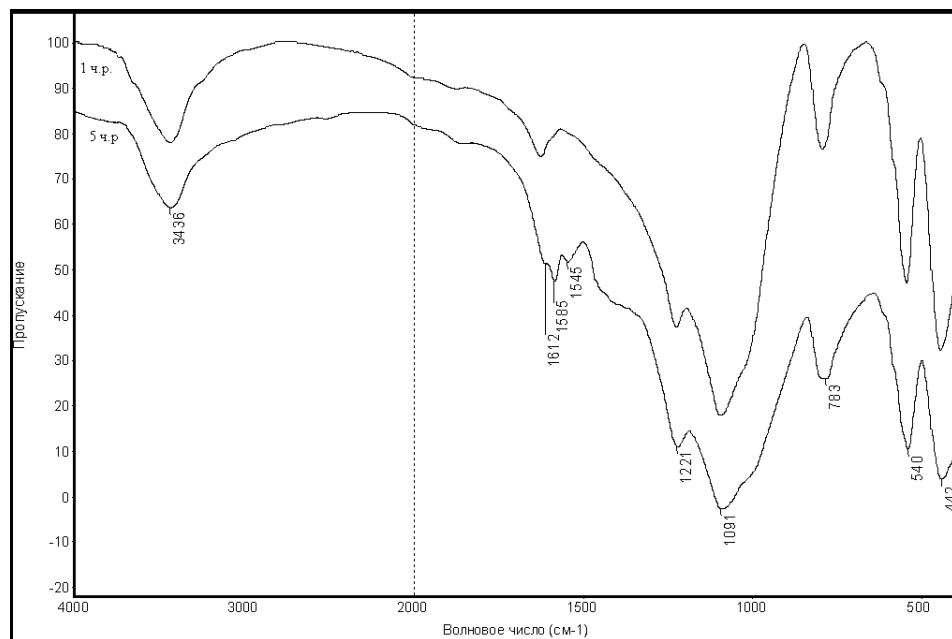


Рисунок 3.9 – ИК-спектры катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе ароматизации этана 1 и 5 ч

С ростом времени обработки катализатора 3,0 % Zn/ ВКЦ этаном в ИК-спектрах образцов наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения при 1588; 1548; 1450 и 1385  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании продуктов уплотнения со структурой конденсированных ароматических соединений, прочно связанных с поверхностью цеолита.

Результаты исследования кислотных характеристик катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе конверсии этана различное время, представлены в таблице 3.4. В ходе реакции происходит снижение концентрации кислотных центров обоих типов. В начале процесса наиболее существенно уменьшается концентрация слабых кислотных центров. На ТД-кривых образцов, проработавших 3 ч и более, происходит сглаживание максимумов высокотемпературных пиков, поэтому точно определить их положение не представляется возможным. Суммарная концентрация кислотных центров катализатора, проработавшего 6 и 10 ч, снижается приблизительно в 6 и 10 раз соответственно, что обусловлено интенсивным образованием на его поверхности конденсированных продуктов уплотнения. Понижение кислотности катализатора и особенно уменьшение силы и концентрации его сильных кислотных центров вследствие коксоотложения приводит к дезактивации катализатора: за 10 ч непрерывной работы конверсия этана падает с 57,3 до 16,6 %, а выход ароматических углеводородов – с 32,2 до 2,3 %.

Таблица 3.4 – Кислотные характеристики катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, обработанного этаном в течение различного времени

Время работы, ч	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$
0	170	420	496	137	633
1	165	410	393	90	483
2	160	405	299	85	384
3	150	размыт	148	46	194
4	150	--	116	42	158
5	145	--	94	39	133
6	145	--	77	33	110
7	145	--	63	27	90
8	145	--	46	19	65
10	140	--	42	17	59

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2.

На рисунках 3.10-3.11 приведены термограммы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе ароматизации этана в течение 2 и 8 ч, соответственно. Следует отметить, что на них показано, как изменяется масса по отношению к массе уже закоксованного образца. Для количественного сопоставления результатов удобнее оперировать величиной, отнесенной к массе «чистого» (после выжигания кокса) катализатора. Пересчитанным соответствующим образом значения приведены в таблице 3.5.

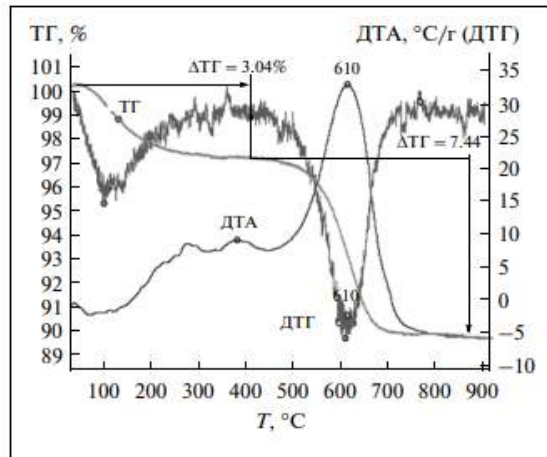


Рисунок 3.10 – Термограмма катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе ароматизации этана 2 ч

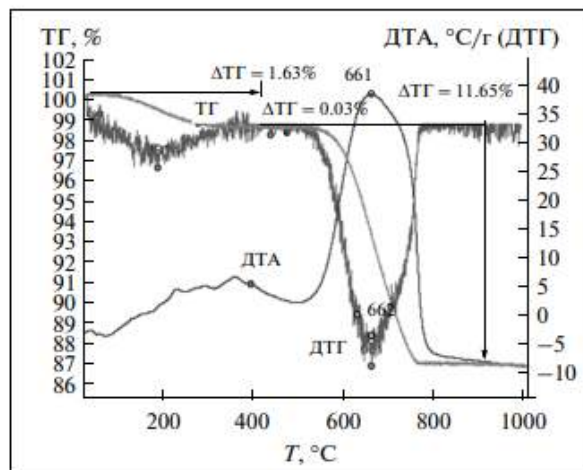


Рисунок 3.11 – Термограмма катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе ароматизации этана 8 ч

Эндотермические эффекты в области 100–125 °С и соответствующие им максимумы на кривых ДТГ обусловлены удалением адсорбированной воды и других возможных примесей. Интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ при температуре выше 400 °С соответствуют выгоранию кокса. По мере роста продолжительности работы катализатора



количество образующегося на нем кокса растет (рисунки 3.10 и 3.11, таблица 3.5). Однако эта зависимость носит нелинейный характер: так, при увеличении времени работы катализатора от 2 до 4 ч масса кокса возрастает в 1,4 раза, а за последующие 2 ч – лишь в 1,1 раза. Основная масса кокса образуется в первые часы работы катализатора, а уже после 6 ч работы его концентрация практически перестает увеличиваться. Это обусловлено значительной дезактивацией катализатора в течение первых 5–6 ч его работы в результате блокировки активных центров коксовыми отложениями (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Изменение массы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе ароматизации этана различное время

Время работы, ч	Изменения массы, %	
	вода	кокс
2	– 3,04 (112 °С)	– 7,44 (610 °С)
4	– 2,43 (112 °С)	– 10,33 (642 °С)
6	– 2,06 (112 °С)	– 11,54 (654 °С)
8	– 1,63 (112 °С)	– 11,65 (661 °С)
10	– 1,57 (112 °С)	– 11,92 (662 °С)

*Примечание.* В таблице приведены изменения масс по отношению к массе «чистых» (после выжигания кокса до 800-1000 °С) катализаторов. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ.

По мере нарастания количества кокса температурные максимумы пиков и конец его выгорания смещаются в высокотемпературную область (рисунки 3.10 и 3.11, таблица 3.5), что свидетельствует о постепенном образовании все более плотных (конденсированных) углеродных отложений. В то же время сравнительно невысокая температура конца горения кокса (<750 °С) на катализаторе, отработавшем 10 ч в процессе превращения этана, свидетельствует об образовании углеродных отложений с относительно невысокой степенью поликонденсации, благодаря чему окислительная регенерация такого катализатора не должна вызывать особых затруднений.

Отсутствие выраженных низко- и высокотемпературных плеч на кривых ДТГ и ДТА исследуемых образцов указывает, что образующийся на катализаторе Zn/ВКЦ кокс обладает относительно однородной структурой.

Сопоставление активности катализатора и количества образующихся на нем продуктов уплотнения приводит к заключению о блокировке активных кислотных центров коксовыми

отложениями (наиболее быстро в начальный период работы), приводящее к снижению активности катализатора.

С помощью метода ПЭМВР в катализаторе, проработавшем в процессе ароматизации этана в течение 8 ч, установлено наличие двух форм углеродных отложений на поверхности цеолита. Первая представляет собой наслоение углеродных отложений с толщиной слоя до 2 нм и сильно разупорядоченной графитоподобной структурой (рисунок 3.12 а), вторая – нитевидные структуры, образующиеся в незначительном количестве на примесном железе (рисунок 3.12 б), в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев (рисунок 3.12 в). Рост углеродных нитей связан, очевидно, с наличием примеси железа в цеолите и его взаимодействием с углеводородом в ходе реакции. Механизм образования углеродных нитей на металлах подгруппы железа и их сплавов с другими металлами детально изучен в ряде работ [436-438]. В составе активных частиц железа на концах углеродных нитей цинк не обнаружен. Механизм формирования углеродных отложений на цинке может включать образование при взаимодействии цинка с продуктом дегидрирования этана до ацетилена неустойчивого карбида металла, который при последующем распаде дает углерод в виде тонких графеновых слоев.

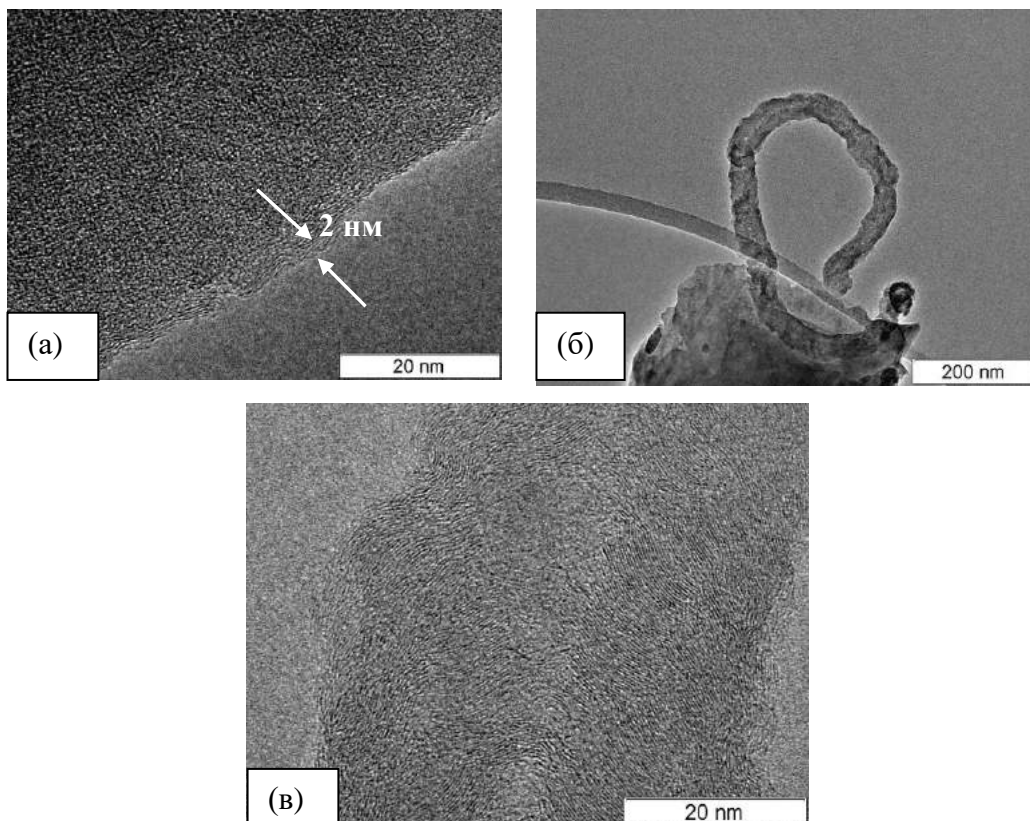


Рисунок 3.12 – Микроснимки катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ после обработки этаном в течение 8 ч: а – форма углеродного отложения в виде наслоения на поверхности цеолита; б – нитевидная форма углерода на поверхности (углеродные филаменты); в – структура углеродной нити

Спектры EDX от всех кристаллов цеолита в образце 3,0 % Zn/ВКЦ, обработанном этаном в течение 8 ч, имеют одинаковый вид (рисунок 3.13), т.е. все частицы цеолита обладают одинаковым элементным составом. Очевидно, в ходе превращения этана происходит выравнивание концентрации цинка по кристаллам носителя.

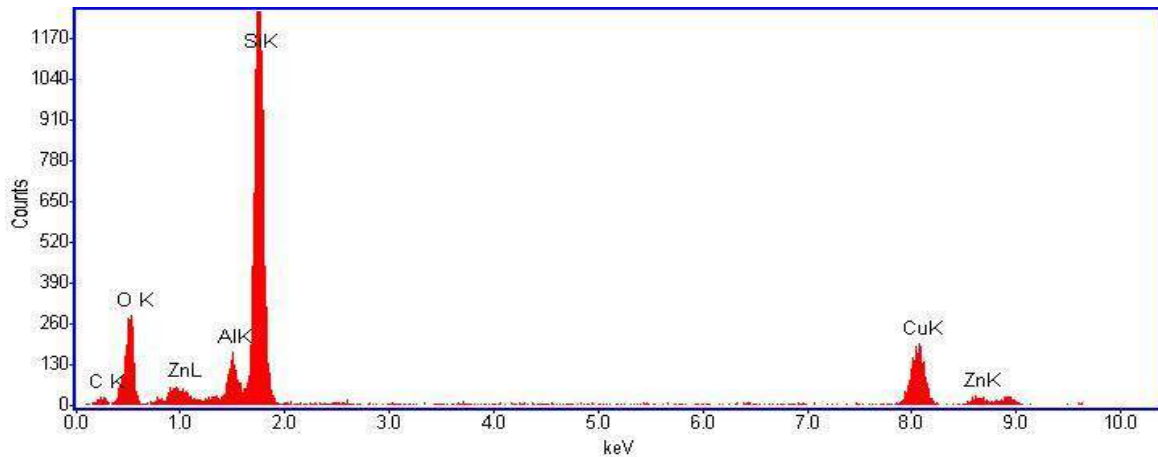


Рисунок 3.13 – Спектр EDX от частицы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ после реакции ароматизации этана в течение 8 ч (типичный для всех кристаллов цеолита)

Таким образом, на основании проведенных исследований и анализа литературных источников можно предположить следующую общую схему образования углеродных отложений:

1. Начальная стадия – адсорбция этана на активных центрах катализатора с образованием активных центров реакции.
2. Стадия образования реакционных промежуточных продуктов. На активных центрах катализатора происходит ароматизация этана, которая приводит к образованию ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и ксилол, а также ненасыщенных углеводородов, таких как алкены и диены.
3. Стадия образования крупных молекул. Ненасыщенные углеводороды, образующиеся на предыдущей стадии, могут реагировать с другими молекулами углеводородов и образовывать более крупные молекулы, такие как полиароматические углеводороды.
4. Стадия образования коксовых отложений. На кислотных центрах цеолита эти молекулы вступают в очень быстрые реакции конденсации (олигомеризация, полимеризация), приводящие к тяжелым и полярным продуктам, которые легко удерживаются на цеолите. Более того, эти продукты достаточно реакционноспособны, чтобы вступать в мономолекулярные реакции, такие как циклизация, а также бимолекулярные реакции, такие как перенос водорода, приводящие затем к молекулам кокса.

5. Стадия дезактивации катализатора. Образовавшийся кокс препятствует доступу новых молекул этана к активным центрам катализатора, что приводит к снижению его активности и, как следствие, к снижению скорости реакции.

### 3.1.3 Влияние структурного типа цеолита на каталитическую активность Zn-пентасила

Структура исходного цеолита оказывает определенное влияние на эффективность каталитической системы. Поэтому изучение структурных особенностей различных цеолитов и установление их влияния на каталитические свойства получаемых модифицированных форм представляет значительный научный интерес, и имеет важное практическое значение. В данном разделе представлены результаты исследования влияния структурного типа цеолита на каталитическую активность Zn-содержащих катализаторов, приготовленных на их основе.

В качестве объектов исследования выступали синтезированные нами цеолиты структурного типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11. Цеолит типа ZSM-12 был произведен на промышленном предприятии ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 83$ ). На основе этих цеолитов методом пропитки раствором азотнокислого цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приготовлены Zn-содержащие цеолитные системы. Концентрация цинка (в пересчете на металл) в них составляла 3,0 мас. %.

По данным рентгенофазового анализа исследуемые образцы содержат линии, характерные для цеолитов соответствующих структурных типов (рисунок 3.14). Кроме того, для цеолита структурного типа ZSM-12 обнаружены линии, относящиеся к фазам кварца ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ) и кристобалита ( $d = 4,04 \text{ \AA}$ ), что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии. Цеолиты типа ZSM-8 и ZSM-11 обладают более широким набором линий, что свидетельствует об их неоднородной структуре.

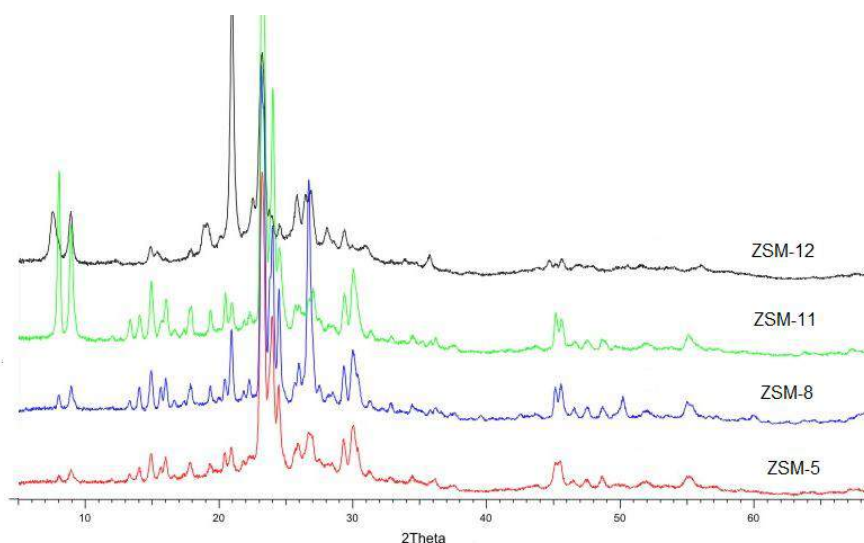


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы цеолитов различного структурного типа

Результаты исследования кислотных свойств Zn-содержащих цеолитов различного структурного типа методом ТПД аммиака представлены в таблице 3.6. Как видно из приведенных в таблице результатов, представленные цеолиты имеют два типа кислотных центров. Zn-содержащий цеолит структурного типа ZSM-12 обладает наибольшей концентрацией низкотемпературных кислотных центров, имеющих наибольшую силу. Катализатор Zn/ZSM-5 характеризуется наличием кислотных центров, имеющих существенно меньшую силу, о чем свидетельствует более значительное по сравнению с образцом Zn/ZSM-12 смещение максимумов обоих пиков в низкотемпературную область. Концентрация слабых и сильных кислотных центров для данного образца составляет соответственно 496 и 137 мкмоль/г. Для катализаторов Zn/ZSM-8 и Zn/ZSM-11 наблюдается сглаживание высокотемпературных максимумов на ТД-кривых, поэтому точное определение максимумов этих пиков не представляется возможным. Высокотемпературный пик, как правило, относят к кислотными ОН-группам, связанным с атомами Al каркаса цеолита. Эти ОН-группы определяют Бренстедовскую кислотность цеолита и ответственны за его активность в реакциях превращения углеводородов [439-440]. Кроме того, катализатор Zn/ZSM-11 содержит наименьшее количество слабых и сильных кислотных центров, их суммарная концентрация составляет 344 мкмоль/г.

Таблица 3.6 – Кислотные характеристики Zn-содержащих цеолитных катализаторов

Цеолит	Т <sub>макс.</sub> , °С		Концентрация, мкмоль/г		
	Т <sub>I</sub>	Т <sub>II</sub>	С <sub>I</sub>	С <sub>II</sub>	С <sub>Σ</sub>
Zn/ZSM-5	170	420	496	137	633
Zn/ZSM-8	175	сглажен	337	97	434
Zn/ZSM-11	180	сглажен	295	49	344
Zn/ZSM-12	180	450	737	119	856

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2.

Результаты проведенных исследований кислотных свойств Zn-содержащих цеолитов различного структурного типа показали, что катализаторы отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров разной природы. Наиболее существенные различия наблюдаются в концентрации низкотемпературных центров и силе кислотных центров обоих типов. Особенности в соотношении слабых и сильных кислотных центров исследуемых образцов сказываются на их каталитических свойствах в превращении этана в ароматические углеводороды, так как определенные активные центры ответственны за протекание той или иной химической реакции. При введении катионов цинка в цеолит образуются сильные

Льюисовские кислотные центры, на которых протекают реакции дегидрирования этана и ароматизация ненасыщенных соединений. На сильных Бренstedовских кислотных центрах происходит крекинг этана и дальнейшие превращения образующихся олефинов – олигомеризация, перераспределение водорода и др. Поэтому для получения эффективного катализатора ароматизации этана необходимо оптимальное соотношение сильных Льюисовских и Бренstedовских кислотных центров.

На рисунке 3.15 представлены зависимости активности и селективности Zn-содержащих цеолитных катализаторов от структурного типа цеолита. Наиболее высокую каталитическую активность в процессе ароматизации этана проявляет модифицированный цинком цеолит структурного типа ZSM-5. Конверсия этана на нем при 650 °C и 800 ч<sup>-1</sup> составляет 55,3 %, а выход ароматических углеводородов 27,9 %. Катализаторы Zn/ZSM-8 и Zn/ZSM-11 уступают ему как по общей, так и по ароматизирующей активности. Так, на катализаторе Zn/ZSM-8 выход ароматических углеводородов составляет всего 13,8 %, что почти в 2 раза меньше, чем на модифицированном цеолите структурного типа ZSM-5, при этом конверсия этана составляет всего 38,1 %. Наименьшую каталитическую активность в процессе ароматизации этана проявляет образец Zn/ZSM-12. В газообразных продуктах реакции, образующихся на данном катализаторе, преобладают олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, в основном этилен, селективность образования которых достигает ~ 80 %.

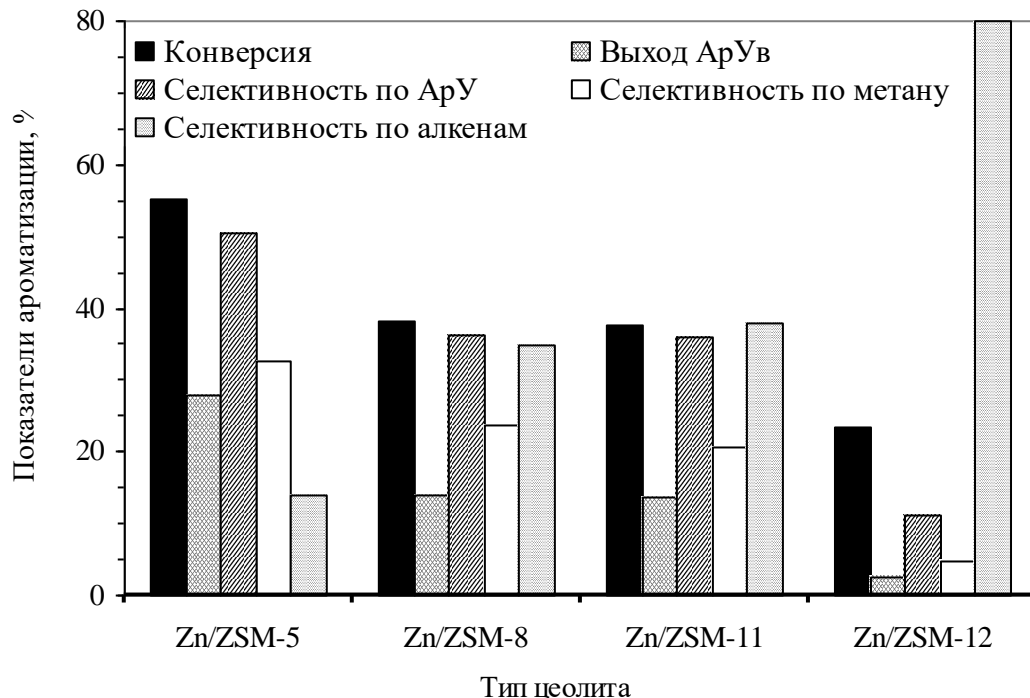


Рисунок 3.15 – Влияние структурного типа цеолита на основные показатели процесса ароматизации этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах (T=650 °C, W=800 ч<sup>-1</sup>)

Состав катализаторов, образующихся на цеолитах различного структурного типа, представлен в таблице 3.7, из данных которой видно, что на цеолите Zn/ZSM-5 образуется больше моноароматических углеводородов (бензола и толуола) и меньше нафталина и алкилнафталинов. Наименьшее количество бензола и алкилбензолов образуется на цеолите Zn/ZSM-11. Основные образующиеся продукты на данном катализаторе – нафталиновые углеводороды, содержание которых в катализате достигает 67 %. Среди ароматических углеводородов в составе продуктов реакции, образующихся на Zn-содержащем цеолите типа ZSM-12, присутствуют в очень малом количестве только бензол и толуол, поэтому их содержание не приведены в данной таблице. Различия, проявившиеся в составе образующихся газообразных и жидких продуктов реакции на исследуемых катализаторах, содержащих одинаковое количество модифицирующей добавки, обусловлены различной скоростью протекания отдельных стадий процесса (дегидрирование алканов, дегидроциклизации образующихся олефиновых углеводородов с образованием бензола, толуола, ксилола и других ароматических углеводородов, а также стадии конденсации, приводящей к образованию более тяжелых ароматических углеводородов, таких как нафталин и его производные), т.е. природа цеолитного носителя существенно влияет на активность и селективность каталитической системы.

Цеолит типа ZSM-8 имеет ромбическую кристаллическую решетку и обладает двумерной системой каналов со средним диаметром  $\sim 5$  Å. На катализаторе Zn/ZSM-8 максимальная конверсия этана достигает 38,1 % при селективности образования ароматических углеводородов 36,8 %. Цеолит типа ZSM-11 имеет тетрагональную кристаллическую решетку и характеризуется двумерной пористой структурой, которая включает прямые пересекающиеся перпендикулярно каналы с размером  $5,1 \times 5,5$  Å, образованные 10-членными кольцами. Конверсия этана на катализаторе Zn/ZSM-11 составляет 37,7 %, а селективность образования ароматических углеводородов – 35,9 %.

Таблица 3.7 – Влияние структурного типа цеолита на состав жидких продуктов превращения этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах

Тип цеолита	Состав АpУв, мас. %				
	Бензол	Толуол	Алкилбензолы C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub>	Нафталин	Алкилнафталины
Zn/ZSM-5	15,7	19,4	7,9	28,2	28,8
Zn/ZSM-8	7,8	16,6	8,9	28,3	38,4
Zn/ZSM-11	7,4	19,3	6,3	32,9	34,1

При формировании кристаллической решетки цеолита типа ZSM-5 образуется система пересекающихся под прямыми углами каналов, имеющих в сечении форму 10-членных колец. Система пор включает эллиптические прямые каналы размером  $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$  и «синусоидальные» каналы размером  $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ . Диаметр каналов цеолита ZSM-5 практически совпадает с кинетическим диаметром молекулы бензола и ароматизация промежуточных  $C_2$ -продуктов протекает быстрее. Селективность образования ароматических углеводородов на цеолите Zn/ZSM-5 достигает 50,4 % при конверсии этана 55,3 %.

В цеолите структурного типа ZSM-12 прямолинейные каналы образованы 12-членными кольцами с диаметром входных окон  $5.5 \times 6.2 \text{ \AA}$  [441]. Как уже отмечалось выше, основными продуктами, образующимися на катализаторе Zn/ZSM-12, являются низшие олефины  $C_2-C_4$  со значительным преобладанием этилена.

Результаты исследований текстурных характеристик Zn-содержащих цеолитных катализаторов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Текстурные характеристики Zn-содержащих цеолитных катализаторов

Тип цеолита	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
Zn/ZSM-5	393	0,19	2,6
Zn/ZSM-8	265	0,08	2,6
Zn/ZSM-11	326	0,19	2,3
Zn/ZSM-12	309	0,08	5,0

Наибольшую удельную поверхность имеет цеолит структурного типа ZSM-5, а наименьшую – цеолит типа ZSM-8. Данные катализаторы характеризуются одинаковым средним диаметром пор, при этом суммарный объем пор для образца ZSM-5 в 2 раза больше, чем для цеолита типа ZSM-8, что влияет на каталитические свойства этих катализаторов в процессе ароматизации этана. Zn-содержащий цеолит структурного типа ZSM-12 содержит поры, характеризующиеся самым большим средним диаметром – 5 нм, что может быть обусловлено срастанием кристаллов различных размеров в глобулы цеолита, при этом суммарный объем пор невысок –  $0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ .

На рисунке 3.16 приведены результаты исследований влияния времени работы Zn-содержащих цеолитов различного структурного типа на их каталитические свойства в процессе получения ароматических углеводородов из этана. Видно, что конверсия этана и выход ароматических углеводородов, образующихся на цеолите Zn/ZSM-5, за 360 мин снижаются соответственно приблизительно в 2 и 4 раза. Катализаторы Zn/ZSM-8 и Zn/ZSM-11 обладают



близкой общей каталитической активностью, но отличаются ароматизирующей способностью. Для катализатора Zn/ZSM-8 выход ароматических углеводородов в течение 120 мин его работы практически не изменяется, а затем резко падает, в то время как для образца Zn/ZSM-11 с увеличением времени работы наблюдается плавное снижение ароматизирующей активности. Конверсия этана на катализаторе Zn/ZSM-12, проявившем самую низкую активность, уменьшается почти в 2 раза за 360 мин его работы, при этом образование ароматических углеводородов после 240 мин реакции вообще не происходит.

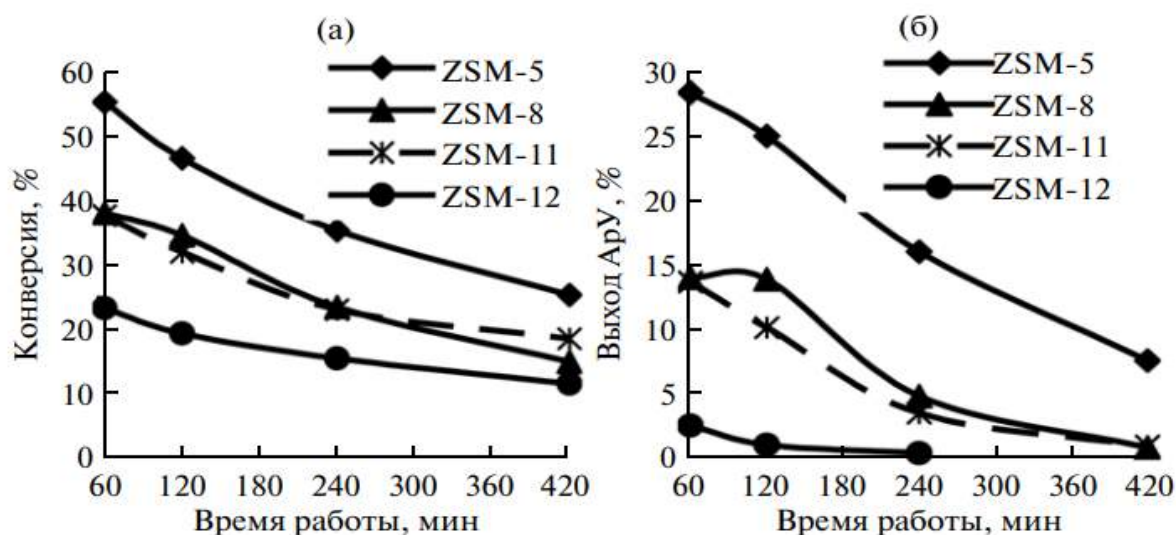


Рисунок 3.16 – Изменение конверсии этана (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на Zn-содержащих цеолитах различного структурного типа, со временем их работы ( $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

На рисунке 3.17 и в таблице 3.9 приведены результаты дифференциального термического анализа Zn-содержащих цеолитов различного структурного типа, проработавших в процессе ароматизации этана 420 мин.

Для катализатора Zn/ZSM-11 пики ДТГ и ДТА (с максимумом экзоэффекта около  $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) узкие, что свидетельствует об однородности углеродных отложений. Наибольшее количество кокса содержится на катализаторе Zn/ZSM-5, показавшем максимальную активность в процессе ароматизации этана (рис. 3.16). Температура начала выгорания кокса для этого катализатора смещена в область более высоких температур по сравнению с другими образцами, что свидетельствует об образовании на нем более плотных (конденсированных) углеродных отложений (таблица 3.9). Zn-содержащие цеолиты структурного типа ZSM-8 и ZSM-12 характеризуется менее однородной структурой кокса, что подтверждается наличием характерных плеч на кривых ДТА в высокотемпературной области после температурного максимума при  $633$  и  $616\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Следует отметить, что, несмотря на самую низкую активность катализатора Zn/ZSM-12 в процессе ароматизации этана, количество

образовавшегося на нем и на других образцах кокса отличается незначительно, что свидетельствует об интенсивном протекании на его поверхности процесса коксообразования, обусловленного, вероятнее всего, полимеризацией промежуточных непредельных углеводов.

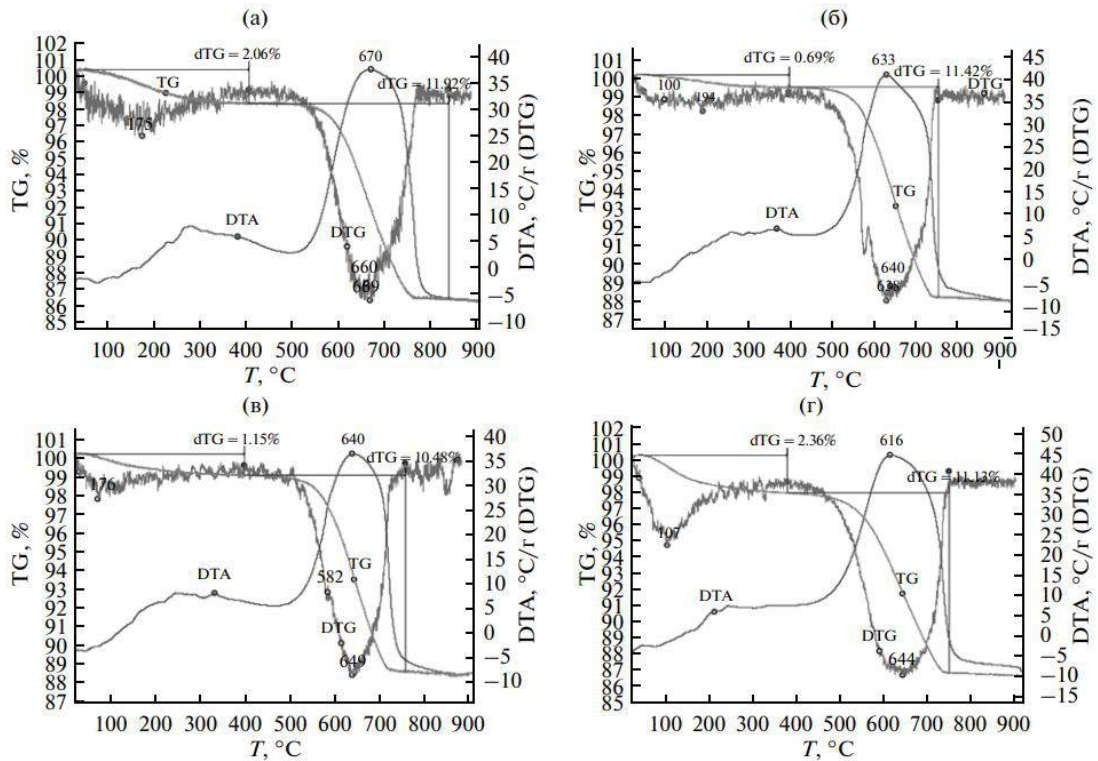


Рисунок 3.17–Термограммы катализаторов Zn/ZSM-5 (а), Zn/ZSM-8 (б), Zn/ZSM-11 (в) и Zn/ZSM-12 (г), обработанных этаном в течение 420 мин

Таблица 3.9 – Изменение массы Zn-содержащих цеолитных катализаторов, проработавших в процессе ароматизации этана в течение 420 мин

Цеолит	Изменения массы, %	
	вода	кокс
Zn/ZSM-5	– 1,63 (112 °C)	– 11,92 (660 °C)
Zn/ZSM-8	– 1,00 (100 °C)	– 11,42 (640 °C)
Zn/ZSM-11	– 1,15 (100 °C)	– 10,48 (640 °C)
Zn/ZSM-12	– 2,36 (105 °C)	– 11,13 (644 °C)

Таким образом, установлено, что в процессе получения ароматических углеводов из этана наиболее эффективным катализатором является цеолит структурного типа ZSM-5, модифицированный цинком.

### 3.1.4 Влияние природы структурообразующей добавки на физико-химические и каталитические свойства Zn-содержащих цеолитных катализаторов

Несмотря на то, что все члены семейства пентасилов имеют общую вторичную структурную единицу, на формирование их канальной системы и, следовательно, на физико-химические и каталитические свойства цеолитов большое влияние оказывает природа органического соединения, используемого при их синтезе [36, 442-443]. Органический катион при синтезе цеолитов, прежде всего, играет роль структурообразующего агента и только в случае использования сильного органического основания – роль компенсирующего катиона [444]. Оценка роли природы органического компонента в процессе синтеза цеолитов до сих пор является предметом пристального внимания исследователей, так как один и тот же структурный тип цеолитов может быть получен как в присутствии различных органических соединений (структурообразователей), так и без них [445-447]. В данном разделе приводятся результаты исследований влияния природы структурообразующей добавки на физико-химические свойства синтезированных цеолитов и активность Zn-содержащих катализаторов, приготовленных на их основе, в процессе превращения этана в ароматические углеводороды.

В качестве объекта исследования выступали высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем 40, синтезированные в гидротермальных условиях из щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующих добавок гексаметилендиамина (ГМДА), бутанола и мочевины. На основе полученных цеолитов методом пропитки раствором азотнокислого цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  приготовлены Zn-содержащие цеолитные системы. Концентрация цинка (в пересчете на металл) в них составляла 3,0 % мас.

По данным микроскопических исследований морфология и размер кристаллов цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, заметно отличаются (рисунок 3.18). Частицы цеолита, полученного с использованием ГМДА, имеют вид поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов. Размеры сфероидов находятся в пределах 3-8 мкм. При использовании мочевины в качестве структурообразующей добавки образуются кристаллы в форме гексагональной призмы с размерами граней  $3 \times 4 \times 5$  мкм. Кристаллы хорошо огранены и достаточно изолированы друг от друга. Кристаллы цеолита, синтезированного с бутанолом, имеют неоднородный состав, встречаются как мелкие, так и крупные частицы.

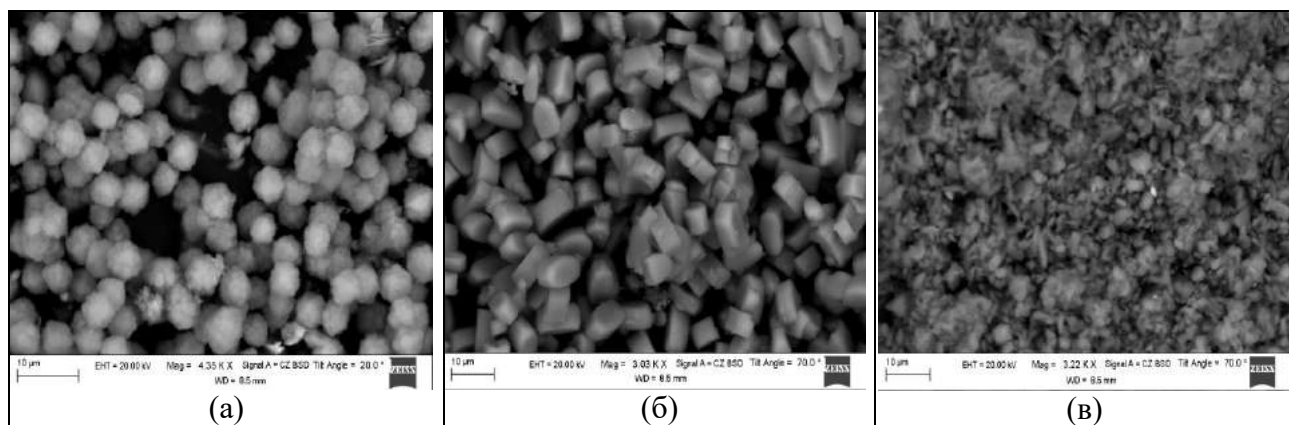


Рисунок 3.18 – Электронно-микроскопические снимки цеолитов, синтезированных с использованием гексаметилендиамина (а), мочевины (б) и бутанола (в)

Активность и селективность каталитического действия цеолитов в процессе превращения этана в ароматические углеводороды зависят от их кислотных характеристик, которые определяются составом катализатора. Результаты исследования кислотных свойств образцов представлены в таблице 3.10, из данных которой видно, что Zn-содержащие цеолиты имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре: слабокислотные с температурой максимума пика  $T_{\text{макс.}} = 170\text{-}175\text{ }^{\circ}\text{C}$  и сильнокислотные с  $T_{\text{макс.}} = 420\text{-}440\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Цинксодержащие цеолиты, полученные с различной структурообразующей добавкой, отличаются по кислотным свойствам и, прежде всего, по концентрации слабых кислотных центров. Использование при синтезе в качестве структурообразователя ГМДА приводит к получению цеолита с меньшей силой и концентрацией кислотных центров обоих типов. Цеолит, полученный с мочевиной, содержит наибольшее количество кислотных центров, их суммарная концентрация составляет 954 мкмоль/г, что в  $\sim 1,3$  раза больше, чем для цеолитов, синтезированных с ГМДА и бутанолом.

Таблица 3.10 – Кислотные свойства Zn-содержащих цеолитов

Катализатор	$T_{\text{макс.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_{\text{I}}$	$T_{\text{II}}$	$C_{\text{I}}$	$C_{\text{II}}$	$C_{\Sigma}$
Zn/ВКЦ (ГМДА)	170	420	496	137	633
Zn/ВКЦ (бутанол)	170	420	593	141	734
Zn/ВКЦ (мочевина)	175	440	807	147	954

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2.

Таким образом, исследования кислотных свойств полученных катализаторов показали, что природа структурообразующей добавки оказывает влияние на распределение кислотных

центров по силе и их концентрацию. Наиболее существенные различия для образцов наблюдаются в количестве низкотемпературных и силе высокотемпературных кислотных центров, что оказывает влияние на их каталитические свойства в реакции ароматизации этана.

Результаты испытания катализаторов, приготовленных с использованием цеолитных носителей, синтезированных с различными структурообразователями, представлены на рисунке 3.19. Как видно из приведенных данных, наиболее высокую активность в процессе ароматизации этана проявляет катализатор Zn/ВКЦ, полученный на основе цеолита, синтезированного с использованием ГМДА. Конверсия этана на нем при 650 °С и 800 ч<sup>-1</sup> составляет 55,3 %, а выход ароматических углеводородов 27,9 %. Модифицированный цеолит, синтезированный с использованием бутанола, незначительно отличается по общей каталитической активности от образца, приготовленного с ГМДА, однако, уступает ему по ароматизирующей активности. Наименьшую ароматизирующую активность из всех исследуемых катализаторов проявляет образец, полученный с использованием мочевины. Выход ароматических углеводородов на нем составляет всего 8,14 % при конверсии этана 31,5 %, что соответственно почти в 3,4 и 1,8 раза меньше, чем для катализатора, синтезированного с ГМДА. В полученных на этом катализаторе продуктах содержится большое количество олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, селективность их образования достигает 54,2 %.

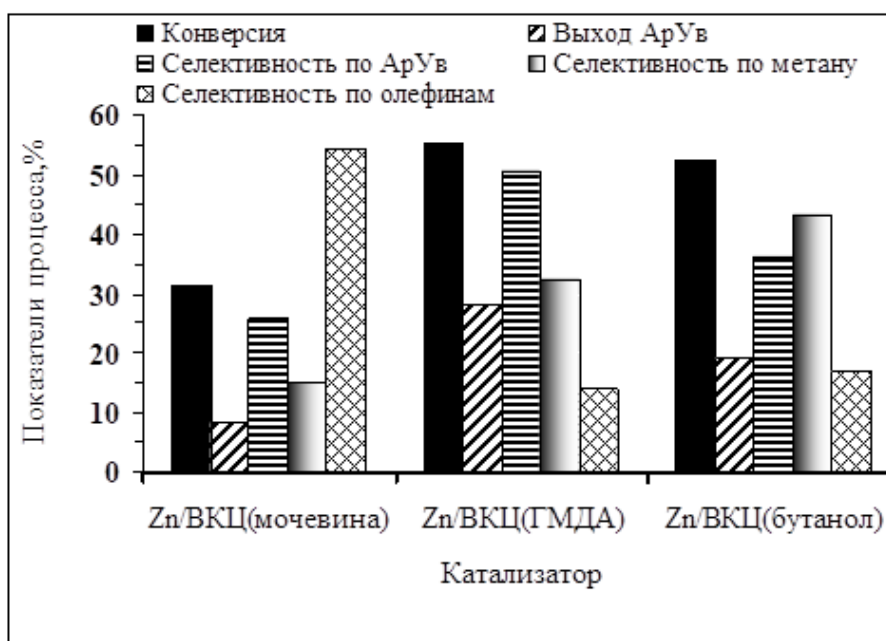


Рисунок 3.19 – Влияние природы структурообразователя цеолитного носителя на показатели процесса ароматизации этана на Zn-содержащих катализаторах (T = 650 °С, W = 800 ч<sup>-1</sup>)

Результаты исследования состава катализаторов показали, что основными жидкими продуктами превращения этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах являются бензол, толуол, алкилбензолы C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, а также высокомолекулярные ароматические соединения,

включая нафталин и его производные. Как видно из данных, приведенных в таблице 3.11, по количественному соотношению ароматические углеводороды, образующиеся на модифицированных цеолитах, полученных с различной структурообразующей добавкой, существенно отличаются. На цеолите, синтезированном с ГМДА, образуется существенно больше бензола и толуола и меньше нафталина и алкилнафталинов. Наименьшее количество алкилбензолов (4,1 %) получается на цеолите, синтезированном с бутанолом. На цеолите, синтезированном с мочевиной, образуется очень мало бензола (0,5 %), а основными продуктами являются нафталиновые углеводороды.

Таблица 3.11 – Состав жидких продуктов превращения этана на Zn-содержащих цеолитах, синтезированных с различной структурообразующей добавкой

Катализатор	Содержание ароматических углеводородов, мас. %				
	Бензол	Толуол	Алкилбензолы C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub>	Нафталин	Алкилнафталины
Zn/ВКЦ (ГМДА)	15,7	19,4	7,9	28,2	28,8
Zn/ВКЦ (бутанол)	11,0	16,9	4,1	31,0	37,0
Zn/ВКЦ (мочевина)	0,5	15,0	14,6	32,4	37,5

Результаты исследований влияния времени работы Zn-содержащих цеолитов, полученных с различной структурообразующей добавкой, на их каталитические свойства приведены на рисунке 3.20. Видно, что цеолиты, полученные с ГМДА и бутанолом, характеризуются практически одинаковой начальной каталитической активностью, но с увеличением времени работы для образца, синтезированного с бутанолом, наблюдается более резкое снижение каталитической активности. Конверсия этана на данном катализаторе за 240 мин реакции уменьшается почти в 4 раза, при этом выход ароматических углеводородов за первые 120 мин работы изменяется незначительно, но затем резко падает. Для цеолита, полученного с мочевиной, характерна значительная потеря активности в первые 120 мин работы, после чего каталитическая активность изменяется незначительно, при этом выход ароматических углеводородов за 240 мин реакции снижается практически до нуля.

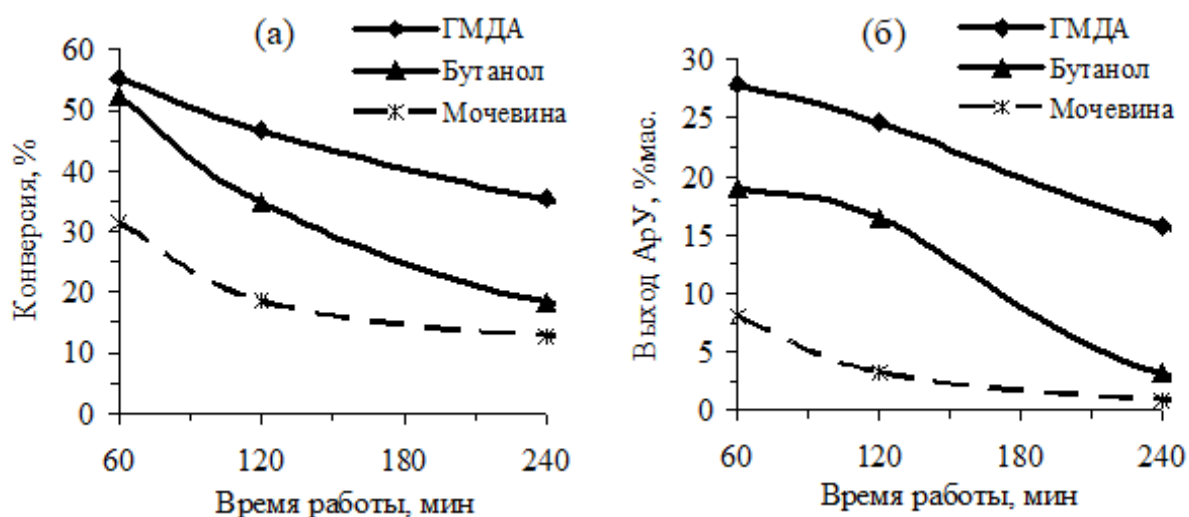


Рисунок 3.20 – Изменение конверсии этана (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на Zn-содержащих цеолитах со временем их работы ( $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $W = 800\text{ ч}^{-1}$ )

На рисунке 3.21 приведены дериватограммы Zn-содержащих цеолитов, полученных с различной структурообразующей добавкой и проработавших в процессе ароматизации этана в 420 минут. Как видно из приведенных на рисунке 3.21 кривых, данные ДТА хорошо согласуются с результатами ТГ и ДТГ, удаление воды дает эндоэффект, а выгорание коксовых отложений сопровождается интенсивным экзоэффектом. Для образца, синтезированного с мочевиной, пики ДТГ и ДТА (с экзоэффектом около  $618\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) узкие, что свидетельствует об однородности углеродных отложений. Цеолит, полученный с бутанолом, характеризуется меньшей однородностью коксовых образований, что подтверждается наличием плеча на кривой ДТА в высокотемпературной области после температурного максимума при  $607\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наибольшее количество кокса образуется на Zn-содержащем цеолите, полученном с ГМДА, показавшем максимальную каталитическую активность в процессе ароматизации этана. Наименьшее количество углеродных отложений содержится на образце Zn/ВКЦ (мочевина), т.к. этот катализатор проявил самую низкую активность в изучаемом процессе. (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Изменение массы Zn-содержащих цеолитов, обработанных этаном в течение 420 минут

Катализатор	Изменения массы, %		
	вода	кислород	кокс
Zn/ВКЦ (ГМДА)	- 1,63 ( $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	+ 0,03 ( $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	- 11,65 ( $662\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Zn/ВКЦ (бутанол)	- 2,19 ( $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	-	- 10,17 ( $607\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Zn/ВКЦ (мочевина)	- 3,19 ( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	-	- 8,46 ( $618\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



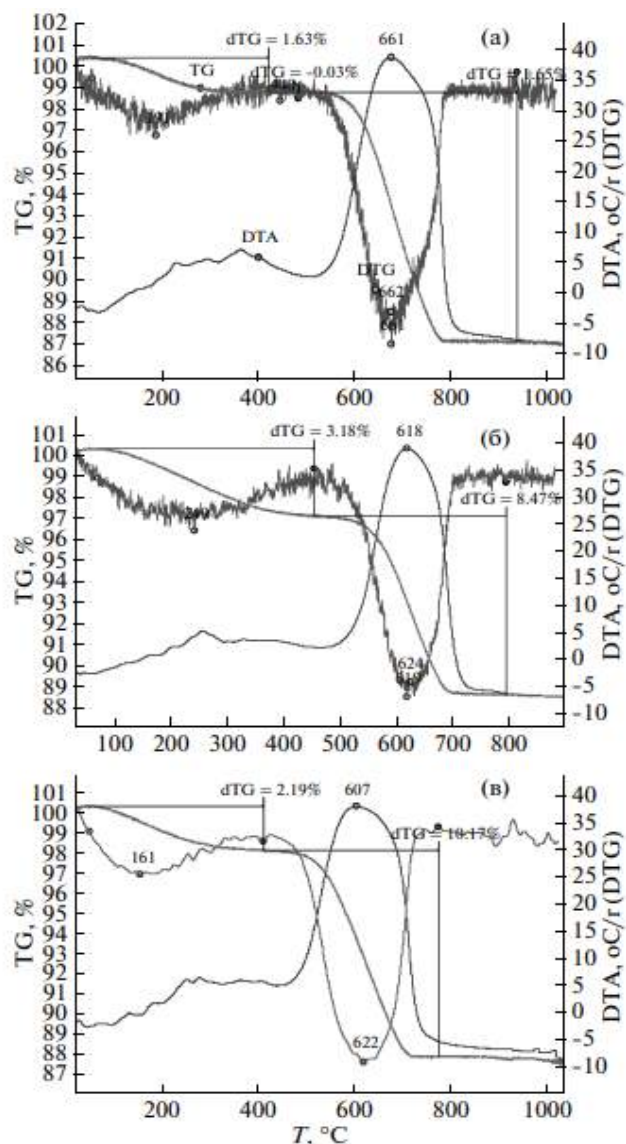


Рисунок 3.21 – Термограммы Zn-содержащих цеолитов, синтезированных с использованием гексаметилендиамина (а), мочевины (б) и бутанола (в), отработавших в процессе превращения этана в течение 420 минут

Таким образом, Zn-содержащие цеолитные катализаторы, приготовленные на основе цеолитов, синтезированных из щелочных алюмосиликатов с использованием различных структурообразующих добавок, различаются по своим физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе ароматизации этана, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении алюминия и цинка в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и различной кислотностью каталитических систем. Наибольшей каталитической активностью и стабильностью обладает Zn-содержащий катализатор, приготовленный на основе цеолита, синтезированного с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина.



### 3.2 Превращение этана в ароматические углеводороды на моно- и биметаллических цеолитных катализаторах

Большинство гетерогенных катализаторов, используемых в настоящее время на практике, состоят из одного или нескольких каталитически активных соединений, нанесенных на материалы-носители. Полиметаллические цеолитные системы могут проявить эффект синергизма металлов, который влияет на суммарную активность и стабильность катализатора.

#### 3.2.1 Превращение этана в ароматические углеводороды на кристаллических галлоалюмосиликатах

В предыдущем разделе было показано, что введение в состав цеолитов традиционными методами – ионным обменом, пропиткой, механическим смешением цинка приводит к существенному увеличению селективности образования ароматических углеводородов из алканов  $C_2$ – $C_4$ . Перспективным методом модифицирования с целью улучшения тех или иных свойств цеолитов является введение катионов металла в их каркас на стадии гидротермального синтеза. Полученные элементоалюмосиликаты отличаются от немодифицированных цеолитов по физико-химическим свойствам, которые напрямую связаны со структурой каркасного алюмосиликата. В данном разделе приводятся результаты по синтезу цеолитов, содержащих в кристаллической решетке, наряду с атомами кремния и алюминия, атомы галлия, и изучение закономерностей превращения этана в ароматические углеводороды в их присутствии, а также определение оптимальных условий протекания реакции. Интерес к галлийсодержащим цеолитам типа ZSM-5 (MFI) обусловлен их высокой селективностью в отношении образования ароматических углеводородов в процессе превращения легких алканов и алкенов. Введение же галлия на стадии гидротермального синтеза цеолита значительно упрощает технологию производства катализатора.

Галлоалюмосиликаты (Ga-AC) с силикатным модулем (M) от 30 до 80, содержащие практически одинаковое количество оксида галлия ( $[Ga_2O_3] = 1,8-1,9\%$  масс.), получали изоморфным замещением Si(IV) на Ga(III) в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза путем частичной замены ионов алюминия на ионы галлия в исходном алюмокремнегеле (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Характеристика кристаллических галлоалюмосиликатов

Образец	Концентрация, %		Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	Степень кристалличности, %
	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		
Ga-AC-30	1,83	4,29	30	95
Ga-AC-40	1,85	3,01	40	97
Ga-AC-50	1,86	2,36	50	94
Ga-AC-60	1,88	1,70	60	90
Ga-AC-70	1,88	1,36	70	89
Ga-AC-80	1,89	1,02	80	85

В таблице 3.14 приведены данные по влиянию температуры процесса превращения этана на H-форме алюмосиликата с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  (H-AC-40) и галлоалюмосиликатах с различным силикатным модулем на степень конверсии, выход и селективность образования продуктов. Немодифицированный цеолит проявляет невысокую активность в превращении этана в ароматические углеводороды. В образующихся на нем продуктах реакции содержится большое количество метана и этилена, а заметное количество ароматических углеводородов образуется при 650 °С и составляет 10,1%. Введение в состав цеолита галлия приводит к существенному повышению степени конверсии этана и селективности образования ароматических углеводородов. Исследование каталитических свойств Ga-алюмосиликатов показало, что мольное отношение  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$  существенно не влияет на качественный состав продуктов реакции, но определяет общую и ароматизирующую активность катализаторов. Из приведенных в таблице 3.14 данных видно, что с увеличением величины силикатного модуля Ga-AC происходит снижение степени превращения этана и выхода ароматических углеводородов. Так, при температуре 600 °С степень превращения этана на Ga-AC-80 составляет лишь 10,7 %, а выход ароматических углеводородов – 6,2 %, что в 3 раза меньше, чем на образце Ga-AC-30 при этих же условиях реакции. В продуктах реакции, образующихся на Ga-AC с силикатным модулем 70 и 80, преобладает этилен, селективность образования которого, например, на катализаторе Ga-AC-80 при 600 °С достигает 22,2 %.

Наибольший выход ароматических углеводородов (30,9 %) получен на образце Ga-AC-30, а самая высокая селективность их образования (75,8 %) – на катализаторе Ga-AC-40. Использование галлоалюмосиликатов в процессе превращения этана позволяет значительно повысить селективность образования аренов и снизить селективность образования метана, а их соотношение возрастает с 0,68 для H-AC-40 до 2,0-3,0 для Ga-алюмосиликатов. Это

свидетельствует о том, что в присутствии Ga-алюмосиликатов большая часть этана превращается в ароматические углеводороды, а не в продукты крекинга.

Таблица 3.14 – Ароматизация этана на H-алюмосиликате и Ga-алюмосиликатах с различным силикатным модулем при различной температуре ( $W = 500 \text{ ч}^{-1}$ )

Образец	T, °C	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	Y <sub>АpУв</sub> , %	S <sub>АpУв</sub> , %
H-AC-40	550	1,2	41,8	18,3	9,1	0,3	25,0
	600	7,5	38,3	27,8	2,2	1,8	24,4
	650	23,8	33,1	15,4	0,9	10,1	42,3
Ga-AC-30	550	17,5	30,0	1,2	0,8	10,4	59,4
	600	30,1	22,1	4,0	0,7	19,1	63,6
	650	49,7	22,4	5,5	0,4	30,9	62,2
Ga-AC-40	550	11,3	7,9	1,9	0,9	8,6	75,8
	600	25,0	18,4	6,5	0,7	16,0	64,1
	650	43,5	18,8	7,9	0,6	27,3	62,8
Ga-AC-50	550	8,2	5,0	4,4	0,9	6,0	73,1
	600	21,5	11,4	6,0	0,7	15,0	69,5
	650	40,3	14,7	8,1	0,6	26,4	65,4
Ga-AC-60	550	5,4	4,6	8,1	1,0	3,8	70,0
	600	17,7	7,9	10,4	0,9	11,8	67,0
	650	36,3	12,4	10,3	0,6	23,5	64,9
Ga-AC-70	550	3,7	–	14,0	1,1	2,6	68,5
	600	12,8	8,5	16,3	1,0	7,9	61,9
	650	25,5	15,6	18,2	0,9	13,9	54,6
Ga-AC-80	550	2,3	–	19,8	1,3	1,5	63,9
	600	10,7	4,6	22,2	1,1	6,2	58,2
	650	22,3	11,6	24,4	1,1	11,5	51,6

*Примечание.* T – температура реакции; X – степень превращения этана; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> – селективность образования метана, этилена и C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> углеводородов, соответственно; Y<sub>АpУв</sub> – выход аренов; S<sub>АpУв</sub> – селективность образования аренов.

Таким образом, на основании полученных результатов исследований можно заключить, что наиболее эффективным катализатором ароматизации этана является галлоалюмосиликат с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), находящимся в пределах 30-40.

На рисунке 3.22 представлены данные по влиянию объемной скорости подачи этана на его конверсию, выход и селективность образования основных продуктов реакции на

катализаторе Ga-AC-40 при 600 °С. С увеличением объемной скорости от 250 до 4000 ч<sup>-1</sup> наблюдается снижение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов. Селективность образования метана резко уменьшается (от 26,4 до 5,0 %) с увеличением объемной скорости от 250 до 1500 ч<sup>-1</sup>, а при дальнейшем ее росте происходит незначительное снижение селективности образования метана. Во всем изученном интервале варьирования объемной скорости подачи этана изменение селективности образования ароматических углеводородов не превышает 9 % (57,0-65,7%).

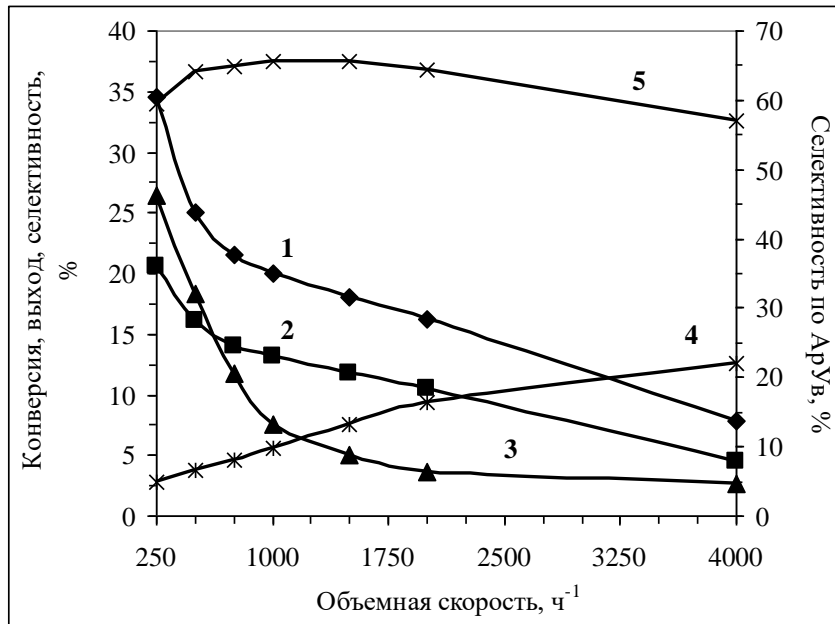


Рисунок 3.22 – Зависимость конверсии этана (1), выхода ароматических углеводородов (2) и селективности образования метана (3), этилена (4) и ароматических углеводородов (5) на катализаторе Ga-AC-40 от объемной скорости подачи сырья (Т = 600 °С)

В составе ароматических углеводородов, образующихся на образце Ga-AC-40, преобладают бензол, толуол, нафталин и алкилнафталины. Содержание бензола и толуола в катализате проходит через максимум при объемных скоростях соответственно 500 и 750 ч<sup>-1</sup> (рисунок 3.23), что свидетельствует об их превращении в ходе реакции. Концентрация ароматических углеводородов С<sub>8</sub>-С<sub>10</sub> в жидкой фазе изменяется незначительно в исследуемом интервале объемной скорости и находится в пределах 4-6 %. Содержание алкилнафталиновых углеводородов в катализатах, образующихся при объемных скоростях 750 и 2000 ч<sup>-1</sup>, отличается почти в 4 раза. При дальнейшем повышении объемной скорости подачи этана до 4000 ч<sup>-1</sup> доля алкилнафталинов в катализате повышается незначительно. С уменьшением времени контакта концентрация нафталина в жидком продукте снижается во всем исследуемом интервале варьирования объемной скорости подачи сырья (рисунок 3.23). Следовательно,

нафталин образуется из моноциклических ароматических углеводородов в результате реакции конденсации, которая более интенсивно протекает при высоких временах контакта.

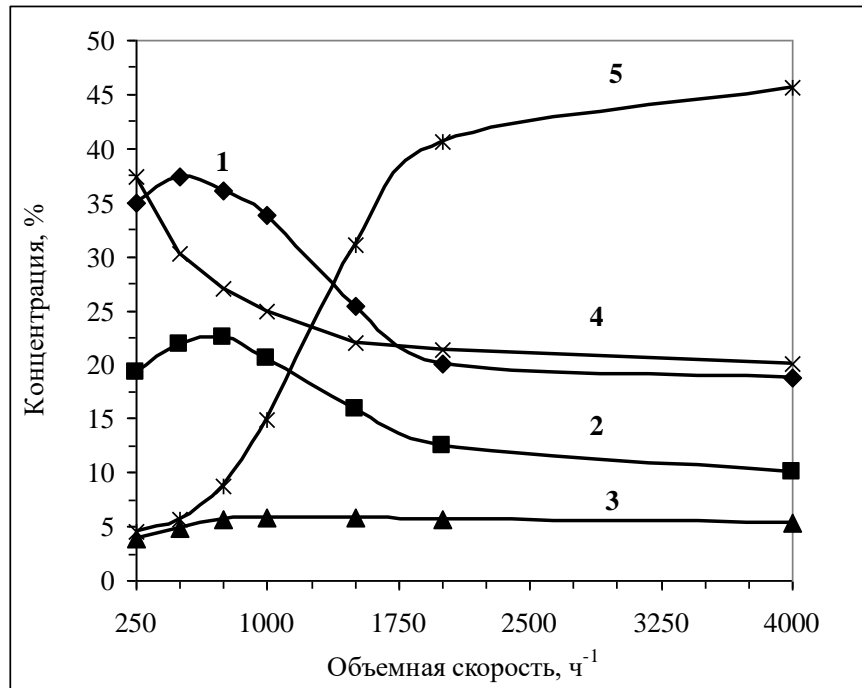


Рисунок 3.23 – Зависимость содержания бензола (1), толуола (2), алкилбензолов  $C_8-C_{10}$  (3), нафталина (4) и алкилнафталинов (5) в катализате, образующемся на катализаторе Ga-AC-40, от объемной скорости подачи этана ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Активность и селективность каталитического действия высококремнеземных цеолитов в превращении углеводородов зависят от их кислотных свойств, которые определяются составом катализатора. Все синтезированные Ga-алюмосиликаты характеризуются наличием двух типов кислотных центров – слабых и сильных. Наибольшую силу и концентрацию кислотных центров имеет Ga-алюмосиликат с силикатным модулем 30: концентрация слабых кислотных центров составляет 470 мкмоль/г, а сильных – 235 мкмоль/г (таблица 3.15). С ростом силикатного модуля Ga-AC от 30 до 40 происходит снижение концентрации слабых кислотных центров, а количество сильных кислотных центров увеличивается. При дальнейшем повышении мольного отношения  $SiO_2/(Al_2O_3 + Ga_2O_3)$  галлоалюмосиликатов наблюдается уменьшение концентрации кислотных центров обоих типов, а также снижается сила низко- и высокотемпературных центров, о чем свидетельствует смещение максимумов пиков I и II форм десорбции аммиака в область более низких температур. С ростом силикатного модуля уменьшается концентрация алюминия в Ga-алюмосиликатах, что приводит к изменению соотношения сильных льюисовских и брэнстедовских кислотных центров, т.к. добавка галлия в цеолит способствует образованию сильных апротонных кислотных центров.

Таблица 3.15 – Кислотные характеристики галлоалюмосиликатов

Образец	Т <sub>макс.</sub> , °С		Концентрация, мкмоль/г		
	Т <sub>I</sub>	Т <sub>II</sub>	С <sub>I</sub>	С <sub>II</sub>	С <sub>Σ</sub>
Ga-AC-30	175	415	470	235	705
Ga-AC-40	180	410	356	283	639
Ga-AC-50	180	405	315	255	570
Ga-AC-60	175	400	300	212	512
Ga-AC-70	175	390	272	192	464
Ga-AC-80	170	385	206	184	390

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2.

Таким образом, введение галлия в цеолит непосредственно на стадии гидротермального синтеза приводит к получению активных и селективных катализаторов превращения этана в ароматические углеводороды – ценное сырье для нефтехимии и основного органического синтеза. Наиболее эффективным катализатором ароматизации этана является галлоалюмосиликат с мольным отношением  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3) = 30-40$ , а оптимальные параметры процесса находятся в интервале температуры 600-650 °С и объемной скорости подачи газа 500-1000 ч<sup>-1</sup>.

### 3.2.2 Кислотные и каталитические свойства галлоалюмосиликата, модифицированного платиной и палладием

Среди активных промотирующих добавок для повышения селективности цеолитных катализаторов в отношении образования целевого продукта являются металлы платиновой группы. В данном разделе приводятся результаты исследования влияния добавок платины и палладия на кислотные и каталитические свойства галлоалюмосиликата (Ga-AC) структурного типа ZSM-5 в реакции ароматизации этана.

Для приготовления катализаторов использовали водородную форму образца Ga-AC с силикатным модулем 40 (1,85 мас. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученного изоморфным замещением атомов Si(IV) на Ga(III) в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза. Платину и палладий вводили методом пропитки образца Ga-AC растворами платинохлористоводородной кислоты и хлористого палладия, соответственно. Концентрацию платины и палладия в катализаторах варьировали от 0,05 до 0,5 мас. %.

Исходный Ga-AC проявил заметную активность в процессе превращения этана в ароматические углеводороды (рисунок 3.24). Основными жидкими продуктами были бензол,

толуол, ксилолы и более высокомолекулярные соединения, включая нафталин и его производные. С повышением температуры реакции степень превращения этана и выход аренов увеличивались и при 650 °С составили, соответственно, 43,5 и 27,3 %. Селективность образования ароматических углеводородов в интервале температур 500–650 °С изменялась от 79,8 до 62,8 %.

В результате модифицирования галлоалюмосиликата платиной увеличилась общая и ароматизирующая активности катализатора. Так, введение 0,05 % Pt в Ga-AC привело к росту в ~2 и 1,7 раза соответственно конверсии этана и выхода аренов (таблица 3.16). При повышении содержания платины до 0,3 % наблюдалось дальнейшее увеличение общей и ароматизирующей активностей катализатора. При 600 °С на образце 0,3 % Pt/Ga-AC конверсия этана и выход аренов достигали, соответственно, 63,1 и 43,6 %, а селективность ароматизации – 69,1 %. При этом снижалась селективность образования метана и этилена. Повышение концентрации платины в Ga-AC до 0,5 % привело к снижению активности катализатора. С увеличением количества платины в катализаторе в составе жидких продуктов наблюдался рост доли алкилбензолов и алкилнафталинов и уменьшение содержания бензола при незначительном изменении количества толуола.

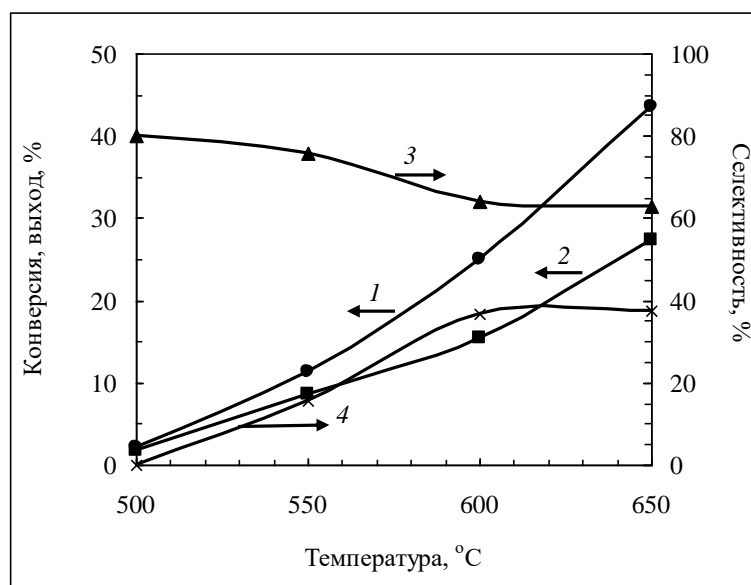


Рисунок 3.24 – Зависимость конверсии (1) этана на исходном Ga-AC, выхода (2) и селективности образования ароматических углеводородов (3) и селективности образования метана (4) от температуры процесса ( $W=500 \text{ ч}^{-1}$ )

Таблица 3.16 – Влияние концентрации платины в галлоалюмосиликате на состав продуктов превращения этана ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Катализатор	X, %	$S_{\text{CH}_4}$ , %	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ , %	$Y_{\text{АрУв}}$ , %	$S_{\text{АрУв}}$ , %	Состав АрУв, мас. %			
						Бензол	Толуол	АрУв <sub>C8-C10</sub>	АрУв <sub>C10+</sub>
Ga-AC	25,0	18,4	6,5	16,0	64,1	37,3	21,9	4,9	35,9
0,05% Pt/Ga-AC	46,9	25,5	5,6	26,5	56,5	36,3	24,9	5,6	33,2
0,1% Pt/Ga-AC	51,6	22,0	5,4	31,3	60,7	32,1	26,7	6,3	34,9
0,2% Pt/Ga-AC	58,8	19,5	4,6	37,9	64,4	30,9	22,5	6,9	39,7
0,3% Pt/Ga-AC	63,1	14,8	3,9	43,6	69,1	24,2	20,0	8,4	47,5
0,5% Pt/Ga-AC	49,5	21,3	5,8	30,3	61,1	20,0	19,6	14,3	46,1

*Примечание.* X – степень превращения этана;  $S_{\text{CH}_4}$ ,  $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$  – селективность образования метана и этилена, соответственно;  $Y_{\text{АрУв}}$  – выход ароматических углеводородов;  $S_{\text{АрУв}}$  – селективность образования ароматических углеводородов.

На рисунке 3.25 приведены данные по превращению этана на Pd-содержащем галлоалюмосиликате, из которых следует, что добавка палладия не приводит к столь существенному повышению ароматизирующей активности катализатора в процессе превращения этана, как в случае с введением платины. Наибольший выход аренов (19,7 %) получен на образце 0,3 % Pd/ Ga-AC при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и степени превращения этана 29,7 %.

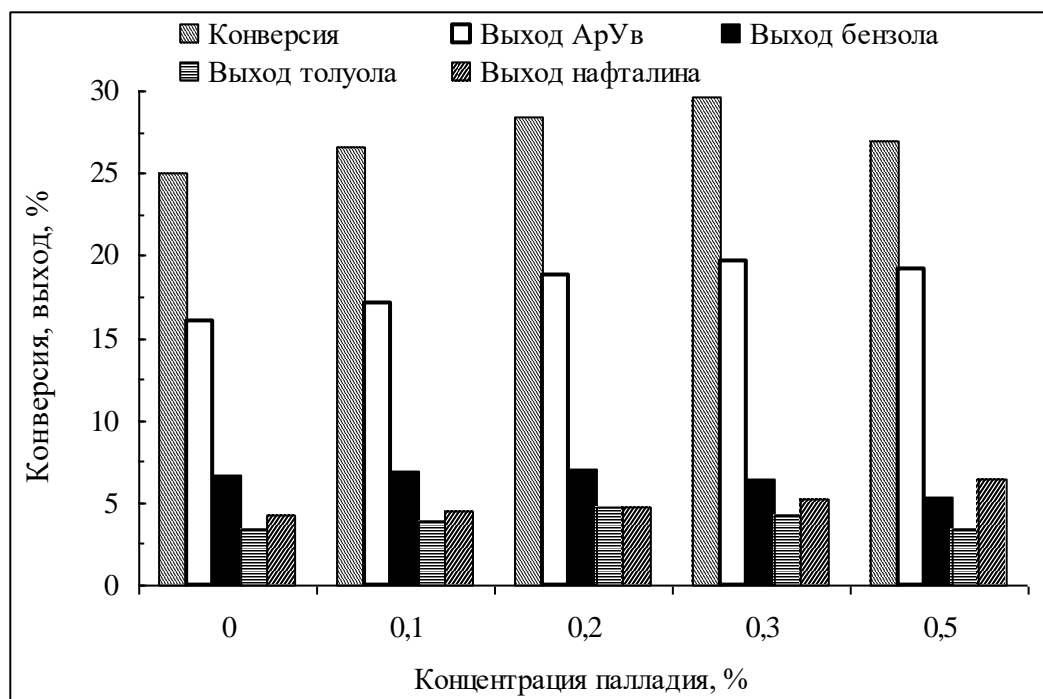


Рисунок 3.25 – Зависимость конверсии этана и выхода продуктов его превращения на галлоалюмосиликате, модифицированном палладием ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



Результаты исследования кислотных характеристик полученных катализаторов представлены в таблице 3.17. Все образцы содержат кислотные центры двух типов, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на кривых температурно-программируемой десорбции (рисунок 3.26). Введение 0,1 мас. % платины в состав катализатора Ga-AC приводит к увеличению силы сильнокислотных центров, на что указывает смещение высокотемпературного максимума в область более высоких температур; при этом сила слабокислотных центров не изменяется. С ростом в катализаторе концентрации платины до 0,3 % количество кислотных центров обоих типов снижается. Для образца 0,3 % Pt/Ga-AC концентрация слабых кислотных центров составляет 354 мкмоль/г, очень близкое количество слабокислотных центров содержит и исходный галлоалюмосиликат. В то же время концентрация сильных кислотных центров образца 0,3 % Pt/Ga-AC на 71 мкмоль/г ниже, чем для исходного катализатора Ga-AC. Повышение содержания Pt в цеолите до 0,5 % приводит к снижению силы сильнокислотных центров и концентрации кислотных центров обоих типов.

После добавления к галлоалюмосиликату 0,1 % Pd повышается общая концентрация кислотных центров за счет увеличения количества слабокислотных центров. С ростом содержания палладия в образце Ga-AC от 0,2 до 0,4 % наблюдается незначительное снижение концентрации и силы кислотных центров. При дальнейшем повышении концентрации Pd в цеолите количество кислотных центров существенно уменьшается.

Таблица 3.17 – Кислотные характеристики Pt- и Pd-содержащих галлоалюмосиликатов

Катализатор	T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
Ga-AC	180	410	356	283	639
0,05 % Pt/Ga-AC	180	410	393	245	638
0,1 % Pt/Ga-AC	180	415	384	230	614
0,2 % Pt/Ga-AC	180	420	368	222	590
0,3 % Pt/Ga-AC	180	425	354	212	566
0,5 % Pt/Ga-AC	180	415	339	201	540
0,1 % Pd/Ga-AC	180	410	418	273	691
0,2 % Pd/Ga-AC	180	410	411	262	673
0,3 % Pd/Ga-AC	180	405	399	257	656
0,5 % Pd/Ga-AC	180	400	388	212	600

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2.

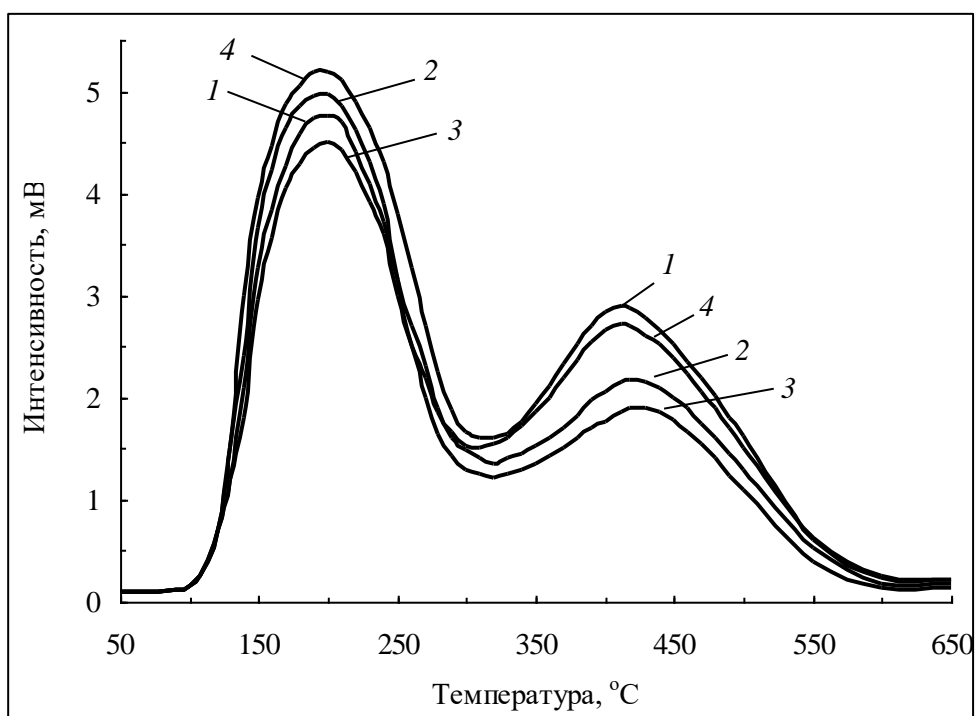
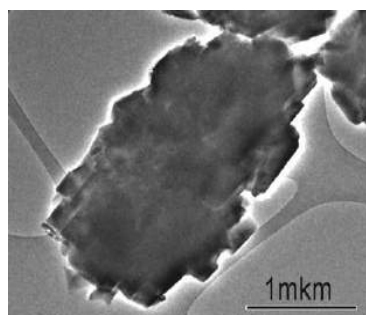


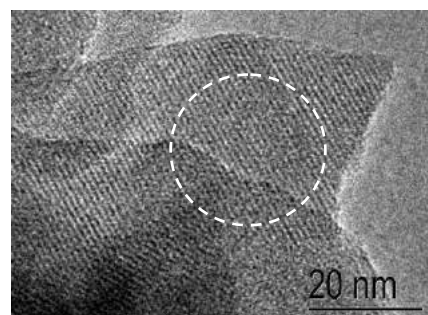
Рисунок 3.26 – ТД-спектры катализаторов: Ga-AC (1); 0,1 % Pt/Ga-AC (2); 0,3 % Pt/Ga-AC (3); 0,3 % Pd/Ga-AC (4)

По данным электронной микроскопии, частицы исходного образца Ga-AC имеют морфологию блочных кристаллов со ступенчатой поверхностью и размерами ~1 мкм. На рисунке 3.27А показана частица цеолита, а на снимке ПЭМВР (рисунок 3.27Б) приведен прозрачный для электронов участок – плоскость кристаллической решетки с параметром  $d_{200} \approx 1,0$  нм, характерным для цеолита со структурой ZSM-5. Видно, что полосы решетки на снимке ПЭМВР соответствуют по своей ориентации и периодичности внутренней канальной структуре цеолита. Спектр EDX от участка образца Ga-AC, показанного на рисунке 3.27Б, содержит, наряду с линиями Si и Al, сигнал Ga, при этом количественный анализ дает атомное отношение GaK : SiK  $\approx 1 : 99$  (рисунок 3.28А). Вместе с тем, снимки ПЭМВР указывают на однородность цеолита по своей внутренней структуре и полное отсутствие инородных частиц на поверхности его кристаллов (рисунки 3.27А и 3.27Б), что соответствует представлению о катионно-дисперсном состоянии галлия в галлоалюмосиликате.

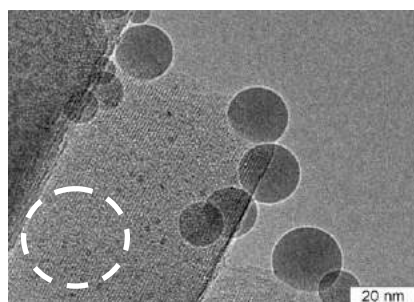
На снимках ПЭМВР образцов Pt/Ga-AC наблюдаются Pt-содержащие кластеры с размерами не более 1 нм, различимые в виде темных точек на фоне изображения периодически расположенных каналов цеолита, как это показано для образца 0,2 % Pt/Ga-AC на рисунке 3.27В. Спектр EDX от участка цеолита с кластерами, ограниченного штриховой окружностью на рисунке 3.27В, содержит сигнал платины с атомным отношением PtM : SiK  $\approx 0,5 : 99,5$  (рисунок 3.28Б). При этом сигнал от Ga на данном спектре практически не виден.



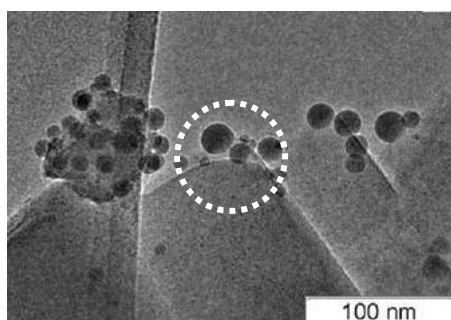
А



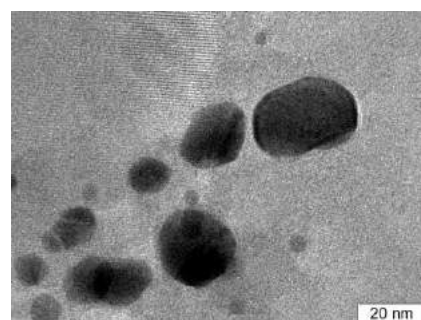
Б



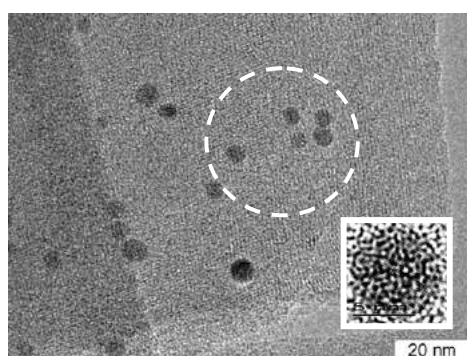
В



Г



Д



Е

Рисунок 3.27 – Снимки электронной микроскопии: А – морфология частицы исходного галлоалюмосиликата; Б – снимок ПЭМВР решетки цеолита; В, Г – кластеры Pt в каналах цеолита с размерами ~1 нм (В) и частицы Ga на поверхности цеолита в образце 0,2 % Pt/Ga-AC; Д – крупные частицы Pt на поверхности цеолита в образце 0,3 % Pt/Ga-AC; Е – частицы Pd на поверхности цеолита в образце 0,5 % Pd/Ga-AC (на вставке ПЭМВР частицы Pd, параметр решетки  $d_{200} = 0,195$  нм)

Вместе с тем, на внешней поверхности частиц образцов Ga-AC, содержащих 0,2-0,3 % Pt, хорошо видны круглые аморфные частицы с диаметрами в диапазоне 5–20 нм и средним диаметром около 13 нм (рисунок 3.27В, Г). EDX-спектр, приведенный на рисунке 3.28В, отчетливо показывает, что сферические частицы этого размера представляют собой металлический Ga. Учитывая низкую температуру плавления Ga ( $T_{\text{пл}} = 29^{\circ}\text{C}$ ) и небольшой нагрев образца под электронным пучком микроскопа ( $\Delta T \approx 50^{\circ}\text{C}$ ), можно заключить, что наблюдаемый в электронный микроскоп Ga находится в жидком состоянии. Тем не менее, частицы стабильны под электронным пучком, и их перемещение и агрегирование не наблюдаются. В образцах Ga-AC с содержанием 0,05–0,1 % Pt такие частицы не были обнаружены, что дает основание выдвинуть предположение о вытеснении Ga из каналов цеолита при введении в него более 0,1 % платины. Добавление платины к галлоалюмосиликату приводит, по-видимому, к образованию сложного активного центра, включающего как галлий, так и платину. В этих условиях разложение адсорбированных комплексов Ga и Pt может привести к миграции Ga из каналов цеолита на внешнюю поверхность его кристаллов.

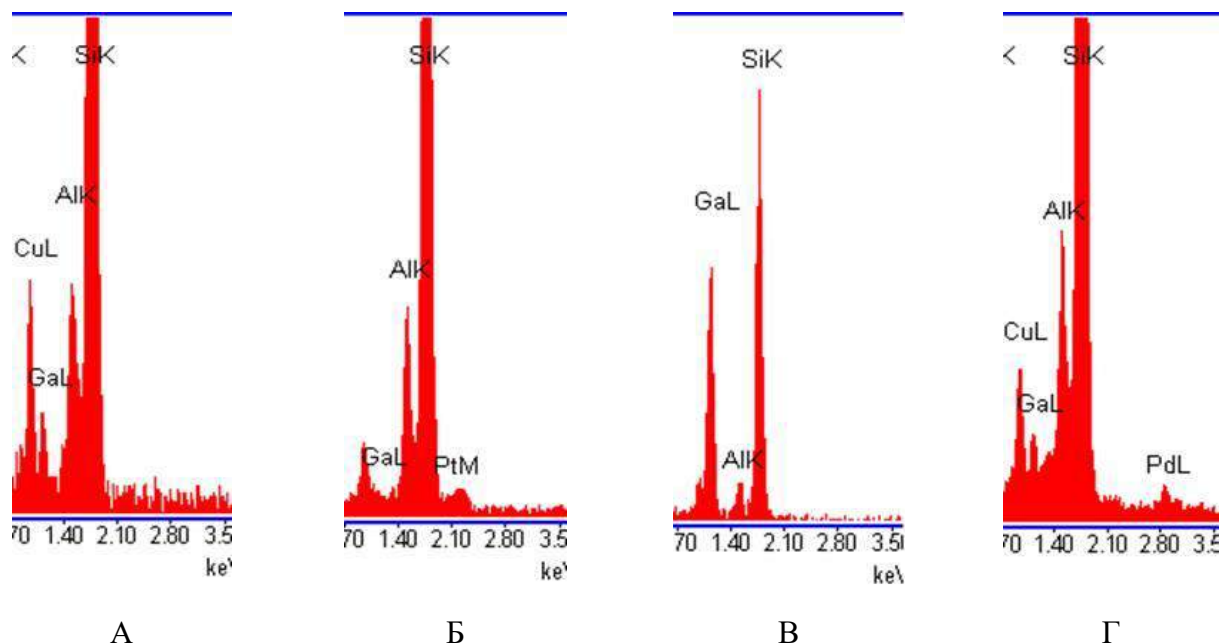


Рисунок 3.28 – Спектры EDX, полученные от выбранных участков образцов: А – от участка частицы исходного галлоалюмосиликата (показан на рис. 3.26Б); Б – от участка цеолита с Pt-кластерами в образце 0,2 % Pt/Ga-AC на рис. 3.26В; В – от участка с частицами Ga на поверхности цеолита в образце 0,2 % Pt/Ga-AC на рис. 3.26Г; Г – от участка цеолита с Pd-наночастицами в образце 0,5 % Pd/Ga-AC на рис. 3.26Е

Вместе с тем, в образцах Ga-AC с содержанием платины 0,1–0,3 % наблюдаются и крупные частицы Pt, имеющие огранку и размеры до 20 нм (рисунок 3.27Д). В то же время

необходимо отметить значительное преобладание в образцах галлоалюмосиликата кластерной формы нанесенного металла. Распределение по размерам частиц Pt и Ga в катализаторе 0,2 % Pt/GAC приведено на рисунках 3.29А и 3.29Б. Видно, что для Pt преобладают кластеры с размерами около 1 нм, а круглые частицы Ga преимущественно имеют размер, близкий к 13 нм.

Иную дисперсность и другое распределение имеют частицы палладия в образцах Ga-AC. Снимок ПЭМВР образца 0,5 % Pd/Ga-AC, приведенный на рисунке 3.27Е, показывает, что Pd локализован на поверхности цеолита в виде частиц металла круглой формы. На металлическое состояние указывает параметр решетки  $d_{200} = 0,195$  нм, измеренный на снимке ПЭМВР для такой частицы (врезка на рисунке 3.27Е). Распределение по размерам частиц Pd очень узкое – от 3 до 6 нм, а средний размер частиц составляет ~4 нм (рисунок 3.29В). Частицы таких же размеров наблюдаются и в других Pd-содержащих цеолитах. Вместе с тем, галлий в виде частиц в нанесенных палладиевых катализаторах не обнаружен. Тем не менее, EDX-спектр от участка цеолита с Pd-наночастицами содержит сигнал Ga (рисунок 3.28Г), что указывает на стабильность ионного состояния галлия в системах Pd/Ga-AC, т.е. вытеснение его на поверхность носителя с образованием наночастиц не происходит. Следовательно, в отличие от платины, палладий не образует биметаллических активных центров, включающих галлий, либо образует их в очень небольшом количестве. Следует отметить, что в образцах Ga-AC с нанесенным палладием (0,1–0,5 %), как и в образцах с нанесенной платиной, наблюдаются частицы Pd с размерами до 20 нм, но преобладают все-таки более мелкие частицы палладия (рисунок 3.29В).

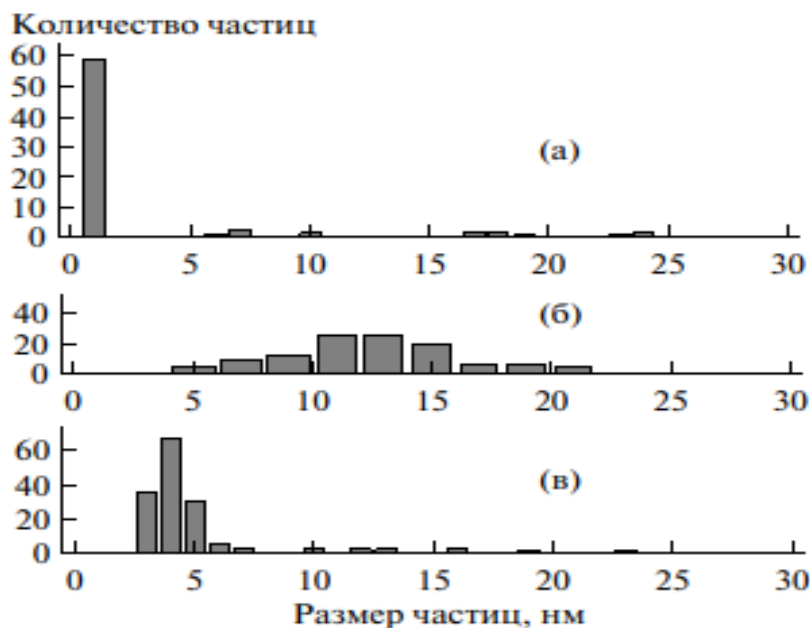


Рисунок 3.29 – Гистограммы распределения по размерам: а – частиц Pt в образце 0,2 % Pt/Ga-AC; б – частиц Ga в образце 0,2 % Pt/Ga-AC; в – частиц Pd в образце 0,5 % Pd/Ga-AC

Таким образом, можно заключить, что введение платины и палладия в Ga-AC приводит к ускорению ключевой стадии процесса конверсии этана – дегидрирование этана, и облегчает десорбцию образующихся водорода и этилена. Сочетание и взаимодействие в катализаторе активных металлических компонентов и кислотных центров цеолитного носителя обеспечивает его высокую ароматизирующую активность в превращении этана.

В работах [448-450] было отмечено появление избытка окисленного галлия на поверхности катализатора после нанесения платины на галлоалюмосиликат, что объясняется диффузией галлия к поверхности при термообработке катализатора, в то время как нанесение палладия не приводило к накоплению галлия на поверхности носителя. Авторами работы [451] предложены структурные модели и проведены расчеты, показывающие возможность формирования устойчивых изолированных биметаллических частиц  $Ga_2Pt_4$  или  $Ga_2Pt_4^{2+}$  кластеров внутри каналов цеолитных катализаторов, содержащих платину, нанесенную на модифицированный галлием цеолит ZSM-5, что также приводит к увеличению скорости реакции ароматизации этана. Полученные же нами данные показывают, что при введении в катализатор Ga-AC платины более 0,1 % происходит миграция галлия на внешнюю поверхность частиц цеолита, в то время как платина образует кластеры в каналах. Кроме того, EDX-анализ показал уменьшение содержания галлия во внутреннем канальном пространстве носителя с возрастанием содержания платины. Разложение адсорбированных комплексов Ga и Pt приводит к вытеснению Ga из каналов на внешнюю поверхность кристаллов цеолита, тогда как Pt остается в каналах в виде кластеров. Учитывая полученные авторами работы [451] данные о возможности образования в катализаторах биметаллических Pt–Ga-частиц, можно предположить изменение состава внутриканальных кластеров в сторону обогащения их атомами платины в процессе протекания ароматизации этана. Восстановление ионов галлия приводит к образованию сферических частиц металлического Ga на поверхности носителя.

Таким образом, исследования кислотных свойств цеолитных катализаторов показывают, что модифицирование галлоалюмосиликата платиной и палладием приводит к изменению соотношения сильных и слабых кислотных центров. С одной стороны, в результате частичного изоморфного замещения решеточных атомов Al на атомы Ga происходит образование сильных апротонных кислотных центров [452]. С другой стороны, добавление к катализатору Ga-AC активных дегидрирующих металлических компонентов приводит к частичной их локализации на внешней поверхности кристаллов цеолита, что подтверждается данными электронной спектроскопии, затрудняя доступность его объемных кислотных центров для молекул исходного углеводорода и промежуточных продуктов.

Наиболее высокой активностью и селективностью в образовании ароматических углеводородов обладает галлоалюмосиликат с добавкой 0,3 % Pt, что, по-видимому, связано с

увеличением концентрации Pt в самой дисперсной форме и оптимизацией состава и соотношения каталитических центров различной природы. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии палладия в каналах цеолита в образцах после проведения процесса ароматизации этана и агрегирование его в частицы с размерами около 4 нм, при этом галлий сохраняет устойчивое катионное состояние в цеолите. Более низкая дисперсность палладия является, по-видимому, одной из причин того, что его добавка не приводит к существенному повышению ароматизирующей активности катализатора в процессе превращения этана, наблюдаемому для платиновых каталитических систем.

### 3.3 Заключение к Главе III

Выявлена зависимость конверсии и селективности образования продуктов превращения этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах от температуры реакции и объемной скорости подачи исходного сырья. Установлено, что с повышением температуры степень превращения этана возрастает из-за увеличения скорости реакций крекинга и дегидрирования. Основными продуктами в жидкой фазе являются бензол, толуол, ксилолы и нафталиновые углеводороды. С ростом температуры повышается доля бензола, нафталина, алкилнафталинов и уменьшается концентрация аренов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, в то время как концентрация толуола практически не изменяется. Установлено влияние концентрации оксида цинка и способа его введения в цеолит на распределение и силу кислотных центров, обуславливающих каталитическую активность Zn-содержащих цеолитных катализаторов. Наибольшее количество ароматических углеводородов из этана образуется на Zn-содержащих катализаторах, содержащих 3,0 % мас. ZnO, полученных твердофазным механическим смешением и методом пропитки. Для получения максимально возможного количества ароматических углеводородов процесс следует проводить при температуре 600-650 °C и объемной скорости подачи этана 500-800 ч<sup>-1</sup>.

На основании проведенных исследований установлены характерные особенности процесса коксообразования, протекающего на Zn-содержащем цеолитном катализаторе, и определена природа образующихся продуктов уплотнения. Сопоставление активности катализатора и количества образующихся на нем продуктов уплотнения приводит к заключению о блокировке активных кислотных центров коксовыми отложениями (наиболее быстро в начальный период работы), приводящее к снижению активности катализатора. Установлено формирование углеродных отложений с сильно разупорядоченной графитоподобной структурой и в виде нитевидных структур, в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев. Механизм формирования углеродных отложений на цинке происходит за счет образования при взаимодействии цинка с продуктом

дегидрирования этана до ацетилена неустойчивого карбида металла, который при последующем распаде дает углерод в виде тонких графеновых слоев.

Проведенные исследования показали, что наиболее эффективным катализатором процесса превращения этана в ароматические углеводороды является цеолит структурного типа ZSM-5, модифицированный цинком, синтезированный с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина. Это, по-видимому, связано с неоднородностями в распределении алюминия в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и различной кислотностью каталитических систем.

Установлена высокая каталитическая активность в процессе ароматизации этана галлоалюмосиликатов. Показано, что дополнительное введение платины в галлоалюмосиликат приводит к ускорению ключевой стадии процесса конверсии этана – дегидрирование этана. Отрыв гидрид-иона от молекулы этана с образованием этилена протекает с участием Pt-Ga кластеров. Наиболее высокой активностью и селективностью в образовании ароматических углеводородов из этана обладает галлоалюмосиликат с добавкой 0,3 % Pt, что связано с увеличением концентрации Pt в самой дисперсной форме и оптимизацией состава и соотношения каталитических центров различной природы. Добавка палладия к галлоалюмосиликату приводит к менее значительному повышению его ароматизирующей активности в процессе превращения этана как в случае с введением платины, что связано с более низкой дисперсностью и с преимущественной локализацией палладия на внешней поверхности кристаллов цеолита.

В заключении хотелось бы отметить следующее: степень влияния промотора зависит не только от его природы, но и от многих других факторов (степень кристалличности цеолита, состав каркаса цеолита, концентрация и способ введения промотора, последующие методы обработки (активации) катализатора, условия проведения процесса и др.). Поэтому приведенные в диссертационной работе результаты могут не совпадать с результатами, полученными другими авторами, но общие закономерности в изменении свойств и поведении катализаторов сохраняются.



## ГЛАВА IV. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В настоящее время в России разрабатывается более 1250 нефтяных и нефтегазоконденсатных месторождений. Добыча нефти всегда сопровождается получением определенного количества попутного нефтяного газа (ПНГ). Рациональное использование ПНГ является неотъемлемой частью эффективного энергопользования и одним из важнейших показателей уровня промышленного развития страны [453]. Одним из оптимальных решений проблем, связанных с утилизацией ПНГ, является ароматизация легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов. Среди потенциальных катализаторов ароматизации низших алканов большое внимание привлекают металлцеолитные системы. Сочетание в них уникальных структурных и кислотных свойств пентасилов с дегидрирующей способностью промотирующих металлов позволяет получать с высокой селективностью легкие ароматические углеводороды.

В данной главе представлены результаты исследования процесса превращения пропана на цеолитных катализаторах, модифицированных различными металлами, и установление особенностей его превращения на их активных центрах. Для проведения исследований были выбраны следующие элементы Периодической системы – цинк, галлий, кадмий, цирконий, индий, платина. В качестве методов введения металлов в цеолит использовались пропитка, ионный обмен, механическое твердофазное смешение и введение металла непосредственно на стадии гидротермального синтеза цеолита. Основные результаты исследований опубликованы в работах [454-468].

### 4.1 Ароматизация пропана на кристаллических алюмосиликатных катализаторах

#### 4.1.1 Влияние модифицирования цеолитов на состав и выход образующихся на них продуктов превращения пропана

В данном разделе представлены результаты исследования влияния добавок Zn, Zr, Cd и Pt на каталитические свойства цеолита структурного типа ZSM-5 в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Для приготовления катализаторов использовали водородную форму высококремнеземного цеолита семейства пентасил с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ . Используемые в работе металлы вводили методом пропитки исходного цеолита водными растворами азотнокислого цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , серноокислого циркония  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , азотнокислого кадмия  $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , а также платинохлористоводородной

кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация металлов Zn, Zr, Cd в цеолите составляла 3,0 % мас., а концентрацию платины варьировали от 0,05 до 0,3 % мас.

Превращение пропана изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 400-600 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч<sup>-1</sup>. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 3,0 см<sup>3</sup>, а размер его частиц 0,5-1,0 мм.

Результаты исследований превращения пропана на полученных катализаторах представлены в таблицах 4.1-4.2. Исходный немодифицированный алюмосиликат проявляет невысокую активность в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. В его присутствии заметное превращение пропана начинается при температуре реакции 450 °С, а при 500 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола, ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C<sub>9+</sub>, нафталин и алкилнафталины (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Основные показатели процесса ароматизации пропана на немодифицированном цеолитном катализаторе

Концентрация, % мас.	Температура процесса, °С			
	450	500	550	600
Водород	0,4	1,3	2,3	3,7
Метан	8,1	22,1	35,6	45,7
Этан	8,9	17,1	17,3	14,5
Этилен	0,9	2,4	4,2	4,6
Пропан	69,9	41,2	11,9	1,4
Пропилен	1,2	2,2	2,2	1,3
Алканы C <sub>4</sub> –C <sub>5</sub>	7,8	2,9	0,4	-
Алкены C <sub>4</sub>	0,5	0,7	0,5	0,2
Бензол	1,3	3,9	8,9	16,5
Толуол	1,0	2,5	7,0	4,2
Ксилолы	-	0,8	3,3	1,7
Алкилбензолы C <sub>9+</sub>	-	0,3	1,1	1,1
Нафталин	-	1,2	2,3	1,9
Алкилнафталины	-	1,4	3,0	3,0
<b>Конверсия, %</b>	<b>30</b>	<b>59</b>	<b>88</b>	<b>99</b>
Выход газов, %	97,7	89,9	74,4	71,6
Выход катализата, %	2,3	10,1	25,6	28,4

Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, олефинами  $C_2-C_4$ , а также присутствует водород. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и выхода ароматических углеводородов, которые при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  достигают соответственно 99 и 28,4 %. В составе жидких продуктов с ростом температуры процесса повышается доля бензола и нафталиновых углеводородов. С повышением температуры реакции в составе газообразных продуктов увеличивается концентрация водорода, метана, этилена и уменьшается количество алканов  $C_4-C_5$ . Таким образом, на немодифицированном алюмосиликате основным направлением протекания процесса превращения пропана является крекинг, а выход ароматических углеводородов не превышает 30 %.

Таблица 4.2 – Превращение пропана на модифицированных цеолитных катализаторах

Катализатор	T, °C	X, %	$Y_{\text{АрУВ}}$ , %	$S_{\text{АрУВ}}$ , %	$S_{\text{кр}}$ , %	$S_{\text{дег}}$ , %	$S_{\text{H}_2}$ , %
H-ВКЦ	450	30	2,3	7,7	81,6	8,5	1,3
	500	59	10,1	17,1	71,4	9,0	2,1
	550	88	25,6	29,1	60,3	7,6	2,5
	600	99	28,4	28,7	61,0	6,0	3,7
Zr-ВКЦ	450	31	2,4	7,7	82,6	8,2	1,5
	500	55	5,8	10,5	77,3	9,6	2,4
	550	84	18,1	21,5	66,0	9,3	3,2
	600	91	40,0	43,9	42,1	10,7	3,2
Zn-ВКЦ	450	32	4,4	13,8	76,4	4,9	4,9
	500	83	12,5	15,1	79,4	2,0	3,3
	550	99	26,2	26,5	69,3	1,2	3,1
	600	100	32,7	32,7	61,2	-	4,1
Cd-ВКЦ	450	9	2,5	27,8	46,3	13,7	11,3
	500	28	8,5	30,4	49,3	11,0	9,2
	550	64	23,5	36,7	48,0	8,7	6,4
	600	81	28,3	34,9	47,7	11,8	5,6

*Примечание.* T – температура процесса; X – конверсия;  $Y_{\text{АрУВ}}$  – выход ароматических углеводородов;  $S_{\text{АрУВ}}$ ,  $S_{\text{кр}}$ ,  $S_{\text{дег}}$  и  $S_{\text{H}_2}$  – селективность образования ароматических углеводородов, алканов  $C_1-C_2$ , алкенов  $C_2-C_4$  и водорода, соответственно.

Введение в цеолит Zr не приводит к увеличению конверсии пропана, но повышает ароматизирующую активность катализатора. При температуре реакции  $600\text{ }^\circ\text{C}$  для данного образца выход ароматических углеводородов достигает 40 %, что значительно выше, чем для

НВКЦ при этой же температуре реакции (таблица 4.2). Это свидетельствует о перспективности применения Zr-содержащих цеолитных катализаторов в процессе ароматизации пропана.

При введении в состав цеолита Zn наблюдается повышение общей активности катализатора при температуре реакции 500 °С, а при 550 °С пропан превращается практически полностью. В то же время на Zn-содержащем цеолите образуется практически такое же количество ароматических углеводородов, что и на исходном катализаторе.

Наименьшую из всех исследуемых катализаторов активность в процессе ароматизации пропана проявляет Cd-содержащий цеолит. Заметное образование ароматических углеводородов на нем наблюдается только при температуре 550 °С. Подъем температуры реакции до 600 °С не приводит к существенному повышению селективности образования ароматических углеводородов, при этом конверсия пропана составляет всего 81 %. Это связано с тем, что Cd-содержащие цеолиты характеризуются низкой стабильностью химического состава из-за легкого уноса активного компонента продуктами реакции.

Таким образом, проведенные исследования показали, что добавка в цеолит Zn, Zr и Cd приводит к повышению ароматизирующей активности цеолита при превращении пропана, а наиболее эффективным является катализатор, содержащий Zn.

Введение в состав цеолита платины приводит к резкому повышению общей каталитической активности катализатора в процессе ароматизации пропана. Как видно из приведенных в таблице 4.3 данных, на образце 0,3 % Pt/ВКЦ уже при 450 °С конверсия пропана достигает 93 %. В то же время по ароматизирующей активности Pt-содержащие цеолиты не отличаются от немодифицированного цеолита. Основными продуктами превращения пропана на Pt/ВКЦ являются метан и этан, селективность образования которых при 550 °С достигает более 70 %. По-видимому, в полученных катализаторах платина в большей степени выступает не как дегидрирующий компонент, а напротив, как гидрирующий, и образующиеся промежуточные ненасыщенные углеводороды вступают в последующие взаимодействия, приводящие к образованию низших алканов.

Таблица 4.3 – Влияние концентрации платины в цеолите и температуры процесса на основные показатели превращения пропана на Pt-содержащих цеолитах

Концентрация Pt, % мас.	Т, °С	X, %	Y <sub>АрУв</sub> , %	Селективность образования, %				
				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Алкены	Арены
0	400	14	0,5	0,4	11,8	14,1	4,0	3,6
	450	30	2,3	1,3	26,4	29,3	6,8	7,7
	500	59	10,1	2,1	37,5	28,9	7,7	17,1
	550	88	25,6	2,5	40,3	19,6	7,1	29,1
	600	99	28,4	3,7	46,4	14,6	5,9	28,7
0,05	400	23	1,7	2,5	5,4	48,4	2,6	7,5
	450	35	2,6	1,7	19,9	45,8	5,2	7,3
	500	64	6,5	2,0	35,4	42,7	5,9	10,1
	550	91	22,7	2,4	40,3	26,7	4,9	25,1
	600	99	28,1	3,6	45,8	17,7	4,4	28,5
0,1	400	56	2,8	1,1	3,2	76,2	1,0	5,1
	450	77	4,9	1,0	8,1	77,8	2,0	6,3
	500	78	7,1	1,5	25,8	57,3	3,9	9,0
	550	90	22,9	2,5	38,7	27,5	5,2	25,5
	600	98	26,2	3,7	44,6	21,0	4,0	26,6
0,2	400	56	2,2	1,1	4,5	76,3	1,2	3,9
	450	84	5,4	0,9	6,9	81,2	1,6	6,5
	500	88	7,9	1,5	19,2	65,6	3,1	9,0
	550	94	21,9	2,1	32,4	38,4	3,4	23,2
	600	99	25,4	3,2	42,3	25,5	3,3	25,6
0,3	400	65	2,8	1,0	7,5	79,2	0,8	4,3
	450	93	5,0	0,9	11,8	80,2	0,9	5,4
	500	97	13,7	1,3	20,8	62,2	1,4	14,1
	550	98	25,1	2,2	28,1	42,0	2,2	25,6
	600	99	26,5	3,3	37,1	29,4	3,4	26,8

*Примечание.* Т – температура; X – конверсия; Y<sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов.

Сравнительный анализ каталитической активности Zn-содержащего катализатора в процессе превращения этана и пропана показал, что пропан подвергается ароматизации гораздо легче, чем этан. Из представленных на рисунке 4.1 данных, видно, что промотирующий эффект от введения Zn в цеолит существенно выше при использовании катализатора в процессе

конверсии этана по сравнению с превращением пропана. При этом селективности образования метана при превращении этана (30,9 %) и пропана (36,6 %) отличаются незначительно (таблица 4.4). При превращении этана селективность образования этилена не превышает 3,6 %, а в продуктах превращения пропана содержится довольно много углеводородов  $C_2$  ( $S_{\Sigma C_2} = 25,3$  %, отношение  $[C_2H_6]/[C_2H_4]$  составляет 14,5). По-видимому, образующийся в процессе конверсии пропана этан не подвергается дальнейшим превращениям, а является конечным продуктом.

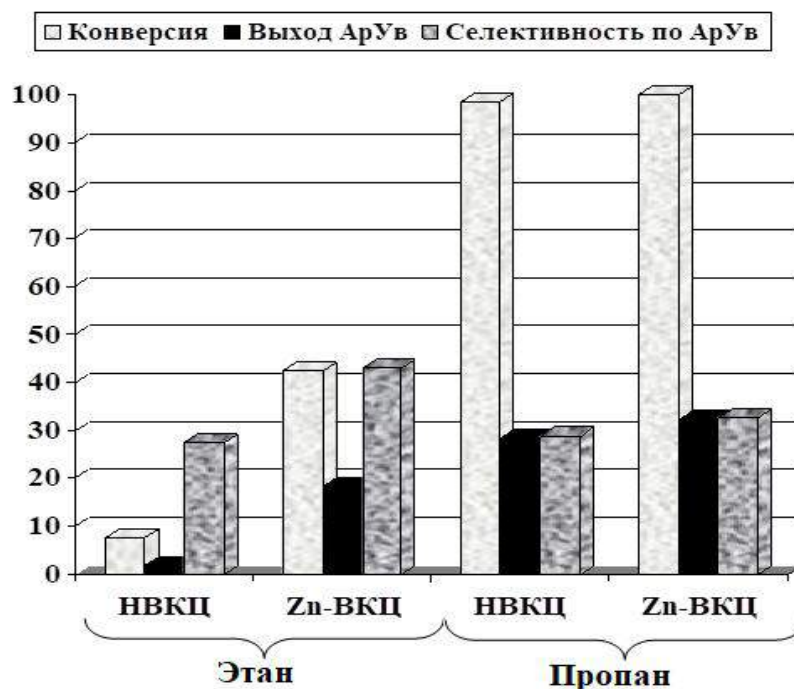


Рисунок 4.1 – Сравнительная каталитическая активность Zn-содержащих цеолитов в конверсии этана и пропана ( $T = 550$  °C)

Таблица 4.4 – Конверсия этана и пропана и селективность образования продуктов их превращения на 3,0 % Zn/ВКЦ ( $T = 600$  °C)

Исходное сырьё	X, %	$S_{CH_4}$ , %	$S_{\Sigma C_2}$ , %	$S_{ArУв}$ , %	$S_{ArУв}/S_{CH_4}$
Этан	56,1	30,9	3,6*	57,4	1,86
Пропан	99,9	36,6	25,3	32,7	0,89

*Примечание.* X – степень превращения;  $S_{CH_4}$ ,  $S_{ArУв}$ ,  $S_{\Sigma C_2}$  – селективность образования метана, ароматических углеводородов и суммарного количества этана и этилена, соответственно; \* – селективность образования этилена.

Селективность образования ароматических углеводородов при превращении этана существенно выше, чем при конверсии пропана. В составе ароматических углеводородов, образующихся при превращении этана, содержится больше моноароматических углеводородов

(бензола и толуола) и меньше алкилбензолов и алкилнафталинов по сравнению с составом катализатора, полученного при превращении пропана (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Состав жидких продуктов превращения этана и пропана на катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ

Исходное сырьё	Состав ароматических углеводородов, мас. %				
	Бензол	Толуол	Алкилбензолы	Нафталин	Алкилнафталины
Этан	42,8	22,9	6,0	12,0	16,3
Пропан	29,3	15,3	8,9	12,0	23,4

Таким образом, введение в состав цеолита промотирующих добавок приводит к получению катализаторов с различными физико-химическими свойствами и оказывает влияние на скорость протекания на них отдельных стадий процесса превращения пропана. Добавка Zn, Zr и Cd к цеолиту приводит к повышению его ароматизирующей активности, а введение Pt – к повышению общей и гидрирующей активности.

#### 4.1.2 Особенности ароматизации пропана на Ga-содержащих цеолитах, полученных различными способами

Исследованные в работе Ga-содержащие цеолитные катализаторы были приготовлены следующими способами:

1. пропиткой цеолита водным раствором азотнокислого галлия  $[Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O]$  (обозначение Ga-ВКЦ-П);
2. ионным обменом с использованием водного раствора азотнокислого галлия  $[Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O]$  (обозначение Ga-ВКЦ-И);
3. механическим смешением порошка цеолита с солью азотнокислого галлия  $[Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O]$  (обозначение Ga-ВКЦ-С);
4. гидротермальной кристаллизацией смеси, содержащей Ga, Al и Si (обозначение Ga - АС-Г).

Для приготовления катализаторов по методу 1-3 использовали водородную форму высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 с мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ . Катализатор по методу 4 получен в процессе гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на галлий в исходном алюмокремнегеле. Концентрация оксида галлия во всех образцах составляла  $[Ga_2O_3] = 1,85$  мас. %.

Результаты определения фазового состава исследуемых образцов приведены на рисунке 4.2. Положение характеристических пиков на всех дифрактограммах является типичным для цеолитов типа ZSM-5. В области  $2\theta = 6-50^\circ$  отчетливо видно несколько дифракционных максимумов. Наиболее интенсивны триплет при  $23,0; 24,0$  и  $24,4^\circ$ , пики при  $29,3$  и  $29,6^\circ$  и дублет при  $45,0-45,5^\circ$ .

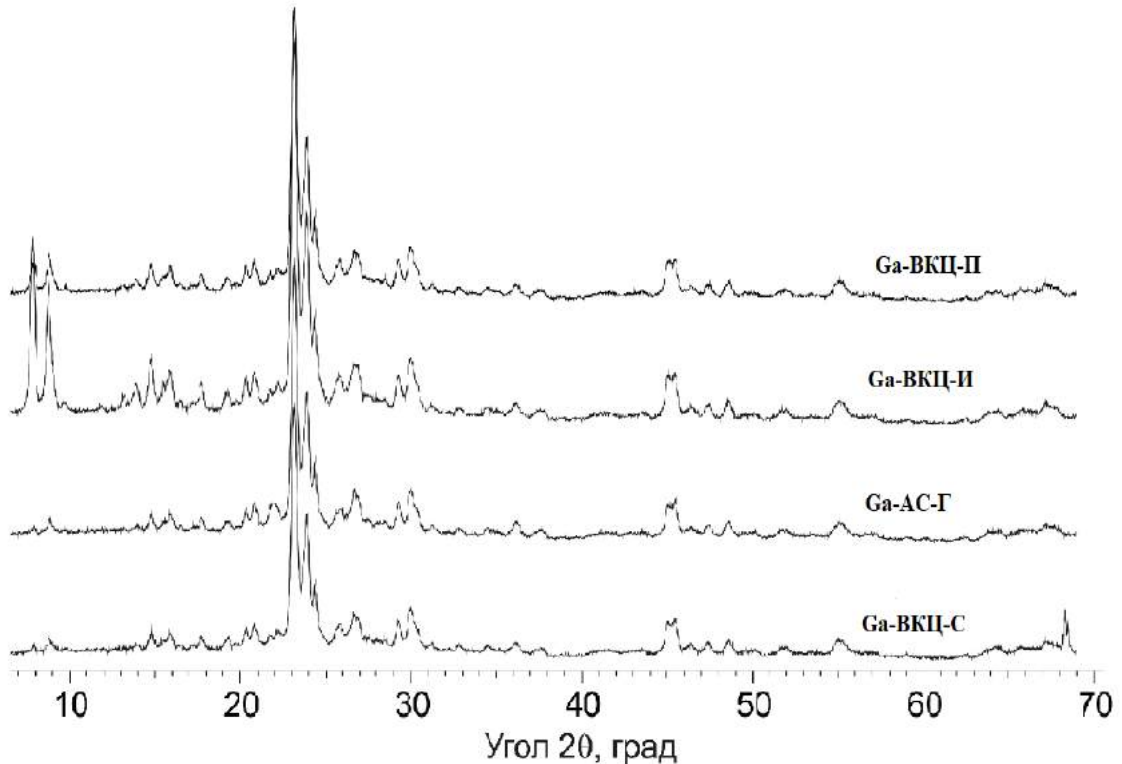


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы Ga-содержащих цеолитов

Результаты исследований превращения пропана на Ga-содержащих цеолитных катализаторах представлены в таблице 4.6. Видно, что все полученные катализаторы характеризуются практически одинаковой общей активностью, но отличаются по ароматизирующей активности. Наибольшей активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из пропана обладает катализатор, полученный методом пропитки цеолита. Конверсия пропана и выход ароматических углеводородов на данном образце при  $550^\circ\text{C}$  составляют соответственно 95 и 44,5 %. Цеолит, полученный методом гидротермального синтеза, незначительно отличается по селективности образования ароматических углеводородов от образца, приготовленного методом пропитки. Это свидетельствует о том, что оба способа приводят к формированию в структуре цеолита примерно одинакового количества активных центров близкой природы, осуществляющих активацию молекул пропана и их дальнейшее превращение в ароматические углеводороды, что подтверждается данными исследования кислотных свойств этих катализаторов.



Таблица 4.6 – Состав продуктов превращения пропана на Ga-содержащих цеолитных катализаторах

Катализатор	T, °C	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	S <sub>4</sub> , %	Y <sub>АрУв</sub> , %
Ga-BKЦ-Г	400	12	4,9	36,9	4,6	12,7	1,5
	450	31	6,6	54,8	5,2	22,7	7,1
	500	70	6,1	49,7	4,1	38,1	26,8
	550	95	5,7	47,0	2,7	43,8	41,7
	600	99	6,3	47,6	2,3	43,3	43,0
Ga-BKЦ-П	400	12	5,4	38,8	5,0	10,1	1,2
	450	29	7,6	65,2	5,4	12,1	3,5
	500	70	5,5	49,9	3,6	39,8	28,0
	550	95	5,2	45,4	2,4	46,9	44,5
	600	99	5,5	45,1	1,7	47,7	47,3
Ga-BKЦ-И	400	12	4,1	32,8	5,0	15,2	1,8
	450	29	7,2	58	6,3	16,9	4,9
	500	68	5,5	53,9	4,7	34,4	23,4
	550	95	5,3	51,3	3,3	40,0	37,8
	600	99	5,5	51,2	2,4	40,9	40,6
Ga-AC-C	400	14	2,2	32,1	5,3	8,4	1,1
	450	28	5,8	59,7	6,6	12,3	3,4
	500	62	6,2	62,1	5,5	24,2	15,0
	550	93	5,4	51,1	3,1	40,1	37,3
	600	99	5,8	50,3	2,0	41,8	41,5

*Примечание.* X – конверсия пропана; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub> – селективность образования водорода, алканов C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>, алкенов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и ароматических углеводородов, соответственно; Y<sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов.

Наименьшую активность в ароматизации пропана проявляют цеолиты, модифицированные галлием методом ионного обмена и механического смешения (таблица 4.5). Например, выход ароматических углеводородов на образце Ga-BKЦ -И при 550 °C составляет 37,8 %, а конверсия пропана – 95 %. Подъем температуры процесса до 600 °C не приводит к значительному повышению селективности образования ароматических углеводородов, а конверсия возрастает до 99 %. С ростом температуры процесса от 500 до 600 °C в составе газообразных углеводородов, образующихся на катализаторе, существенных изменений не происходит: несколько увеличивается содержание водорода и снижается концентрация алканов и алкенов.

Основными жидкими продуктами превращения пропана на Ga-содержащих цеолитных катализаторах являются ароматические углеводороды, состоящие, преимущественно, из бензола, толуола, алкилбензолов, а также более высокомолекулярных ароматических соединений, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины  $C_2-C_4$ . По содержанию водорода, этилена и пропилена газообразные продукты, полученные на различных Ga-содержащих катализаторах, отличаются незначительно, в то время как по содержанию метана и этана отличаются существенно: на Ga-АС-Г и Ga-ВКЦ -И образуется больше метана и меньше этана, чем на Ga-ВКЦ -П и Ga-ВКЦ-С (таблица 4.7). Низкое содержание в продуктах реакции олефинов указывает на то, что они являются промежуточными продуктами, которые активно вступают в дальнейшие взаимодействия, приводящие к получению ароматических углеводородов.

Таблица 4.7 – Влияние способа введения галлия на состав газообразных продуктов превращения пропана на Ga-содержащих катализаторах ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Катализатор	Состав газообразных продуктов, % мас.				
	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	Алкены $C_2-C_4$	Алканы $C_3-C_4$
Ga-АС-Г	9,2	56,9	19,9	4,3	9,7
Ga-ВКЦ-П	8,9	50,2	27,4	4,1	9,4
Ga-ВКЦ-И	8,0	58,2	19,8	5,1	8,9
Ga-ВКЦ-С	8,1	48,5	27,3	4,7	11,4

На рисунке 4.3 приведены данные по влиянию способа введения галлия в цеолит на состав жидких продуктов превращения пропана на Ga-содержащих цеолитных катализаторах. Видно, что по количественному составу ароматические углеводороды, образующиеся на этих катализаторах, заметно отличаются. Наибольшее количество бензола и наименьшее количество толуола образуется на катализаторе, в состав которого галлий введен методом ионного обмена. Для образца Ga-ВКЦ -П наблюдается иная картина: концентрация толуола – больше, а бензола – меньше. Состав продуктов, образующихся на катализаторах, полученных методом гидротермального синтеза и смешения, отличается незначительно, но на последнем катализаторе несколько больше образуется алкилнафталинов. Различия, проявившиеся в составе образующихся на исследуемых катализаторах газообразных и жидких продуктов реакции, обусловлены различной скоростью протекания на них отдельных стадий процесса, т.е. свойства катализатора зависят от способа введения галлия в катализатор, который влияет на локализацию атомов галлия в различных элементах цеолитной структуры.

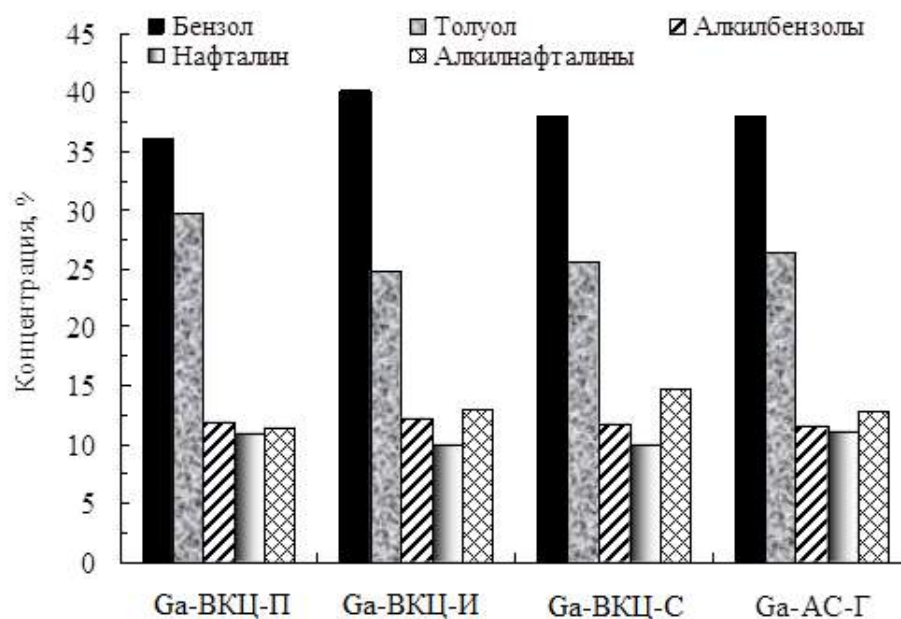


Рисунок 4.3 – Влияние способа введения галлия в цеолит на состав жидких продуктов превращения пропана на Ga-содержащих цеолитных катализаторах ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

По данным электронной микроскопии частицы катализатора Ga-AC-Г имеют морфологию блочных кристаллов с размерами около 1 мкм, которые из-за своих размеров плохо просвечиваются электронным пучком. Вследствие этого снимки получали от краев крупных кристаллов, либо мелких частиц цеолита с размерами в несколько десятков нанометров (рисунок 4.4А). Снимки ПЭМВР показали, что полосы решетки образца Ga-AC соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 (MFI) и имеют однородный характер внутренней структуры цеолита и полное отсутствие инородных частиц (рисунок 4.4Б). Спектр EDX от участка цеолита, показанного на рисунке 4.4 Б, содержит, наряду с линиями Si и Al, сигнал Ga. Количественный анализ дал атомное отношение:  $\text{GaK} : \text{SiK} \approx 1 : 99$  (рисунок 4.5А).

Для образца, в который галлий был введен методом пропитки, снимок ПЭМ низкого увеличения дает представление об общей морфологии частиц Ga-BKЦ-П (рисунок 4.4В). Спектр EDX от большого числа частиц цеолита показал, что в составе образца Ga-BKЦ-П содержится галлий (рисунок 4.5Б). При большем увеличении были обнаружены частицы размером 2-4 нм, расположенные на поверхности кристаллов цеолита, дающие больший контраст (рисунок 4.4Г). Для Ga-содержащего образца, полученного методом ионного обмена, спектр EDX от большого числа частиц не зафиксировал сигнал Ga L, что может быть связано с низким содержанием Ga в этом образце, и недостаточной чувствительностью спектрометра для регистрации сигналов от Ga (рисунок 4.5В). В то же время на поверхности некоторых кристаллов образца Ga-BKЦ-И (очень редко) все-таки наблюдаются частицы с размерами около

3 нм, аналогичные обнаруженным в образце Ga-ВКЦ-П. По-видимому, методом ионного обмена не удастся прочно закрепить галлий на поверхности цеолита.

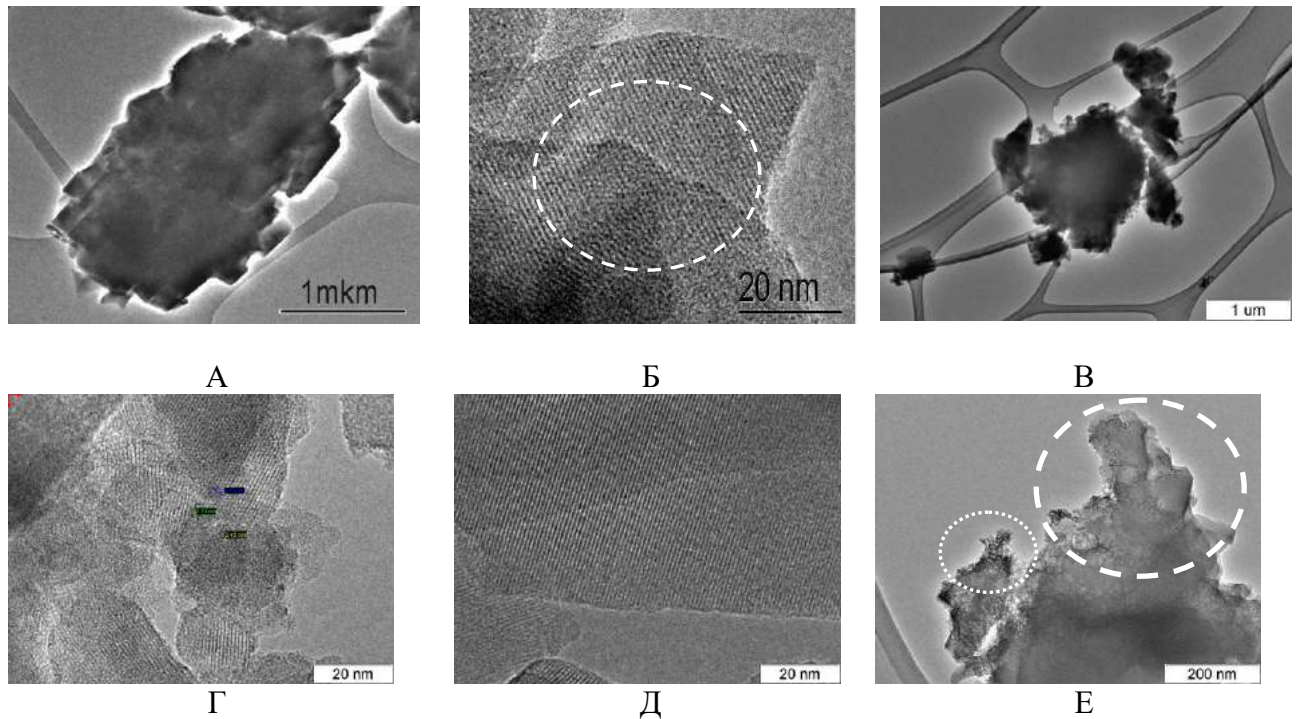


Рисунок 4.4 – Снимки электронной микроскопии: А – морфология частицы Ga-АС-Г; Б – снимок ПЭМВР решетки Ga-АС-Г; В – снимок ПЭМ низкого увеличения Ga-ВКЦ-П; Г – крупные частицы на поверхности цеолита в образце Ga-ВКЦ-И; Д – снимок образца Ga-ВКЦ-И; Е – крупные агрегаты GaO<sub>x</sub> на поверхности Ga-ВКЦ-С

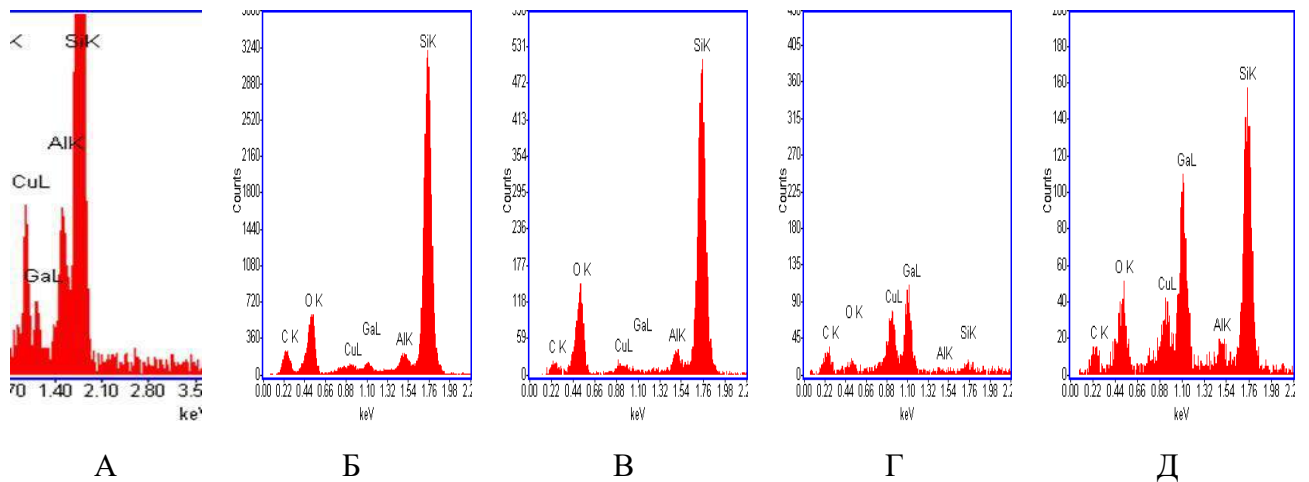


Рисунок 4.5 – Спектры EDX, полученные от выбранных участков образцов: А – от участка частицы цеолита Ga-АС-Г (показан на рис. 1.2Б); Б – от участка цеолита Ga-ВКЦ-П; В – от участка цеолита Ga-ВКЦ-И; Г – от частиц на участках цеолита Ga-ВКЦ-С в малом круге; Д – от частиц на участках цеолита Ga-ВКЦ-С в большом круге

На поверхности образца, в который галлий введен методом механического смешения, расположены крупные агрегаты GaOx с неупорядоченной структурой и присутствуют поры и шероховатости, которые получены, по-видимому, вследствие механического воздействия (рисунок 4.4Е). В спектрах EDX от частиц цеолита на участках в малом и большом кругах зафиксированы сигналы галлия разной степени интенсивности (рисунок 4.5Г, Д).

Результаты исследований текстурных характеристик Ga-содержащих цеолитных катализаторов, отличающихся способом введения галлия в цеолит, представлены в таблице 4.8. Наибольшую удельную поверхность и наибольший объем пор имеет цеолит, в который галлий введен методом ионного обмена, при этом данный образец характеризуется наименьшим средним размером пор. Катализатор Ga-ВКЦ-П обладает наименьшей удельной поверхностью и суммарным объемом пор. Полученные результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, незафиксировавшие наличие галлия в структуре цеолита, полученного методом ионного обмена, и показавшие присутствие галлия в катализаторе Ga-ВКЦ-П. Образец Ga-ВКЦ-С содержит поры, характеризующиеся самым большим средним диаметром – 6,6 нм, что может быть обусловлено влиянием механохимического воздействия на структуру цеолита, при этом суммарный объем пор невелик – 0,21 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 4.8 – Текстурные характеристики Ga-содержащих цеолитных катализаторов

Катализатор	S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Ga-ВКЦ-П	295,0	0,19	6,1
Ga-ВКЦ-И	397,1	0,27	5,9
Ga-ВКЦ-С	318,4	0,21	6,6
Ga-АС-Г	344,4	0,25	6,5

На рисунке 4.6 приведена зависимость селективности образования ароматических углеводородов на Ga-содержащих цеолитных катализаторах от температуры процесса. Видно, что для всех исследуемых катализаторов характерно увеличение селективности образования ароматических углеводородов с ростом температуры. Для образца Ga-ВКЦ-П наблюдается резкое повышение ароматизирующей активности катализатора с ростом температуры процесса от 450 до 550 °С, и незначительное изменение селективности образования ароматических углеводородов при дальнейшем повышении температуры до 600 °С. Для Ga-АС-Г характерно монотонное повышение селективности образования ароматических углеводородов с ростом температуры процесса. Наиболее низкой ароматизирующей активностью в отношении

образования ароматических углеводородов во всем исследуемом температурном интервале по сравнению с другими катализаторами характеризуется Ga-ВКЦ-С.

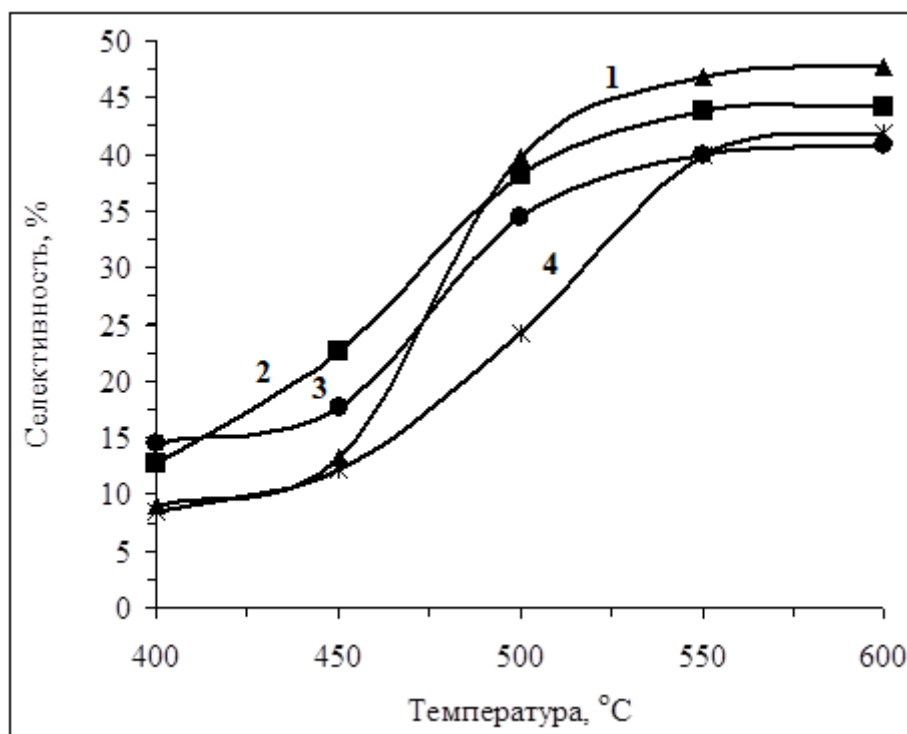


Рисунок 4.6 – Зависимость селективности образования ароматических углеводородов на Ga-содержащих цеолитных катализаторах от температуры процесса: 1 – Ga-ВКЦ-П; 2 – Ga-АС-Г; 3 – Ga-ВКЦ-И; 4 – Ga-ВКЦ-С

Важными характеристиками, влияющими на каталитическую активность цеолитов, являются количество и сила кислотных центров. По данным ТПД аммиака все Ga-содержащие цеолитные катализаторы имеют два типа кислотных центров – слабые и сильные, которым соответствуют температурные максимумы десорбции аммиака  $T_I$  и  $T_{II}$  на ТД-кривых (таблица 4.9). Высокотемпературный пик  $T_{II}$  обычно относят к кислотным ОН-группам, связанным с атомами Al каркаса цеолита. Они обуславливают бренстедовскую кислотность и ответственны за активность цеолитов в реакциях превращения углеводородов. Исследования методом ТПД аммиака показали, что Ga-содержащие цеолиты, полученные разными способами, отличаются по кислотным свойствам и, прежде всего, по силе и концентрации слабых кислотных центров. Ga-содержащие образцы, полученные пропиткой и механическим смешением, характеризуются наличием кислотных центров одинаковой силы, при этом для образца Ga-ВКЦ-П наблюдается более высокое содержание слабых кислотных центров. Цеолит, в который галлий введен методом ионного обмена, содержит наибольшее количество слабых кислотных центров, имеющих существенно меньшую силу по сравнению с образцами, полученными другими способами. Введение галлия в цеолит методом гидротермального синтеза приводит к

получению цеолита, содержащего наибольшее количество высокотемпературных кислотных центров, обладающих максимальной силой, и наименьшую концентрацию – слабых кислотных центров.

Таблица 4.9 – Кислотные свойства Ga-содержащих цеолитных катализаторов

Катализатор	T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
Ga-AC-Г	200	425	531	330	861
Ga-BKЦ-П	190	415	613	220	833
Ga-BKЦ-И	170	420	727	253	980
Ga-BKЦ-С	190	415	595	220	815

*Примечание.* T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> и C<sub>Σ</sub> – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что Ga-содержащие цеолитные катализаторы структурного типа ZSM-5, приготовленные разными способами, различаются по своим физико-химическим и кислотным свойствам, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении алюминия и галлия в алюмосиликатном кристаллическом каркасе. Наибольшей каталитической активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из пропана обладает Ga-содержащий цеолитный катализатор, полученный методом пропитки.

#### 4.1.3 Дезактивация Ga-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды

Проведенные исследования по влиянию температуры процесса показали, что на Ga-содержащих цеолитах пропан превращается практически полностью уже при температуре 550 °C, поэтому продолжительность их межрегенерационного пробега определяли при этой температуре. Из приведенных в таблице 4.10 данных, видно, что способ введения галлия не оказывает существенного влияния на стабильность работы каталитических систем, но определяет их общую и ароматизирующую активности.

Таблица 4.10 – Изменение каталитических свойств Ga-содержащих цеолитных катализаторов в процессе ароматизации пропана со временем их работы (t)

Катализатор	t, ч	T <sub>реакции</sub> , °C	X, %	Y <sub>АрУВ</sub> , %	S <sub>АрУВ</sub> , %	S <sub>кр</sub> , %	S <sub>дег</sub> , %
Ga-AC-Г	1	550	95	52,5	55,3	37,7	2,7
	2	550	95	52,1	54,8	37,6	2,8
	4	550	93	51,9	55,8	36,7	2,9
	8	550	90	49,6	55,1	36,0	4,2
	14	550	75	39,8	53,0	33,3	7,9
	15	600	93	47,8	51,4	36,0	7,7
	16	600	86	46,2	53,7	30,1	11,2
	20	600	46	21,2	46,1	17,0	31,3
Ga-BKЦ-И	1	550	95	52,5	55,3	37,3	3,0
	2	550	95	51,3	54,0	38,8	3,0
	4	550	92	50,1	54,5	36,9	4,2
	8	550	82	43,1	52,6	35,7	6,7
	14	550	73	37,5	51,4	33,8	9,3
	15	600	92	46,2	50,2	35,8	9,1
	16	600	86	41,6	48,4	33,9	12,9
	18	600	70	33,5	47,8	28,1	19,1
Ga-BKЦ-П	1	550	96	55,1	57,4	36,2	2,1
	2	550	96	54,4	56,7	37,1	2,2
	4	550	93	52,5	56,5	36,1	3,0
	8	550	87	47,8	54,9	35,6	4,8
	14	550	74	40,8	55,2	31,6	8,2
	15	600	94	55,4	58,9	30,4	6,5
	16	600	88	47,8	54,3	31,0	10,2
	18	600	72	36,2	50,3	27,3	17,7
Ga-BKЦ-С	1	550	95	50,6	53,3	39,9	2,6
	2	550	93	50,4	54,2	39,7	3,3
	4	550	89	48,7	54,7	37,1	3,9
	8	550	83	43,5	52,4	37,0	5,7
	14	550	72	38,6	53,6	33,4	8,2
	15	600	93	52,0	55,9	32,6	7,0
	16	600	88	46,9	53,2	32,5	9,8
	18	600	75	38,3	51,0	28,5	15,9
<i>Примечание.</i> X – конверсия; S <sub>АрУВ</sub> , S <sub>кр</sub> , S <sub>дег</sub> – селективности образования ароматических углеводородов, алканов и алкенов соответственно; Y <sub>АрУВ</sub> – выход ароматических углеводородов.							

Все образцы показали стабильную работу в течение 8 ч, после чего наблюдается снижение на них конверсии пропана и выхода ароматических углеводородов. Одновременно происходит увеличение селективности образования низших олефинов, а селективность образования алканов изменяется незначительно. При этом селективность образования



ароматических углеводородов сохраняется высокой и после 14-часового испытания катализаторов, что позволяет при необходимости продолжать процесс. Повышение температуры реакции до 600 °С приводит к достижению первоначальной активности и селективности Ga-содержащих цеолитов. Селективность образования ароматических углеводородов составляет 54-59 % в течение всего периода испытания катализаторов. Наибольшей активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из пропана в исследуемом временном интервале обладают катализаторы, полученные методами пропитки цеолита и изоморфного замещения.

Образцы, подвергшиеся обработке пропаном, исследовались термогравиметрическим методом. На кривой ДСК для всех рассматриваемых катализаторов присутствуют два пика (рисунок 4.7).

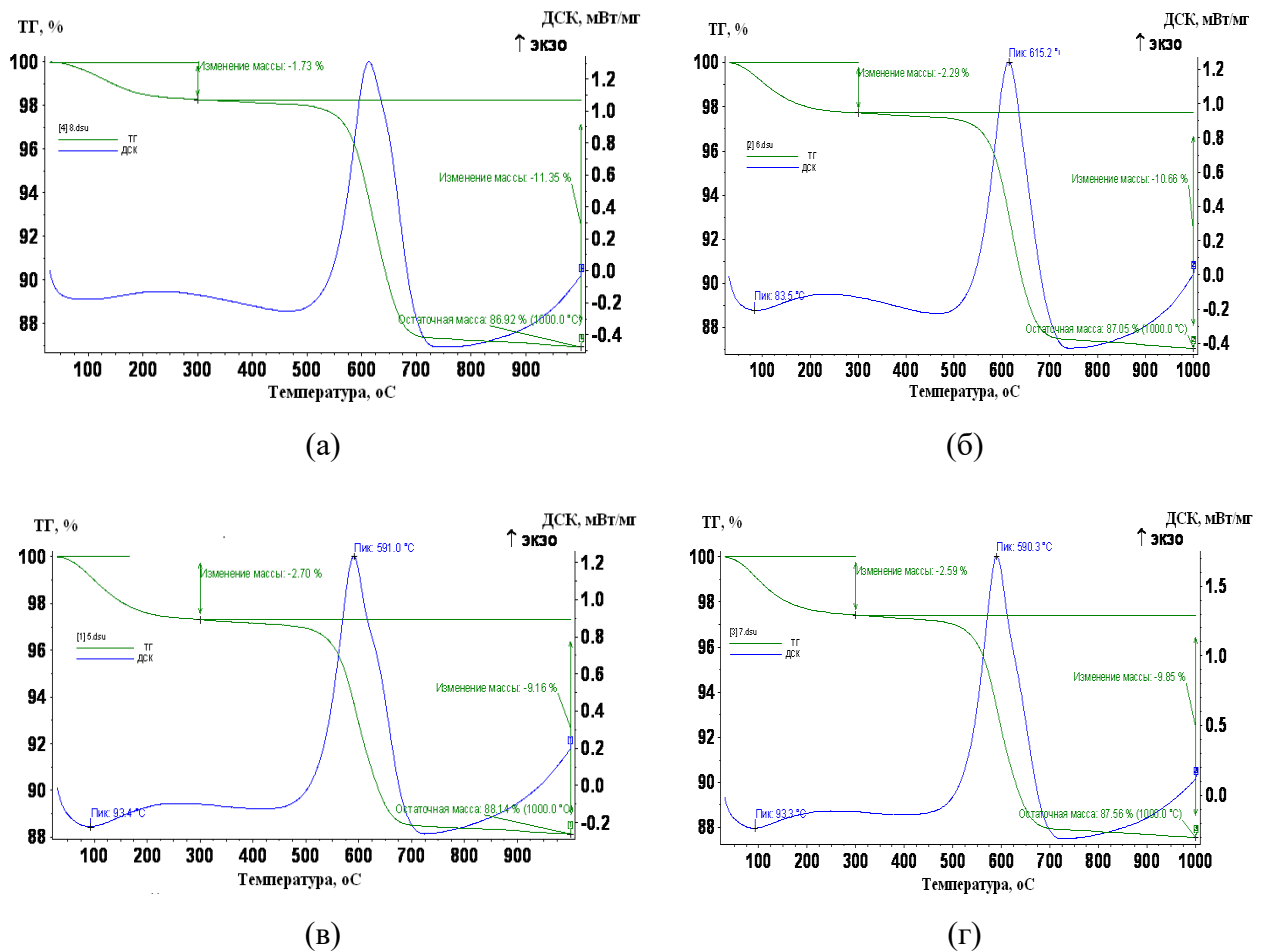


Рисунок 4.7 – Термограммы зауглероженных катализаторов: Ga-АС-Г (а); Ga-ВКЦ-И (б); Ga-ВКЦ-П (в); Ga-ВКЦ-С (г)

Первый пик в области температур 83-93 °С соответствует эндотермическому эффекту и обусловлен удалением адсорбированных молекул воды и газообразных примесей, что приводит к уменьшению массы образцов. Наименьшая потеря массы в этой области наблюдается на

образце Ga-АС-Г, а наибольшая зафиксирована на Ga-содержащем цеолите, полученном методом пропитки, и составляет 2,7 %. Интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДСК при температуре выше 450 °С соответствуют выгоранию кокса. Сравнительный анализ свидетельствует, что наибольшее количество кокса образуется на катализаторе, полученном изоморфным замещением, и составляет 11,35 %, что объясняется несколько большим сроком его непрерывной работы и большей потерей каталитической активности. На образцах Ga-ВКЦ-П и Ga-ВКЦ-С содержится существенно меньше кокса, а образующиеся продукты уплотнения менее конденсированы, что подтверждается более низкой температурой максимумов пиков. Отсутствие выраженных низко- и высокотемпературных плеч на кривых ДСК исследуемых образцов указывает на то, что образующийся на них кокс обладает относительно однородной структурой. Для всех катализаторов наблюдаются сравнительно невысокие температуры конца горения кокса (<750 °С), свидетельствующие об образовании кокса с невысокой степенью конденсации, что позволяет относительно легко провести их окислительную регенерацию.

Кислотные и текстурные свойства исходных и закоксованных Ga-содержащих цеолитов, полученных различными способами, представлены в таблице 4.11. Видно, что все образцы имеют два типа кислотных центров – слабые и сильные. Катализаторы, полученные пропиткой и механическим смешением, характеризуются наличием кислотных центров одинаковой силы, при этом для пропиточного образца наблюдается более высокое содержание слабых кислотных центров. Цеолит, в который галлий введен методом ионного обмена, содержит более высокую концентрацию слабых кислотных центров, имеющих существенно меньшую силу по сравнению с образцами, полученными другими способами. Введение галлия в цеолит методом гидротермального синтеза приводит к получению цеолита, содержащего наибольшее количество высокотемпературных кислотных центров, обладающих максимальной силой. После обработки катализаторов пропаном происходит снижение концентрации их кислотных центров. На ТД-кривых образцов, полученных методами ионного обмена и изоморфного замещения, наблюдается сглаживание максимумов высокотемпературных пиков, что не позволяет с высокой точностью определить их положение. Кроме того, для этих образцов после проведения реакции ароматизации пропана характерно наиболее существенное уменьшение концентрации слабых и сильных кислотных центров, что обусловлено интенсивным образованием на их поверхности более конденсированных продуктов уплотнения, что подтверждается данными термогравиметрических исследований. Наименьшие изменения кислотных характеристик наблюдаются для образца, в который галлий введен методом механического смешения. Суммарная концентрация кислотных центров у него снижается в 1,8 раза. Для всех образцов после проведения реакции наблюдается снижение величины удельной

поверхности, суммарного объема пор и увеличение среднего диаметра пор вследствие образования коксовых отложений (таблица 4.10). Наиболее заметное уменьшение величины удельной поверхности после проведения реакции наблюдается для катализатора Ga-AC-Г. Для этого образца удельная поверхность снижается в 4,5 раза, в то время как для образца Ga-ВКЦ-С она снижается всего в 1,4 раза, при этом суммарный объем пор практически не изменяется.

Таблица 4.11 – Кислотные и текстурные свойства Ga-содержащих цеолитных катализаторов до и после обработки пропаном

Катализатор	T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г			S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>			
Ga-ВКЦ-И	170	420	727	253	980	397	0,27	5,9
Ga-ВКЦ-И*	170	сглажен	244	83	327	106	0,10	6,5
Ga-ВКЦ-П	190	415	613	220	833	295	0,19	6,1
Ga-ВКЦ-П*	175	405	265	115	380	146	0,11	6,8
Ga-ВКЦ-С	190	415	595	220	815	318	0,21	6,6
Ga-ВКЦ-С*	175	400	344	109	453	225	0,19	8,8
Ga-AC-Г	200	425	531	330	861	344	0,25	6,5
Ga-AC-Г*	160	сглажен	202	76	278	76	0,10	9,7

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2  
\* Образцы после обработки пропаном.

По данным электронной микроскопии цеолит в образцах, имеет, в основном, морфологию блочных кристаллов размерами ~1 мкм. Отметим, что полосы решетки на снимках ПЭМВР соответствуют канальной структуре цеолита типа ZSM-5 (рисунок 4.8а, б, в).

В исходном образце Ga-ВКЦ-П обнаружены наночастицы галлия в окисленной форме, расположенные на поверхности кристаллов цеолита, размеры частиц GaOx составляют 2-4 нм (показаны стрелками на рисунке 4.8а). По данным EDX содержание Ga здесь составляет 2,8 ат.% (рисунок 4.9а, таблица 4.11). На снимках ПЭМВР исходного образца Ga-ВКЦ-И частиц GaOx гораздо меньше (рисунок 4.8в). Напротив, на поверхности образца Ga-ВКЦ-С обнаружены крупные агрегаты GaOx неупорядоченной структуры (рисунок 4.8д), и содержание галлия для отдельных участков этого образца очень высоко (рисунок 4.9б, таблица 4.11). Снимки ПЭМВР образца Ga-AC-Г показывают однородность внутренней структуры цеолита и полное отсутствие инородных частиц, что соответствует представлению о катионно-дисперсном состоянии галлия (рисунок 4.8ж).

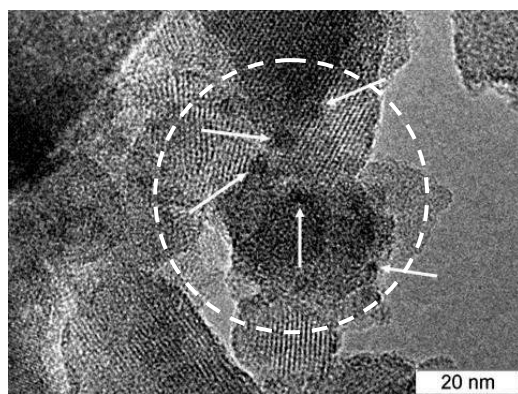
После обработки исследуемых образцов пропаном (Ga-ВКЦ-И\*, Ga-ВКЦ-П\*, Ga-ВКЦ-И\*, Ga-АС-Г\*) структура Ga-содержащих цеолитных катализаторов становится практически идентичной. Частиц GaOx в этих образцах не наблюдается (рисунок 4.8б, з), что указывает на то, что весь галлий переходит в катионно-дисперсное состояние, а по данным EDX его общее содержание в цеолите такое же, как в образцах до их испытания (таблица 4.12). В то же время, для образца Ga-ВКЦ-С\* с крупными частицами нанесенного галлия в исходном состоянии наблюдается неоднородность распределения ионного галлия по цеолиту в отработавшем катализаторе.

Таблица 4.12 – Атомное отношение Ga L/Si K (%), полуколичественный анализ

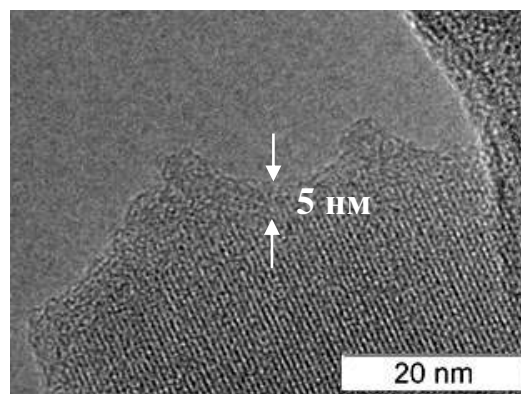
Элемент	Ga-ВКЦ- П	Ga-ВКЦ- П*	Ga-ВКЦ- И	Ga-ВКЦ- И*	Ga-ВКЦ- С	Ga-ВКЦ- С*	Ga-АС- Г	Ga- АС- Г*
Ga L	2,8	2,7	2,4	2,3	42,1	6,2	2,5	2,3
Si K	97,2	97,3	97,6	97,7	57,9	93,8	97,5	97,7
<i>Примечание.*</i> Образцы после обработки пропаном.								

Во всех образцах после 18 часов работы обнаружены отложения углерода двух видов. Первое – небольшое количество графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, дезактивирующего поверхность цеолита (рисунок 4.8б). Как следует из данных таблицы 4.10, это приводит к уменьшению удельной поверхности. Второе – это волокнистый углерод с толщиной волокон 20-30 нм и частицами Fe размерами ~20 нм, расположенными на концах волокон. Отметим, что накопление большого количества волокнистого углерода приводит к фрагментированию и распаду агрегатов частиц цеолита, однако поверхность цеолита остается доступной для реакции. Как следует из данных таблицы 4.10 суммарный объем пор в отработавших катализаторах даже увеличивается, несмотря на уменьшение их удельной поверхности. На снимке образца Ga-ВКЦ-И\* (рисунок 4.8г) представлены фрагменты цеолита (1), вынесенные углеродом, и частица железа (2). Волокна имеют графитоподобную структуру (рисунок 4.8е).

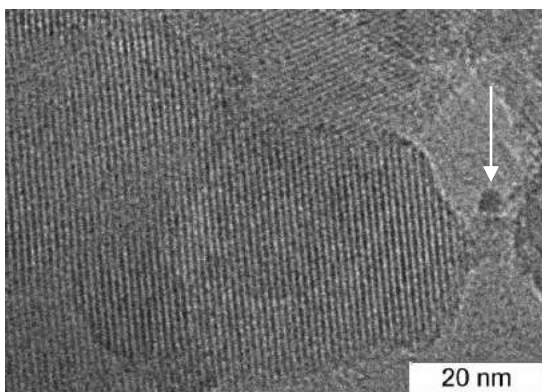
Таким образом, на основании проведенных исследований установлены отличительные особенности формирования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды в зависимости от способа их получения. Показано, что после обработки пропаном структура Ga-содержащих цеолитных катализаторов становится практически идентичной и весь галлий переходит в катионно-дисперсное состояние.



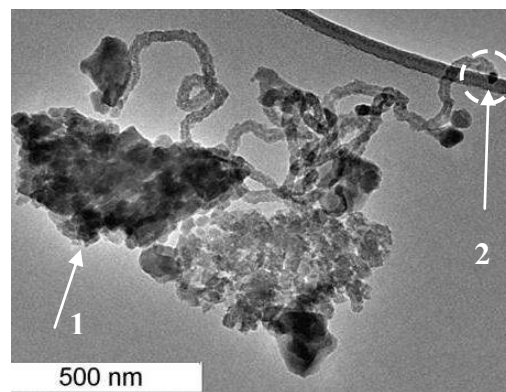
(a) Ga-BKЦ-II



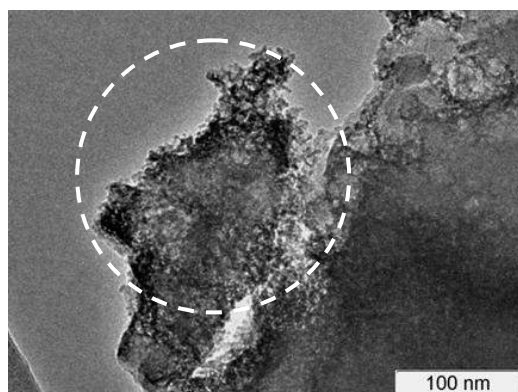
(б) Ga-BKЦ-II\*



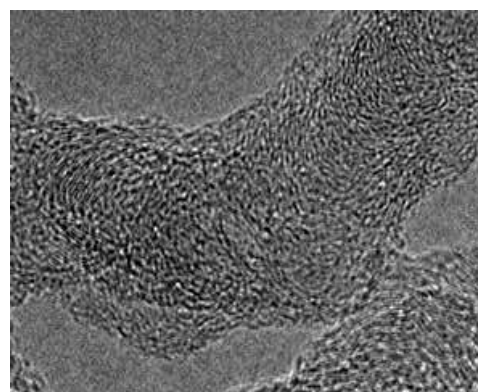
(в) Ga-BKЦ-II



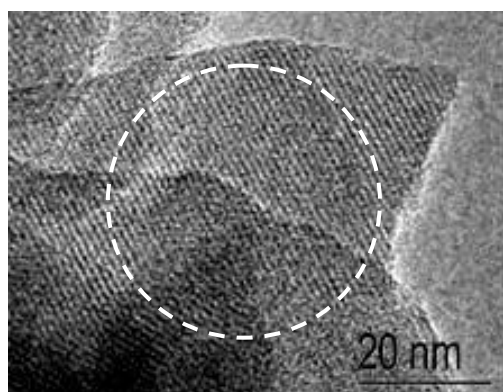
(г) Ga-BKЦ-II\*



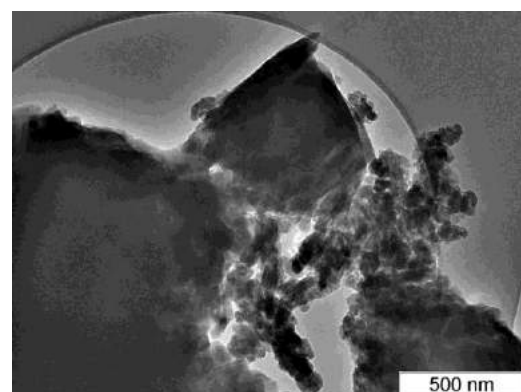
(д) Ga-BKЦ-С



(е) Ga-BKЦ-С\*



(ж) Ga-AC-Г



(з) Ga-AC-Г\*

Рисунок 4.8 – Микроснимки Ga-содержащих цеолитов (\* – образцы после обработки пропаном)

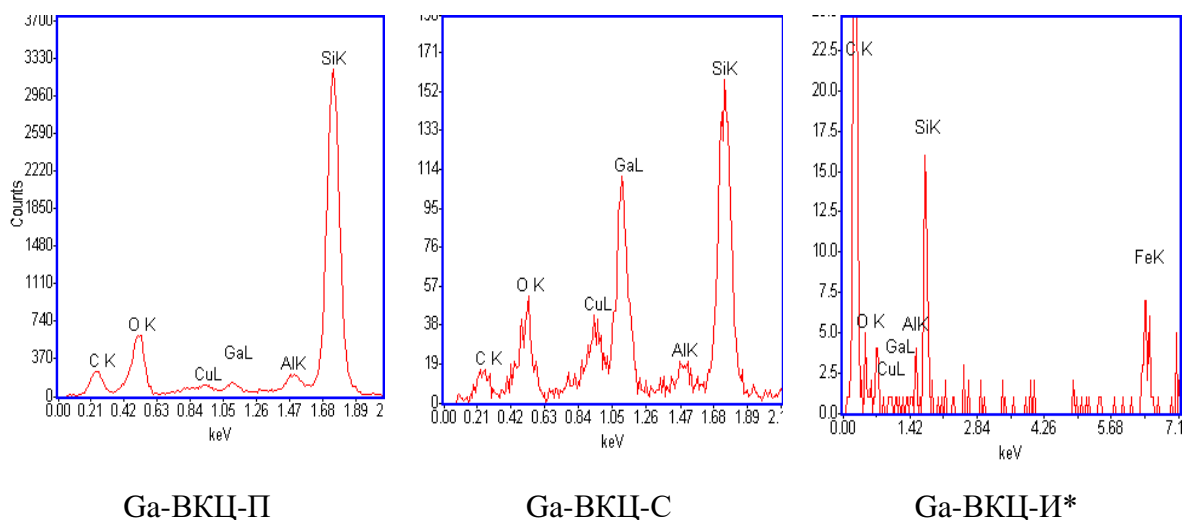


Рисунок 4.9 – Спектры EDX, полученные от участков Ga-содержащих цеолитов, отмеченных в кругах на рисунке 4.8

По данным ПЭМВР для всех Ga-содержащих цеолитных катализаторов обнаружены небольшие отложения графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, который приводит к дезактивации поверхности цеолитов, а также характерно присутствие нитевидных отложений волокнистого углерода графитоподобной структуры с толщиной волокон 20-30 нм с расположенными на конце частицами Fe. Образование большого количества волокнистого углерода приводит к распаду агрегатов частиц цеолита, однако при этом поверхность катализаторов остается доступной. Образующиеся на Ga-содержащих цеолитных катализаторах коксовые отложения обладают практически однородной структурой и характеризуются невысокой степенью конденсации, что позволит относительно легко проводить их окислительную регенерацию.

#### 4.1.4 Кинетические закономерности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды

В данном разделе представлены результаты исследования кинетических закономерностей процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе. В качестве катализатора для исследования кинетики процесса превращения пропана использовали галлоалюмосиликат (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 = 40$ ), содержащий 1,85 мас. % оксида галлия.

При экспериментальном исследовании и количественном описании процесса важно установить область, в которой протекает реакция, от чего зависит вид описывающих ее кинетических уравнений.

Для гетерогенно-каталитических процессов различают четыре области протекания реакции [469]:

- внешнедиффузионную – скорость процесса в целом определяется скоростью диффузии реагентов из потока к внешней поверхности зерна катализатора (или диффузия продуктов от нее в поток);

- внутридиффузионную, когда скорость лимитируется диффузией реагентов из потока от внешней поверхности зерна катализатора к его внутренней поверхности (или наоборот – для продуктов реакции);

- внешнекинетическую, когда скорость процесса лимитируется самой химической реакцией на внешней поверхности зерна катализатора;

- внутрикинетическую, когда скорость процесса определяется скоростью химической реакции, причем реакция протекает на внутренней поверхности зерна катализатора, что возможно, если химическая реакция идет медленнее и внешней, и внутренней диффузии.

Обычно условия эксперимента при исследовании каталитических свойств контактов выбирают таким образом, чтобы процессы транспорта не являлись лимитирующими, то есть скорость всего процесса определялась бы только скоростью химической реакции.

В связи с этим вначале была проведена серия экспериментов с варьированием высоты слоя катализатора и соответственным изменением объемного потока реакционной массы, чтобы сохранить постоянным условное время контакта  $\tau_k = V_k/W_0$  ( $\tau_k$  – условное время контакта, с;  $V_k$  – объем катализатора, м<sup>3</sup>;  $W_0$  – объемная скорость потока реакционной массы, м<sup>3</sup>/с). Изменение или постоянство основных показателей процесса ароматизации в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения.

Из приведенных на рисунке 4.10 данных видно, что при увеличении расхода пропана выход ароматических углеводородов (АрУв) растет до определенного уровня, при достижении которого затем практически не изменяется с увеличением скорости подачи сырья. Это указывает на протекание процесса при небольших значениях расхода пропана (от 8,3 до 41,5 мл/мин) во внешнедиффузионной области, а при его дальнейшем увеличении протекание процесса переходит в кинетическую область. Поэтому при проведении последующих исследований скорость подачи пропана подбиралась таким образом, чтобы снять внешнедиффузионное торможение и вести процесс в кинетической области.

Известно [469], что при лимитировании скорости химической реакции на всей поверхности катализатора (внутрикинетическая область) скорость диффузии не играет роли, и результаты процесса не будут зависеть от размера зерна катализатора. Наоборот, при внешне- или внутридиффузионных областях размер зерна играет большую роль, т.к. скорость диффузии

на единицу массы катализатора зависит от величины внешней поверхности, которая определяет диффузию в поры.

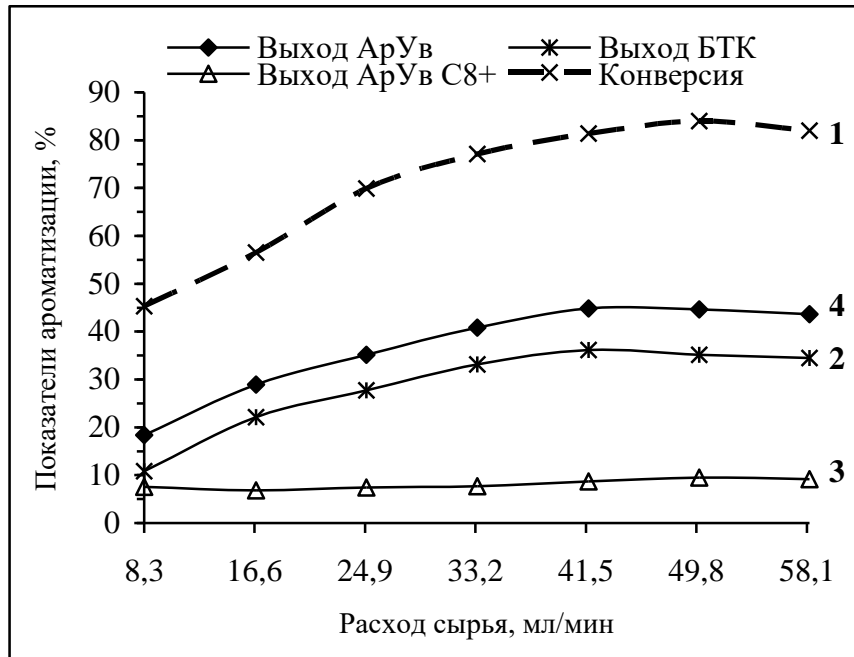


Рисунок 4.10 – Зависимость конверсии пропана (1), выхода бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК) (2), ароматических углеводородов состава С<sub>8+</sub> (3) и суммарного количества ароматических углеводородов (4) от расхода пропана (время контакта 3,60 сек)

Таким образом, проводя серию экспериментов с катализатором, отличающимся размером зерна, и наблюдая за изменением степени превращения, можно различить кинетическую и диффузионные области, а также определить размер зерна катализатора, необходимый для достижения кинетической области протекания процесса. Эксперименты по исследованию влияния размера зерна катализатора на основные показатели процесса превращения пропана проводили при времени контакта 2,88 сек. Проведенные исследования показали, что при проведении процесса в кинетической области выход ароматических углеводородов практически не зависит от размера зерна катализатора (рисунок 4.11). Следовательно, в этой области работают активные центры, расположенные и на внешней и на внутренней поверхности катализатора, а поскольку внутренняя поверхность цеолита преобладает над его внешней поверхностью, то скорость процесса не зависит от размера зерна катализатора.

В присутствии галлоалюмосиликата пропан начинает превращаться при температуре реакции 400 °С, а при 500 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических соединений, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы С<sub>9+</sub>, нафталин и алкилнафталины.



Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины  $C_2-C_4$ . Поэтому для построения кинетических кривых были проведены каталитические испытания при температурах процесса – 500, 550 и 600 °С, и различных временах контакта.

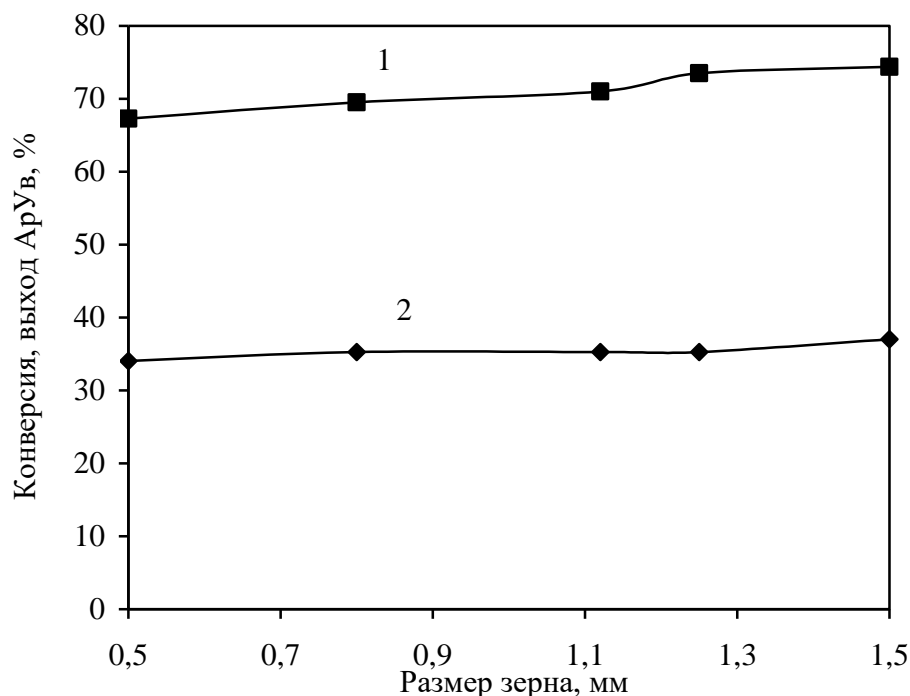


Рисунок 4.11– Зависимость конверсии пропана (1) и выхода ароматических углеводородов (2) от размера зерна катализатора (время контакта 2,88 сек)

В таблице 4.13 представлены результаты кинетических исследований, полученные в процессе ароматизации пропана на галлоалюмосиликате при различном времени контакта и температуре реакции 550 °С. Видно, что с ростом времени контакта увеличивается степень превращения пропана и селективность образования ароматических углеводородов. В составе газообразных продуктов наблюдается уменьшение количества алканов, увеличение количества водорода, а концентрация алкенов проходит через максимум (рисунок 4.12а). Присутствие метана и этана в продуктах ароматизации пропана позволяет предположить, что процесс активации исходного алкана протекает на активных центрах галлоалюмосиликата 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 небольшого количества алкенов  $C_4-C_6$ . Существенное повышение концентрации водорода в газовой фазе с ростом времени контакта подтверждает высокую скорость протекания реакции дегидрирования пропана и дегидроциклизации образующихся олефинов на галлоалюмосиликатном

катализаторе. Это хорошо согласуется с общепринятой схемой ароматизации насыщенных углеводородов, согласно которой первичными реакциями являются дегидрирование и крекинг парафинов, а образующиеся олефины участвуют во вторичных превращениях, приводящим к образованию ароматических углеводородов [470].

Таблица 4.13 – Состав продуктов превращения пропана на галлоалюмосиликате при различном времени контакта ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Выход продуктов (% мас.)	Время контакта (с)								
	0,60	0,72	1,20	1,44	2,40	2,88	3,60	4,80	7,20
Газообразные продукты									
Водород	1,8	2,3	2,7	2,8	2,9	3,0	3,4	3,8	5,0
Метан	5,6	7,1	9,1	10,4	13,6	16,8	20,7	21,2	23,6
Этан	2,6	3,4	4,3	5,0	6,7	7,9	9,6	10,6	11,6
Алканы $C_3-C_4$	71,1	64,5	53,4	48,9	38,2	28,6	16,1	12,9	6,5
Алкены $C_2-C_4$	6,8	7,7	9,4	9,0	7,3	6,2	5,5	5,3	3,1
Жидкие продукты									
Бензол	4,0	4,9	6,7	7,8	10,5	12,9	16,9	18,0	19,7
Толуол	5,0	6,3	8,3	9,5	11,8	13,6	14,9	15,0	14,9
Алкилбензолы	2,0	2,5	4,1	4,4	5,2	5,9	5,2	4,7	3,9
Нафталин	0,3	0,4	0,6	0,9	1,3	1,9	3,4	3,7	6,3
Алкилнафталины	0,8	0,9	1,4	1,3	2,4	3,2	4,3	4,8	5,4
Конверсия пропана	34	40	48	52	63	76	84	88	94
Селективность по АрУв	35,6	37,5	43,8	45,8	49,3	49,5	52,9	53,6	53,5

Целевым продуктом превращения пропана на галлоалюмосиликате являются ароматические углеводороды. Проведенные исследования показали, что концентрация моноароматических углеводородов (бензола и толуола) в интервале времени контакта от 0,60 до 3,60 с увеличивается в 3-4 раза, а при последующем росте времени контакта их выход практически не изменяется (рисунок 4.12б, в). Содержание алкилбензолов проходит через максимум, свидетельствующий о том, что они подвергаются в ходе реакции различным превращениям (таблица 4.12). С увеличением времени контакта концентрация нафталинов во всем исследуемом интервале монотонно возрастает (рисунок 4.12г). Следовательно, нафталин и его гомологи не являются первичными продуктами реакции, а образуются из моноциклических ароматических углеводородов в результате протекания побочных реакций конденсации,

которые более интенсивно идут при малых объемных скоростях или больших временах контакта.

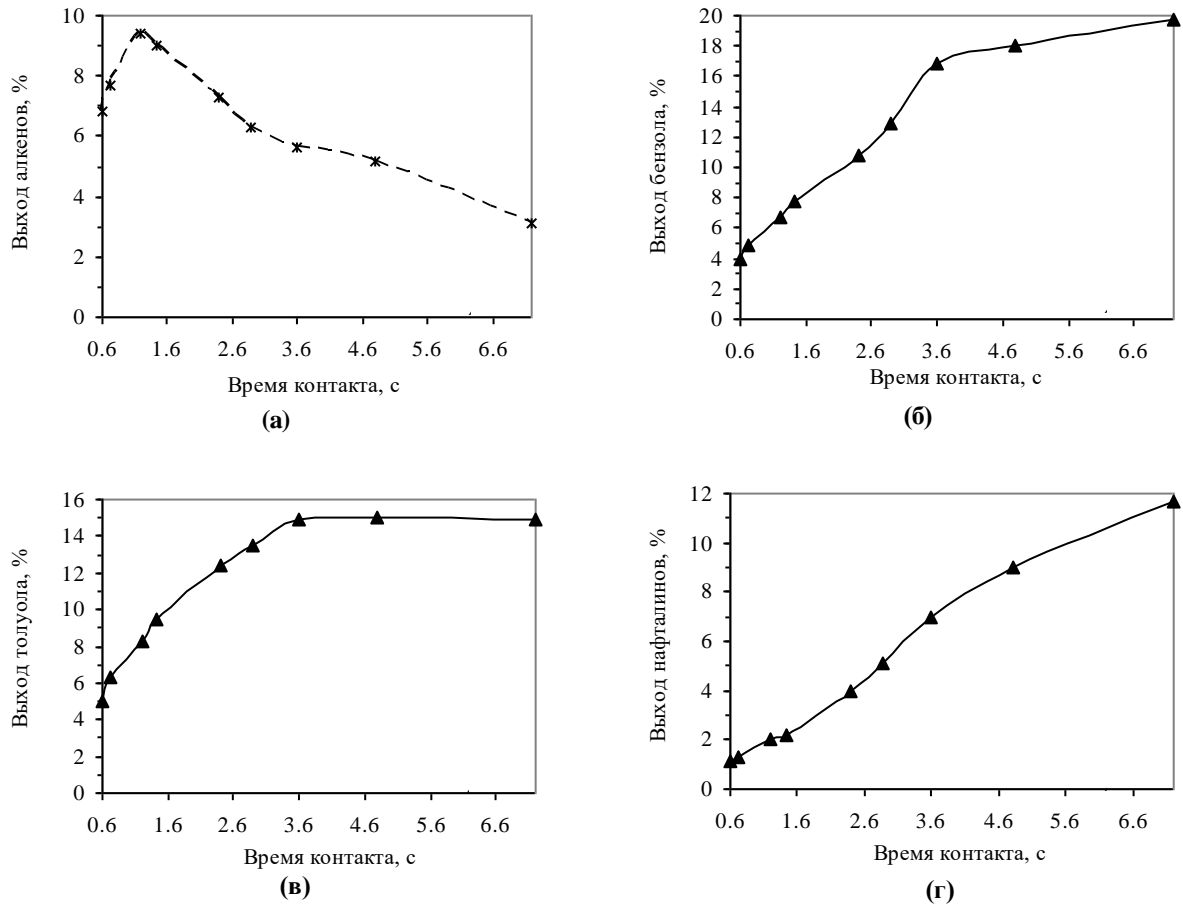
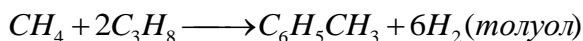
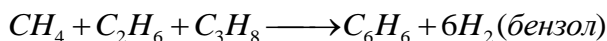
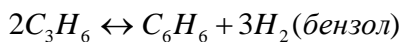
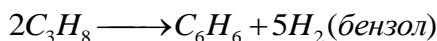
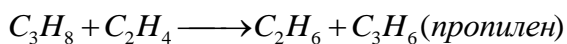
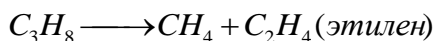
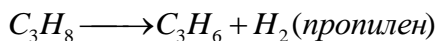
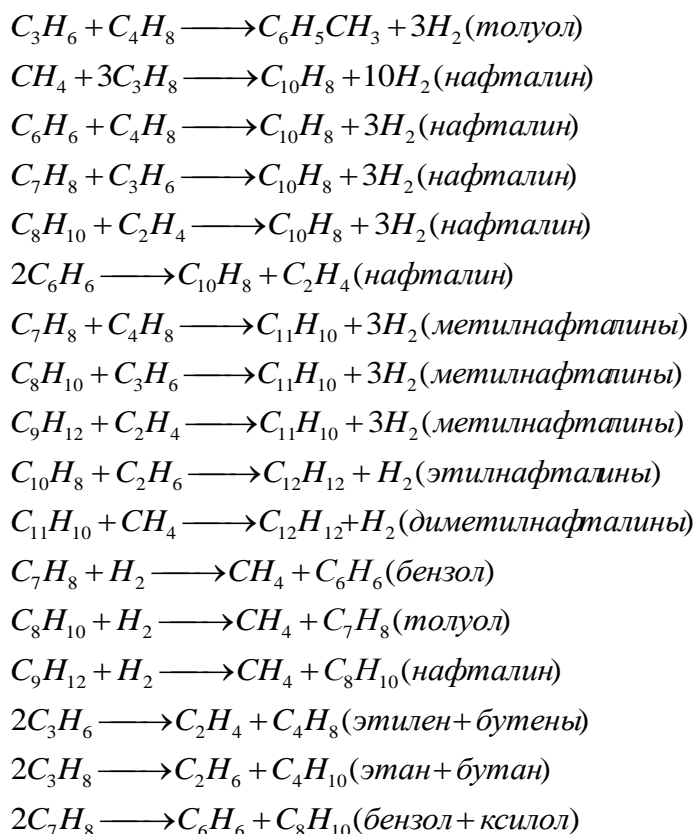


Рисунок 4.12 – Зависимость выхода алкенов (а), бензола (б), толуола (в) и нафталиновых углеводородов (г), образующихся при превращении пропана на галлоалюмосиликате, от времени контакта ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

На основании анализа механизма процесса ароматизации, экспериментально полученных кинетических зависимостей и имеющихся литературных сведений, можно сформировать различные маршруты протекания химических реакций:





Исходя из экспериментальных кинетических данных, можно предположить, что наиболее вероятным маршрутом превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе является следующий: пропан  $\rightarrow$  олефины  $C_2$ – $C_3 \rightarrow$  олефины  $C_6$ – $C_{12} \rightarrow$  арены. Помимо основного направления процесс ароматизации пропана характеризуется протеканием ряда последовательных и параллельных реакций, приводящих к образованию относительно большого количества побочных продуктов – газов и кокса.

Как видно из совокупности приведенных реакций и предполагаемой общей схемы превращения пропана, 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 аллильных структур с одновременным отщеплением молекулы водорода. Такой путь формирования ароматических структур не требует обязательного одновременного образования алканов, поэтому в случае модифицированных цеолитов выход ароматических углеводородов не ограничен стехиометрическим соотношением (одна молекула ароматических углеводородов плюс три молекулы алкана). Очевидно, именно этим и объясняется более высокий выход продуктов ароматизации низкомолекулярных парафинов на металлсодержащих цеолитах типа ZSM-5 по сравнению с немодифицированными образцами.

## 4.2 Закономерности ароматизации пропана на элементоалюмосиликатах типа ZSM-5

Методом гидротермального синтеза получены элементоалюмосиликаты, содержащие в своем составе наряду с атомами кремния, алюминия, атомы индия, цинка и циркония. Модифицирование высококремнеземного цеолита индием, цирконием и цинком проводили изоморфным замещением ионов  $\text{Si}^{4+}$  на ионы  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на металл в исходном алюмокремнегеле ( $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Me}_x\text{O}_y) = 40-80$ ) с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина и жидкого стекла в качестве источника кремния. Источниками оксидов алюминия и металлов служили растворы соответствующих их солей.

### 4.2.1 Активные центры In-алюмосиликатов и их функциональная роль в превращении пропана

Данные о составе и степени кристалличности индийалюмосиликатов (In-AC) приведены в таблице 4.14, из данных которой видно, что все образцы характеризуются высокой степенью кристалличности, которая снижается с увеличением концентрации индия в цеолите и увеличением силикатного модуля. Уменьшение содержания фазы цеолита и, как следствие, снижение его степени кристалличности с ростом количества индия в исходной реакционной смеси свидетельствует о замедлении процесса кристаллизации силикат-ионов.

Таблица 4.14 – Характеристика кристаллических индийалюмосиликатов

Катализатор	Концентрация, %		Мольное отношение		Степень кристалличности*, %
	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	
0,91 % In-AC-40	0,91	3,69	44	480	100
1,82 % In-AC-40	1,82	3,34	48	240	100
3,60 % In-AC-40	3,6	2,64	60	120	98
1,84 % In-AC-60	1,84	2,03	80	240	80
1,86 % In-AC-80	1,86	1,36	120	240	80

*Примечание.* \* Определение методом ИК-спектроскопии.

Результаты исследования кислотных свойств синтезированных In-алюмосиликатов представлены в таблице 4.15, из данных которой видно, что все образцы характеризуются наличием двух типов кислотных центров – слабокислотные и сильнокислотные центры, о чем

свидетельствует присутствие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре. Для In-алюмосиликатов с силикатным модулем 40 увеличение содержания индия в цеолите от 0,91 до 1,82 % приводит к незначительному снижению концентрации слабых и сильных кислотных центров, а также к уменьшению силы кислотных центров обоих типов, на что указывает смещение низко- и высокотемпературных максимумов в область более низких температур. При дальнейшем повышении количества индия в цеолите (3,60% In-AC) эта тенденция сохраняется. По-видимому, это связано с тем, что при достижении определенного количества индия в реакционной смеси в процессе синтеза индийалюмосиликата образуется также мелкодисперсная фаза оксида индия. При этом на поверхности цеолита формируются крупные кластеры, не проявляющие кислотные свойства и блокирующие доступ к активным центрам катализатора.

С увеличением силикатного модуля In-алюмосиликата от 40 до 60 происходит резкое снижение концентрации слабых кислотных центров, а также уменьшение силы кислотных центров обоих типов. При дальнейшем повышении мольного отношения  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{O}_3)$  цеолита до 80 наблюдается не столь существенное уменьшение силы и концентрации кислотных центров обоих типов. Таким образом, введение индия на стадии гидротермального синтеза цеолита и изменение мольного отношения  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{O}_3)$  приводит к перераспределению кислотных центров In-алюмосиликатов по силе и концентрации, что, в свою очередь, оказывает влияние на их каталитические свойства в превращении пропана.

Таблица 4.15 – Кислотные характеристики In-алюмосиликатов

Катализатор	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_{\text{I}}$	$T_{\text{II}}$	$C_{\text{I}}$	$C_{\text{II}}$	$C_{\Sigma}$
0,91 % In-AC-40	195	435	686	264	950
1,82 % In-AC-40	190	425	669	252	921
3,60 % In-AC-40	185	415	612	246	858
1,84 % In-AC-60	175	400	432	212	644
1,86 % In-AC-80	170	395	427	190	617

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2.

Исследования каталитических свойств показали, что на индийалюмосиликатных катализаторах заметное образование ароматических углеводородов из пропана наблюдается при температуре 550 °C и выше (таблица 4.16). С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. Селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,91 % In-

АС-40 при 600 °С достигает 34,3 %. Повышение содержания индия в цеолите до 1,82 % не приводит к заметным изменениям его каталитических свойств. При дальнейшем увеличении концентрации индия в катализаторе наблюдается снижение как общей его активности, так и селективности образования ароматических углеводородов, которая на образце 3,6 % In-АС-40 при 600 °С составляет 8,3 %, что в 4 раза меньше, чем на катализаторе 0,91 % In-АС-40.

Таблица 4. 16 – Показатели ароматизации пропана на индийалюмосиликатах

Катализатор	Т, °С	Х, %	Y <sub>АрУВ</sub> , %	Селективность образования продуктов, %				
				H <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Алканы C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Арены
0,91 % In-АС-40	450	19	0,8	0,9	21,3	61,9	11,9	4,2
	500	38	2,2	2,0	34,0	42,9	15,3	5,8
	550	70	15,7	2,3	36,5	24,2	14,7	22,4
	600	90	30,9	2,9	34,4	15,1	13,3	34,3
1,82 % In-АС-40	450	15	0,6	0,6	18,8	63,2	13,6	3,8
	500	34	2,2	1,3	30,7	44,6	16,9	6,5
	550	68	14,6	1,9	34,7	25,1	16,7	21,7
	600	91	29,2	2,2	35,1	15,9	14,7	32,1
3,60 % In-АС-40	450	5	0,2	1,2	20,3	41,5	31,8	5,2
	500	14	0,8	0,9	25,2	33,4	35,3	5,2
	550	33	2,2	1,8	30,8	22,8	37,8	6,8
	600	53	4,4	2,8	34,7	15,3	38,9	8,3
1,84 % In-АС-60	450	3	0,2	0,7	21,6	30,6	42,0	5,1
	500	12	1,3	3,8	24,3	22,4	38,9	10,6
	550	29	4,6	6,8	28,1	17,7	31,6	15,8
	600	81	32,6	5,3	18,2	24,5	11,5	40,5
1,86 % In-АС-80	450	2	-	0,6	23,9	22,0	50,6	2,8
	500	9	0,3	1,3	25,6	16,4	52,9	3,8
	550	22	1,8	2,3	27,1	12,3	49,9	8,4
	600	41	3,8	2,6	27,9	9,6	50,7	9,2

*Примечание.* Т – температура; Х – конверсия; Y<sub>АрУВ</sub> – выход ароматических углеводородов.

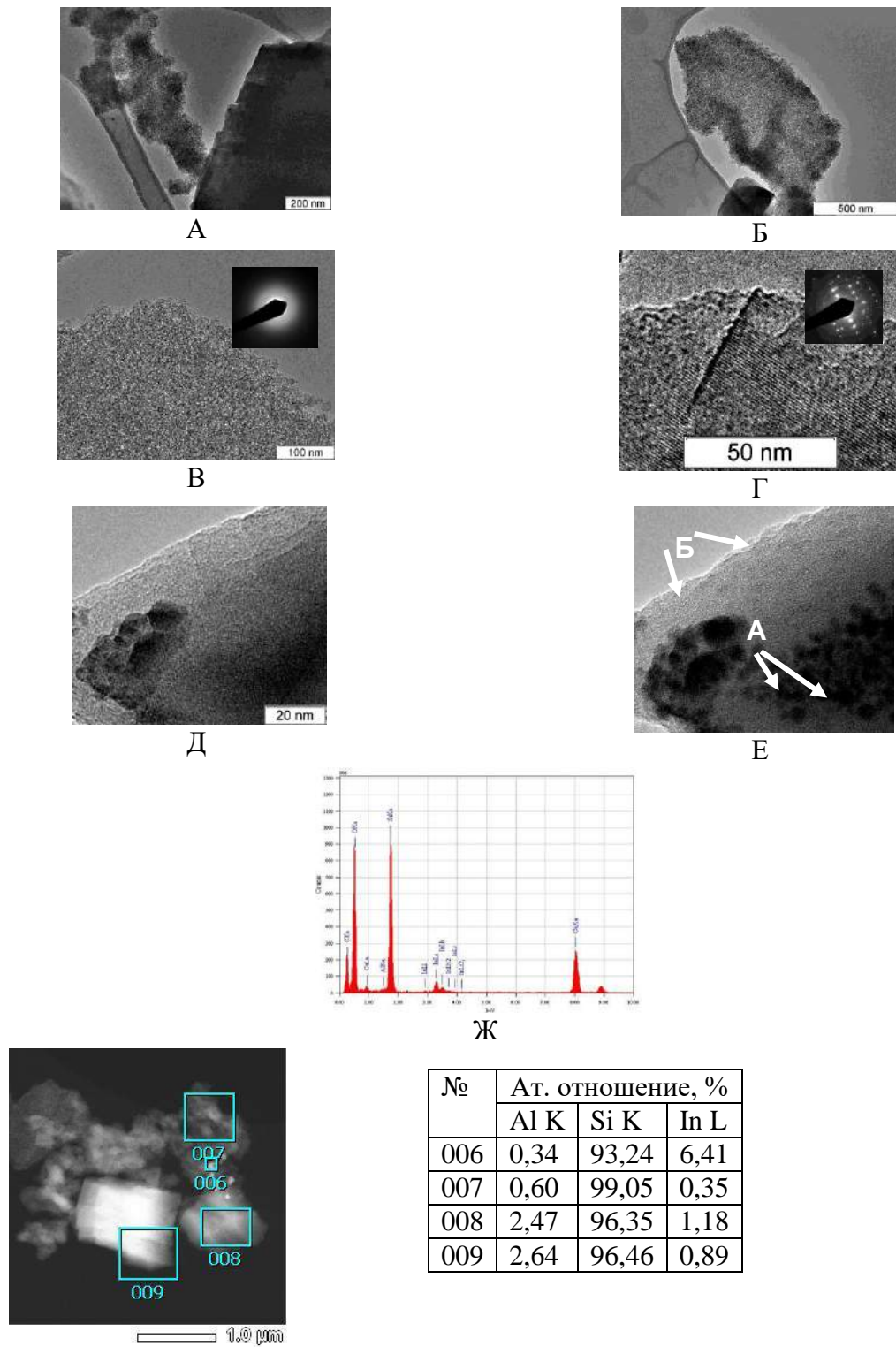
Снижение концентрации алюминия в In-алюмосиликатах с ростом мольного отношения SiO<sub>2</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от 40 до 80 приводит к падению как общей, так и ароматизирующей активностей катализаторов. Так, на образце 1,86 % In-АС-80 степень превращения пропана при

600 °С составляет всего 41 %. В продуктах реакции, образующихся на данном катализаторе, содержится значительное количество низших олефинов  $C_2-C_4$ , селективность образования которых при 600 °С составляет более 50 %.

Снимки электронной микроскопии показывают, что в образце 3,6 % In-AC-40 преобладают кристаллы цеолита с размерами 1-3 мкм (рисунок 4.13А), а также присутствуют рыхлые агрегаты микронных размеров, состоящие из аморфных наночастиц с размерами не более 10 нм (рисунок 4.13Б, В). Электронная микродифракция от них дает гало с положением максимума для межплоскостных расстояний в окрестности  $d = 0,4$  нм (врезка к рисунку 4.13В), где (по справочным данным [471]) расположено сильное ( $I = 100$  %) отражение  $SiO_2$  в форме кристобалита ( $d_{101} = 0,404$  нм). Электронная дифракция для кристаллов (врезка на рисунке 4.13Г) имеет монокристалльный вид. Однако следует отметить, что часто на поверхности цеолита обнаруживаются кластеры окисленного In с размерами до 1 нм (усиленный контраст) (рисунок 4.13Г). В некоторых случаях размеры этих частиц достигают 10 нм и более (рисунок 4.13Д). Разрушение каналов цеолита за счет нагрева «in situ» интенсивным электронным лучом приводит к выходу индия на внешнюю поверхность цеолита, при этом In агрегируется в оксидные частицы с размерами 3-7 нм («А» на рисунке 4.13Д). Другая часть катионов индия образует In-содержащие кластеры внутри цеолита, что проявляется в возникновении на фоне цеолита пятен повышенного контраста с размерами 5-10 нм (отмечены «Б» на рисунке 4.13Е).

Усредненный по большому числу частиц образца спектр EDX (рисунок 4.13Ж) показывает присутствие краев поглощения: Al K, Si K, In L (для In L показаны все сателлиты). На снимке HAADF-STEM отмечены участки для локального элементного анализа (рисунок 4.13З). Из данных представленных в таблице рисунка 4.13З следует, что сильно рассеивающие частицы (размеры 10 нм и более) относятся к оксиду In (участок «006»). В аморфных агрегатах (участок «007») содержание In и Al очень низкое (близко к пределу чувствительности EDX), т.е. состав этих агрегатов практически соответствует кремнезему  $SiO_2$ . В то же время в катионном составе ограниченных кристаллов цеолита отношение для In по данным EDX (Al K : Si K : In L) иногда достигает более 1 ат.%, а Al ~ 2.5 ат.% (участки «008» и «009» на рисунке 4.13З и данные таблицы к этому рисунку). Таким образом, из суммарного содержащегося в образце индия лишь некоторая его доля представлена частицами на поверхности цеолита, а большая часть содержится в ионном виде внутри каналов кристаллов In-AC. Кремнезем  $SiO_2$  практически не содержит индия, являясь неактивной фазой.





3

Рисунок 4.13 – Образец 3,6 In-AC-40: А – кристалл цеолита и агрегаты мелких частиц; Б – отдельный агрегат частицы мелких частиц; В – дифракционное гало с положением максимума в окрестности  $d = 0,4$  нм; Г – решетка цеолита и кластеры окисленного In (на вставке – монокристалльный вид дифракции); Д – исходное состояние In-AC; Е – частицы In на поверхности AC («А») In-содержащие кластеры на фоне цеолита с размерами 5-10 нм («Б»); Ж – спектр EDX; З – HAADF-STEM-изображение с участками для элементного анализа, справа – их элементный состав

По данным электронной микроскопии проведение реакции не приводит к изменениям морфологии и структуры частиц образца 3,6 % In-AC-40. Можно лишь заметить на некоторых участках поверхности In-AC повышенное количество частиц оксида In (рисунок 4.14А), хотя преобладающая доля индия остается в катионно-дисперсном состоянии в каналах цеолита. Также как в исходном образце, наблюдается образование In-содержащих кластеров внутри цеолита (размер ~5 нм) после деструкции цеолита электронным лучом (рисунок 4.14Б, В).

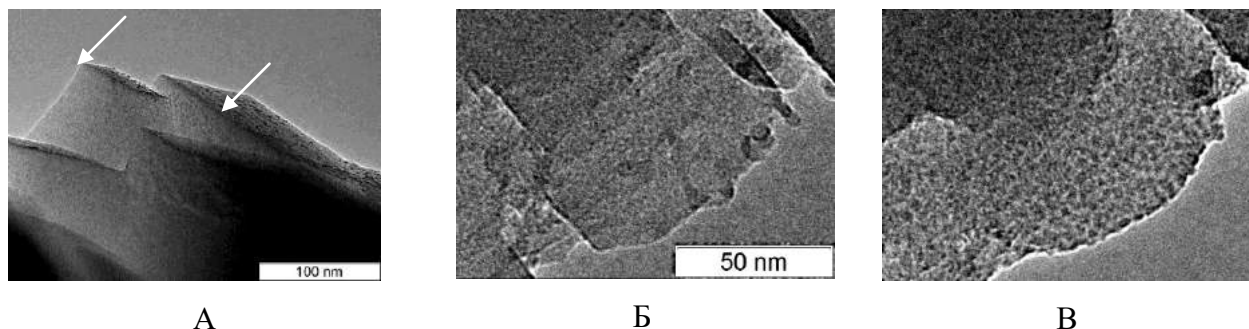


Рисунок 4.14 – Образец 3,6 In-AC после катализа: А– частицы оксида In на поверхности AC; Б и В – изображения одного и того же участка образца до и после нагрева электронным лучом, показывающие «in situ» образование In-содержащих кластеров внутри цеолита

Таким образом, проведенные исследования каталитических свойств полученных In-алюмосиликатов в процессе ароматизации пропана свидетельствуют о достаточно высокой их активности и селективности, которая обусловлена своеобразием физико-химических свойств и локализацией атомов промоторов в различных элементах цеолитной структуры. Наибольшей каталитической активностью обладает цеолит, содержащий в своем составе 0,91 % оксида индия. Конверсия пропана на данном катализаторе при 600 °С составляет 90 %, а выход ароматических углеводородов – 30,9 %. Проведенные исследования позволили оптимизировать химический состав катализатора и определить оптимальные условия проведения процесса превращения пропана в ароматические углеводороды с его участием.

#### 4.2.2 Активные центры Zr-алюмосиликатов и их функциональная роль в превращении пропана

В данном разделе представлены результаты изучения закономерностей ароматизации пропана на цирконийалюмосиликатах структурного типа цеолита ZSM-5. Содержание оксида циркония в цеолите варьировали от 0,81 до 3,64 % мас. На рисунке 4.15 приведены ИК-спектры синтезированных Zr-алюмосиликатов, свидетельствующие о присутствии характерных для высококремнеземных цеолитов полос поглощения. Все образцы имеют полосу поглощения в

области  $550\text{-}560\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$  каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую их структуру. Синтезированные цеолиты характеризуются высокой степенью кристалличности ( $> 80\%$ ).

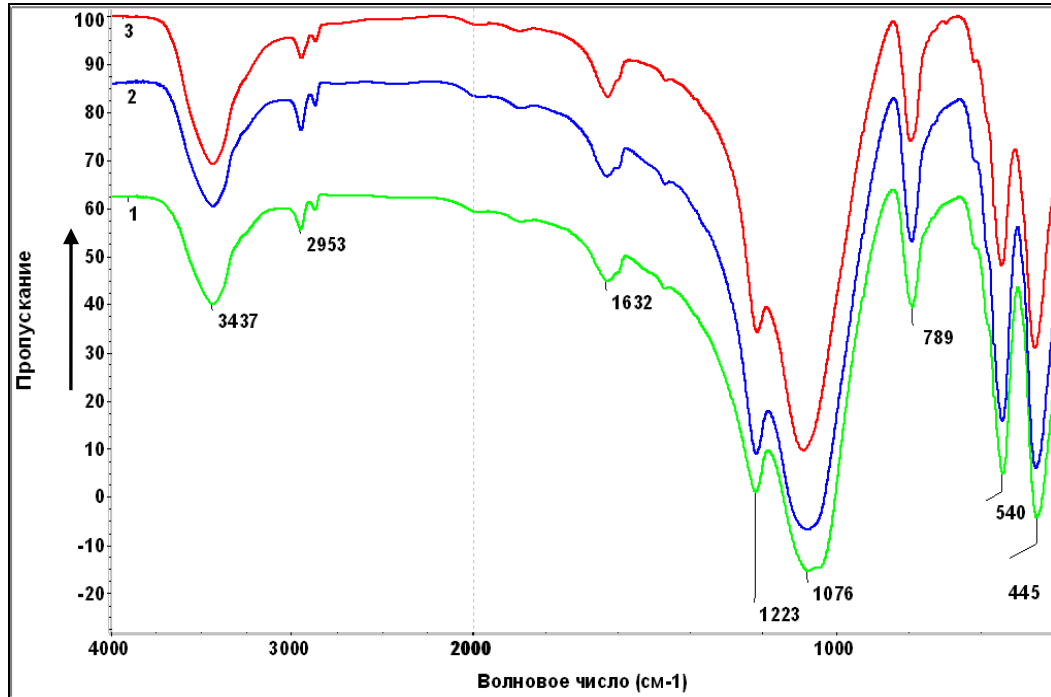


Рисунок 4.15 – ИК-спектры цирконийалюмосиликатов с различным содержанием циркония:  
1 – 0,81 %; 2 – 2,03 %; 3 – 2,43 %

На рисунке 4.16 показано влияние температуры процесса на основные показатели ароматизации пропана на образце 0,81 % Zr-AC. Превращение пропана на Zr-алюмосиликатах начинается при температуре реакции  $450\text{ °C}$ , а при  $550\text{ °C}$  и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов. С ростом температуры процесса наблюдается увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов, которые при температуре реакции  $600\text{ °C}$  достигают соответственно 94 и 37,3 %. Аналогичные зависимости показателей ароматизации пропана от температуры наблюдаются и для других Zr-содержащих цеолитов.

Данные по влиянию содержания оксида циркония в цеолите на конверсию пропана и селективность образования продуктов реакции представлены в таблице 4.17. Увеличение концентрации оксида циркония в катализаторе до 2,03 % приводит к снижению его общей и ароматизирующей активностей. При температуре реакции  $600\text{ °C}$  степень конверсии пропана и выход ароматических углеводородов на образце 2,03 % Zr-AC составляют 87 и 23,9 %, соответственно.

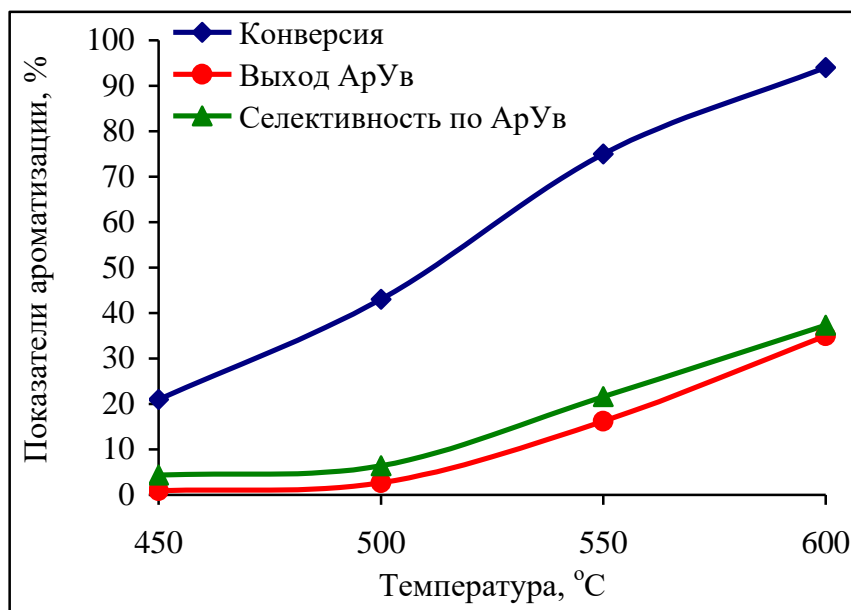


Рисунок 4.16 – Зависимость конверсии, выхода и селективности образования ароматических углеводородов от температуры процесса превращения пропана на катализаторе 0,81 % Zr-AC

Таблица 4.17 – Показатели ароматизации пропана на цирконийалюмосиликатах

Катализатор	Т, °C	X, %	Y <sub>АрУВ</sub> , %	Селективность образования продуктов, %				
				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Алканы C <sub>2</sub> –C <sub>5</sub>	Алкены C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	Арены
0,81 % Zr-AC	450	21	0,9	1,3	21,1	62,5	5,8	4,4
	500	43	2,7	1,5	35,3	43,2	13,7	6,4
	550	75	16,2	2,0	38,3	30,0	13,2	21,6
	600	94	35,0	2,5	34,5	15,1	10,7	37,3
2,03 % Zr-AC	450	16	0,8	0,5	19,8	57,1	17,4	5,2
	500	33	3,1	1,1	29,3	38,8	21,6	9,2
	550	58	4,4	1,6	38,0	26,8	25,9	7,7
	600	87	23,9	2,0	34,2	15,7	20,6	27,5
2,43 % Zr-AC	450	8	0,3	0,3	19,2	50,9	25,1	4,5
	500	21	0,7	0,9	27,3	39,6	28,9	3,2
	550	42	1,8	1,5	34,9	26,1	33,1	4,3
	600	72	5,0	2,6	40,9	18,7	30,9	7,0
3,64 % Zr-AC	450	3	0,2	0,2	21,3	30,7	41,2	6,6
	500	11	0,2	0,5	24,4	27,2	45,8	2,1
	550	28	1,3	0,9	27,7	20,4	46,4	4,6
	600	54	3,9	1,5	30,3	13,1	47,9	7,2

*Примечание.* Т – температура; X – конверсия; Y<sub>АрУВ</sub> – выход ароматических углеводородов

При повышении концентрации оксида циркония в катализаторе до 2,43 % и более наблюдается дальнейшее снижение его каталитической активности в процессе ароматизации пропана, а на образце 3,64 % Zr-AC селективность образования ароматических углеводородов при 600 °С составляет всего 7,2 % при конверсии пропана 54 %. В продуктах реакции, образующихся на данном катализаторе, содержится значительное количество низших олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, селективность образования которых при 600 °С составляет 47,9 % (таблица 4.17).

Сравнительные характеристики каталитической активности Zr-алюмосиликатов в процессе ароматизации пропана приведены на рисунке 4.17. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что наиболее эффективным катализатором данного процесса является цеолит, содержащий 0,81 % оксида циркония. Селективность образования на нем ароматических углеводородов при температуре реакции 600 °С составляет 37,3 % при конверсии пропана 94 %.

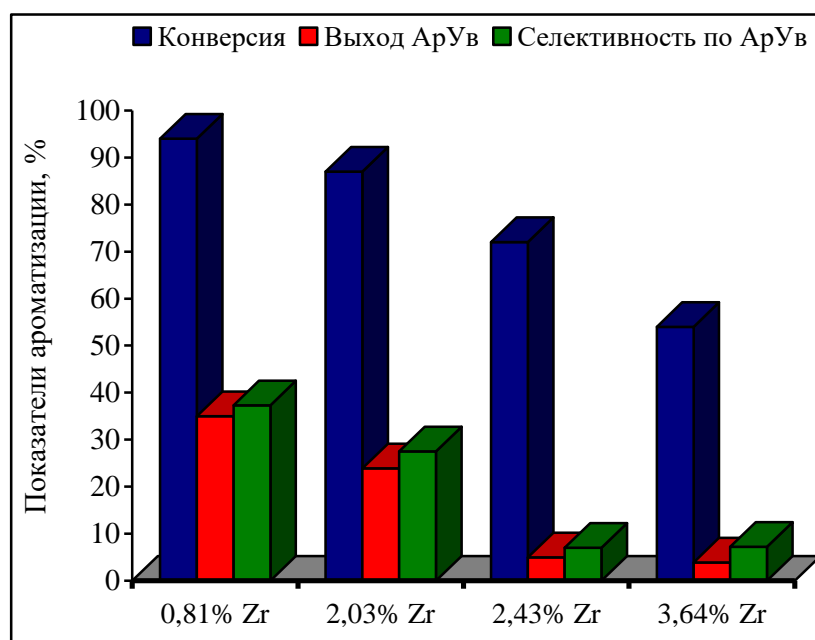


Рисунок 4.17 – Сравнительные характеристики активности Zr-AC с различным содержанием циркония в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды (T = 600 °С)

На основании данных структурно-морфологического исследования цирконийалюмосиликатов установлено, что модифицирование цеолита цирконием приводит к формированию частиц, отличающихся по морфологии и элементному составу. Для образца 2,03 % Zr-AC крупнокристаллическая фаза цеолита сопоставима по объемной доле с более разупорядоченной фазой. Кристаллы Zr-AC с размерами 1-3 мкм находятся в смеси с агрегатами губчатых частиц с размерами 50-100 нм (рисунок 4.18А, Б). Губчатые частицы имеют мезопоры с диаметрами 10-20 нм. Нагрев электронным лучом приводит к агрегированию циркония и образованию Zr-содержащих кластеров внутри Zr-AC. На изображениях губчатых

частиц в этом случае видны кластеры с размерами 2-3 нм (рисунок 4.18В). В то же время на кристаллах Zr-AC образование Zr-содержащих кластеров менее выражено (рисунок 4.18Г). Полученные данные показывают, что в Zr-AC губчатой структуры внедряется больше циркония, чем в крупнокристаллическую фазу цеолита.

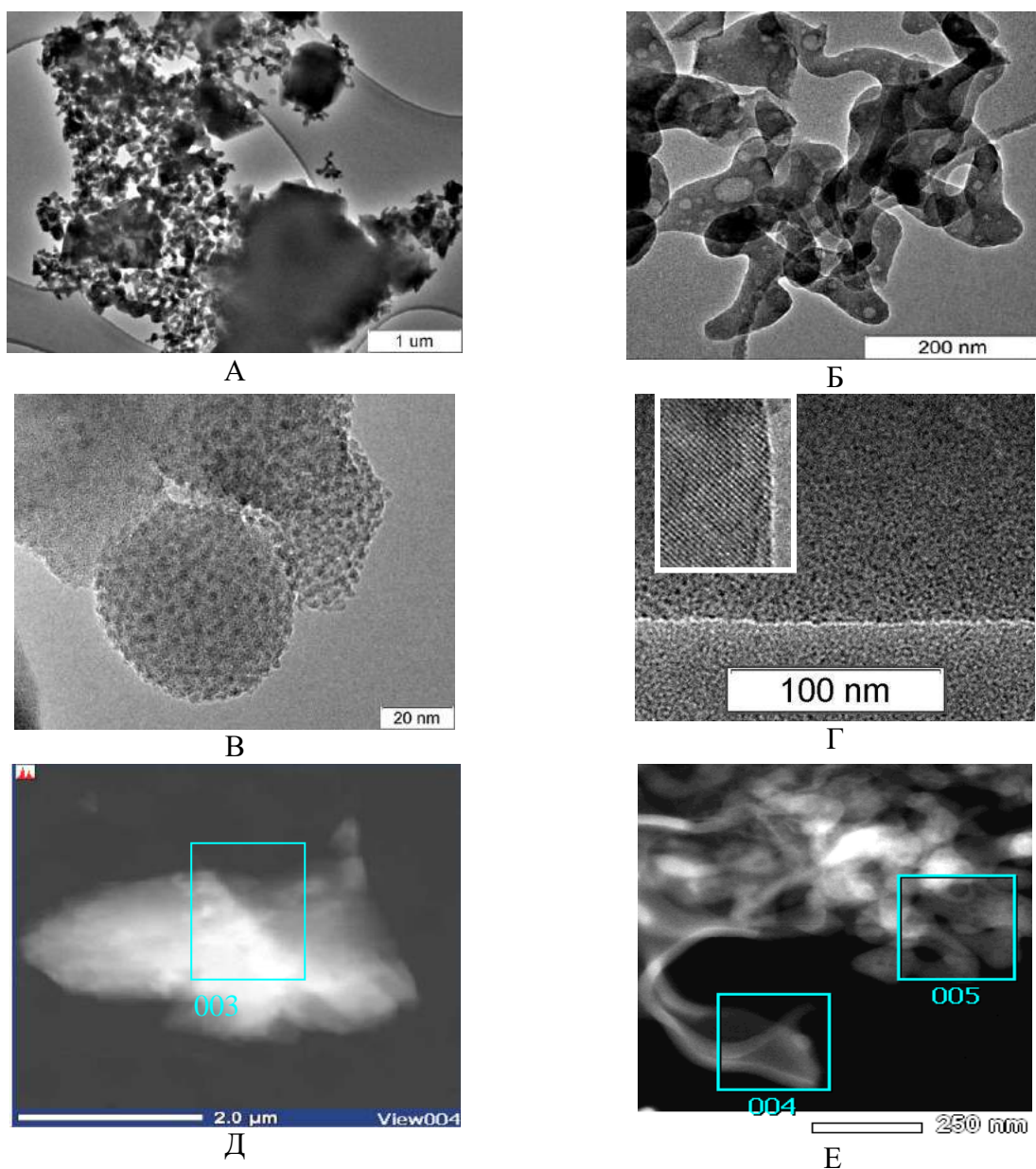


Рисунок 4.18 – Образец 2,03 % Zr-AC: А – смешанные агрегаты кристаллов и губчатых частиц Zr-AC; Б – агрегат губчатых частиц Zr-AC; В – снимок ТЕМ губчатой частицы Zr-AC после нагрева «in situ» пучком электронов; Г – снимок ТЕМ кристалла Zr-AC после нагрева пучком электронов (на вставке – канальная структура); Д и Е – HAADF-STEM-изображения с указанием участков для элементного анализа

На изображениях HAADF-STEM (рисунок 4.18Д, Е) показаны участки для локального элементного EDX-анализа частиц, а результаты анализа этих участков приведены в таблице



4.18, из которых следует, что в губчатых частицах Zr-AC содержится более чем на порядок больше циркония по сравнению с крупными кристаллами, хотя содержание Al очень близкое.

Таблица 4. 18 – Элементный анализ для частиц образца 2,03 % Zr-AC

№ участка	Ат. отношение, %		
	Al K	Si K	Zr L
003	7,57	91,56	0,86
004	8,48	78,60	12,92
005	6,81	76,99	16,19

По данным РФЭС обнаружено (рисунок 4.19), что для образца 2,03 % Zr-AC энергия связи (BE) Zr3d составляет 183,4 эВ, что в точности соответствует соединению ZrSiO<sub>4</sub>, при этом энергия связи Al2p имеет такую же величину, как для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и энергия связи O1s имеет стандартное значение 532,7 эВ [472]. Исходя из этого, можно заключить, что цирконий присутствует в состоянии Zr<sup>4+</sup> с окружением в 1-ой координационной сфере катионами Si<sup>4+</sup> и ионами O<sup>2-</sup>.

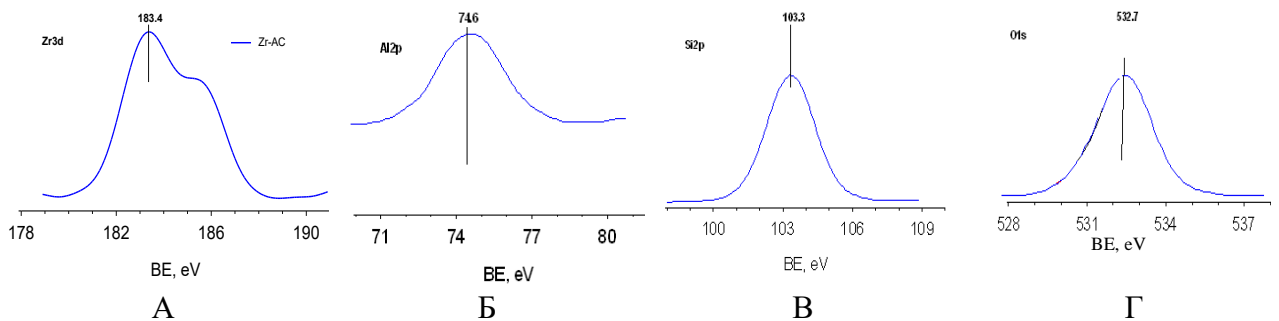


Рисунок 4.19 – РФЭС-спектры образца 2,03 % Zr-AC; А – линия Zr3d; Б – линия Al2p, В – линия Si2p, Г – линия O1s

Исследования кислотных свойств образцов показали, что они имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционных спектрах – слабокислотные и сильнокислотные центры (таблица 4.19). С ростом концентрации циркония в катализаторе наблюдается снижение количества слабых и сильных кислотных центров, а также уменьшение их силы, на что указывает смещение низко- и высокотемпературных максимумов пиков в область более низких температур. Это связано с тем, что при достижении определенного содержания циркония в реакционной смеси в процессе синтеза цирконийалюмосиликата образуется также мелкодисперсная фаза циркония (губчатые частицы), количество которой с ростом концентрации циркония увеличивается. При этом на

поверхности цеолита формируются крупные кластеры с очень низким содержанием циркония, не проявляющие кислотные свойства и блокирующие доступ к активным центрам катализатора.

Таблица 4.19 – Кислотные свойства Zr-содержащих цеолитных катализаторов

Катализатор	T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
0,81 % Zr-AC	185	440	665	339	1004
2,03 % Zr-AC	180	435	549	267	816
2,43 % Zr-AC	175	430	500	214	714
3,64 % Zr-AC	170	400	396	143	539

*Примечание.* Обозначение см. табл.3.2.

Проведение процесса ароматизации пропана практически не приводит к изменениям структуры и морфологии образца Zr-AC. Можно отметить некоторое увеличение шероховатости поверхности кристаллов AC (рисунок 4.20А), что может быть объяснено как возникновением в приповерхностном слое AC ассоциатов Zr, так и накоплением некоторого количества углерода, контрастирующего ступени и неоднородности поверхности. Полученные данные указывает на стабильность закрепленного циркония в системе Zr-AC во время реакции. Лишь нагрев интенсивным лучом «in situ» частиц образца вызывает деструкцию частиц промотированного AC, что сопровождается образованием Zr-содержащих кластеров с размерами 1-2 нм (рисунок 4.20Б, В).

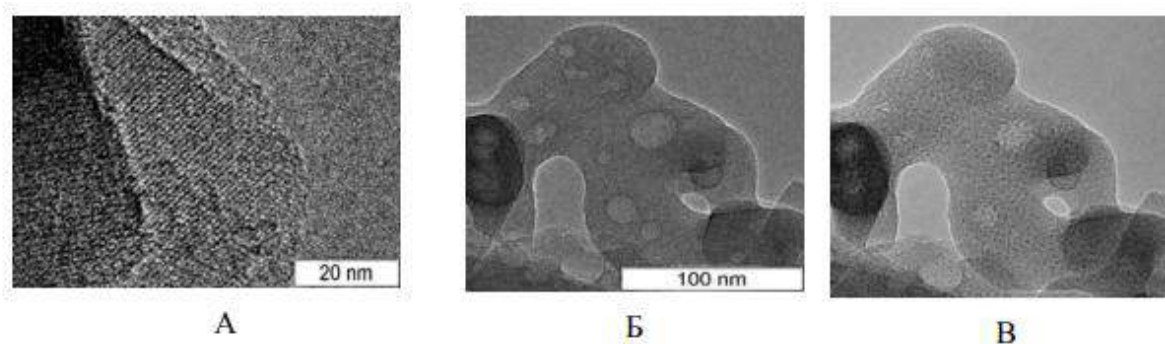


Рисунок 4.20 – Образец 2,03 % Zr-AC: А – шероховатости поверхности кристаллов AC; Б и В – снимки ТЕМ частиц AC до и после нагрева «in situ» электронным лучом

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой активности и селективности цирконийалюмосиликатов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, что связано со своеобразием их физико-химических свойств и локализацией



атомов промотора в различных элементах цеолитной структуры. На основании структурно-морфологического исследования цирконийалюмосиликатных катализаторов установлено, что модифицирование цеолита цирконием приводит к формированию частиц, отличающихся по морфологии и элементному составу. Изучение электронного состояния активных центров показало, что изоморфное замещение ионов  $\text{Si}^{4+}$  в кристаллической решетке цеолита ионами  $\text{Zr}^{4+}$ , несмотря на низкие энергии связи  $\text{Zr}3d$ , обуславливает стабильность систем Zr-AC.

#### 4.2.3 Активные центры Zn-алюмосиликатов и их функциональная роль в превращении пропана

В данном разделе приведены результаты исследования активных центров, физико-химических и каталитических свойств цинкалюмосиликатов структурного типа MFI (Zn-AC), полученных с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки и жидкого стекла в качестве источника кремния.

Данные о составе и степени кристалличности образцов Zn-AC приведены в таблице 4.20. Все образцы характеризуются высокой степенью кристалличности, которая снижается с увеличением концентрации оксида цинка в цеолите. Уменьшение содержания фазы цеолита и, как следствие, снижение его степени кристалличности с ростом количества цинка в исходной реакционной смеси свидетельствует о замедлении процесса кристаллизации силикат-ионов.

Таблица 4.20 – Характеристика кристаллических цинкалюмосиликатов

Катализатор	Концентрация, %		Мольное отношение		Степень кристалличности*, %
	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /ZnO	
0,82 % Zn-AC	0,82	3,04	53	160	100
1,89 % Zn-AC	1,89	1,70	96	69	92
2,16 % Zn-AC	2,16	1,36	120	60	86

*Примечание.* \* Определение методом ИК-спектроскопии.

Дифрактограммы синтезированных цинкалюмосиликатов представлены на рисунке 4.21. Для всех образцов дифракционные пики указывают на хорошо закристаллизованную структуру цеолита. Дифракционные пики кристаллического ZnO при  $2\theta = 31,8$  и  $36,3^\circ$  отсутствуют на всех кривых, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц цинка в образцах. Положение основного дифракционного пика структуры ZSM-5 при  $2\theta$  около  $23,1^\circ$ , соответствующее

расстоянию  $d_{501}$  [473], с ростом концентрации цинка в катализаторе немного смещается в область более низких значений, что может быть обусловлено включением цинка [474].

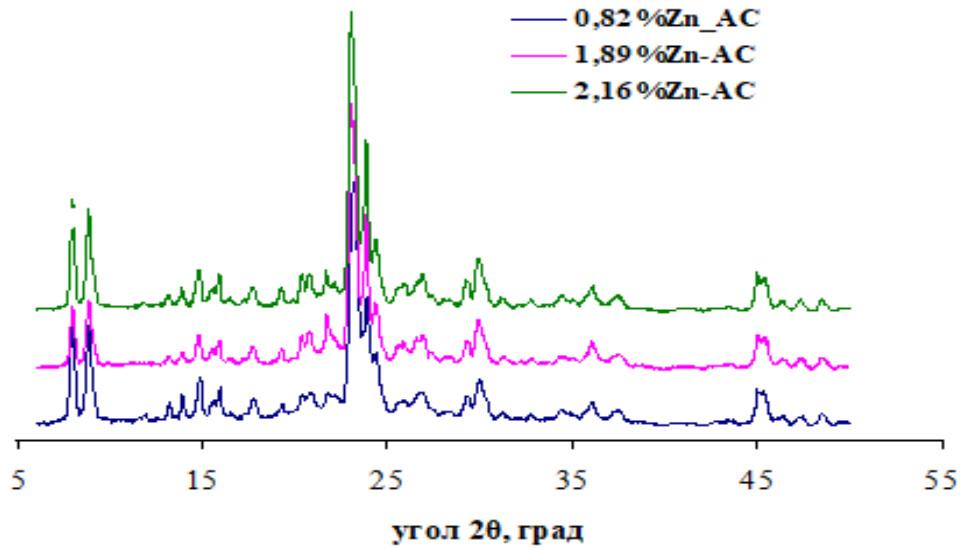


Рисунок 4.21 – Дифрактограммы синтезированных цинкалюмосиликатов

По данным ТЕМ частицы образца 0,82 % Zn-AC имеют глобулярную форму с шероховатостями поверхности и размерами около 5 мкм (рисунок 4.22А). Эта морфология типична для частиц данного образца. Для образца с бóльшим содержанием оксида цинка (1,89 % Zn-AC) обнаружены 2 вида частиц катализатора: преобладающая фракция – это кристаллы цеолита с размерами 1-3 мкм (рисунок 4.22Б), а также поликристаллические частицы в форме вытянутых эллипсоидов с размерами  $100 \times 500$  нм, по краям которых наблюдается их расщепление на тонкие фрагменты с толщиной приблизительно 20 нм, что указывает на внутреннее микроблочное строение «эллипсоидов» с упорядочением в одномерную текстуру (рисунок 4.22В, Г), т.е. структура цеолита второго вида более дефектна. Но, несмотря на обнаруженные морфологические различия в составе Zn-AC, внутри частиц каждой из форм распределение элементов однородно.

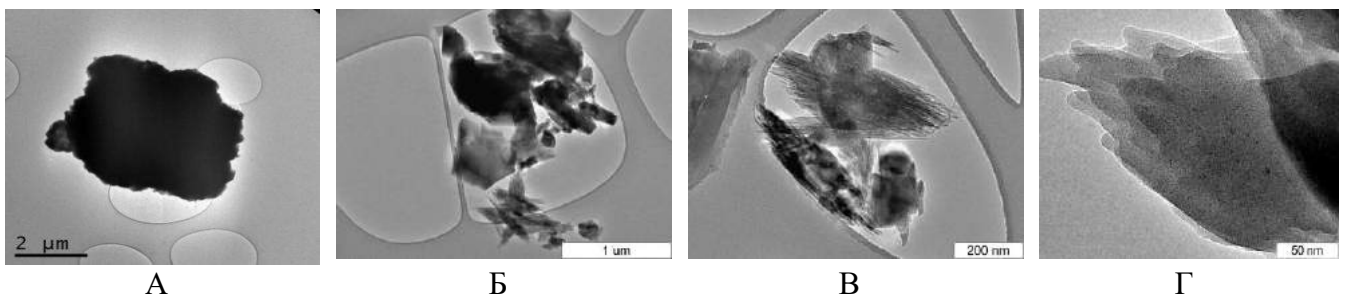


Рисунок 4.22 – Снимки ТЕМ: А – морфология цеолитового агрегата образца 0,82 % Zn-AC; Б – кристалл цеолита и агрегаты мелких частиц образца 1,89 % Zn-AC; В – агрегированные частицы цеолита в форме эллипсоидов образца 1,89 % Zn-AC; Г – расщепленный край эллипсоидной частицы образца 1,89 % Zn-AC

Снимки HAADF-STEM частиц разной морфологии с указанием участков для локального элементного анализа образцов с разной концентрацией оксида цинка показаны на рисунке 4.23А-В, а в таблице 4.21 показано относительное содержание катионов цинка и цеолита в разных участках образцов.

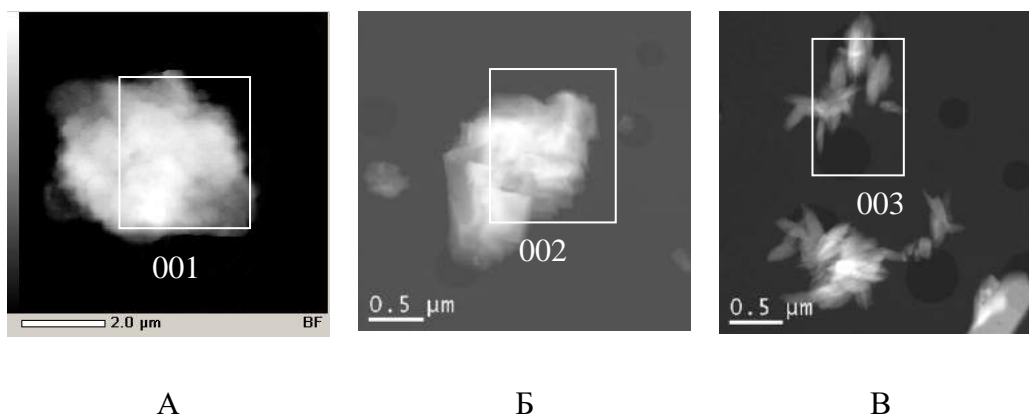


Рисунок 4.23 – HAADF-STEM-изображения с указанием участков для локального элементного анализа: А – образца 0,82 % Zn-АС; Б и В – образца 1,89 % Zn-АС

Из этих данных следует, что в образце 0,82 % Zn-АС видны лишь «следы» присутствия цинка, а для катализатора 1,89 % Zn-АС в крупных кристаллах цеолита концентрация цинка больше, чем в мелких частицах цеолита эллипсоидной формы.

Таблица 4.21 – Элементный состав выбранных участков цинкалмосиликатов

Участок	Атомное отношение, %		
	Al K	Si K	Zn K
0,82 % Zn-АС			
001	3,70	96,18	0,13
1,89 % Zn-АС			
002	2,37	94,40	3,24
003	0,79	98,21	1,00

Несмотря на обнаруженные морфологические различия в составе цинкалмосиликатов, внутри частиц каждой из форм распределение элементов однородно. Приведенные на рисунках 4.24 и 4.25 элементные карты исследуемых образцов показывают отсутствие отдельных фаз, что свидетельствует о гомогенном характере модифицирования цеолита цинком и об изоморфном замещении ионов  $\text{Si}^{4+}$  на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллической решетке цеолита.

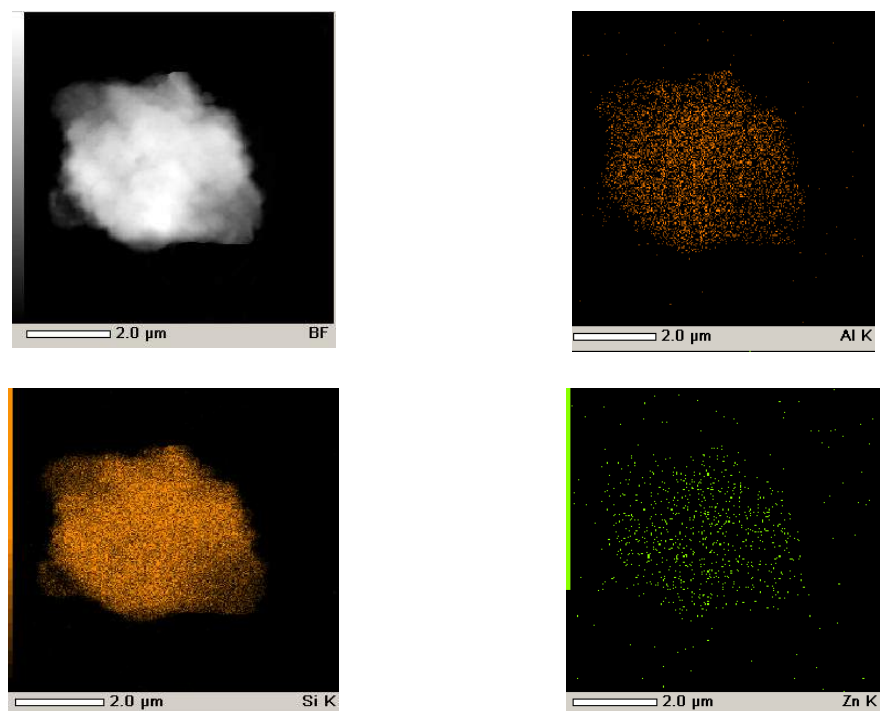


Рисунок 4.24 – Снимки элементной карты распределения алюминия, кремния и цинка в образце 0,82 % Zn-AC

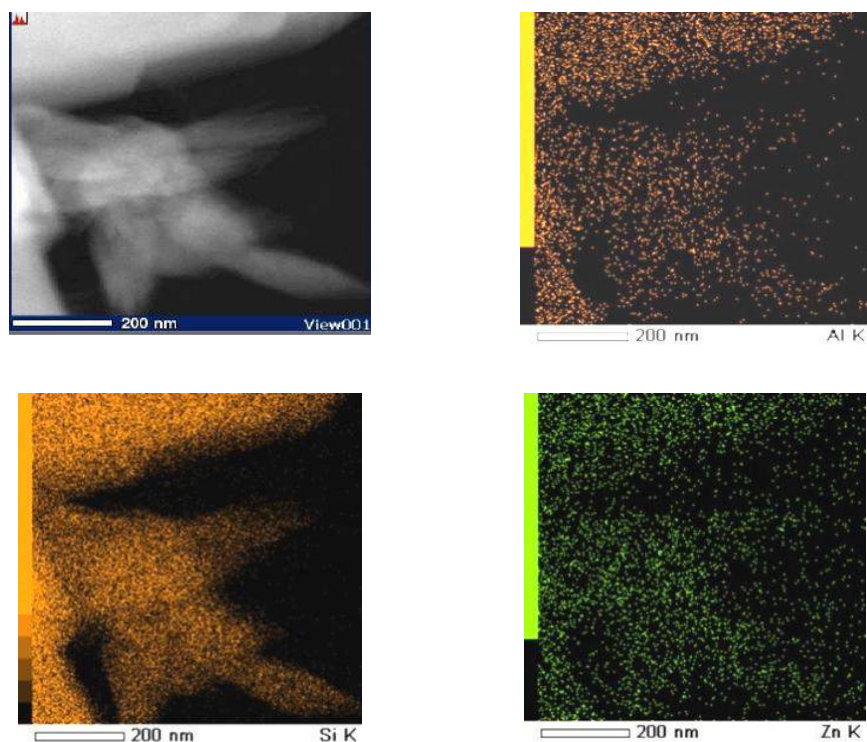


Рисунок 4.25 – Снимки элементной карты распределения алюминия, кремния и цинка в образце 1,89 % Zn-AC

Учитывая бифункциональную природу действия исследуемых катализаторов, обусловленную участием, как Zn-содержащих активных центров, так и бренстедовских

кислотных центров самого цеолита, представляло интерес изучить кислотные свойства синтезированных образцов, результаты исследования которых представлены в таблице 4.22 и на рисунке 4.26. Все исследуемые образцы имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционных кривых (рисунок 4.26). Образец 0,82 % Zn-АС обладает наибольшей концентрацией кислотных центров обоих типов, имеющих большую силу по сравнению с другими образцами. Концентрации слабых и сильных кислотных центров составляют соответственно 529 и 294 мкмоль/г. При повышении содержания оксида цинка в цинкалюмосиликате до 1,89 % происходит незначительное снижение концентрации слабых и более существенное уменьшение количества сильных кислотных центров.

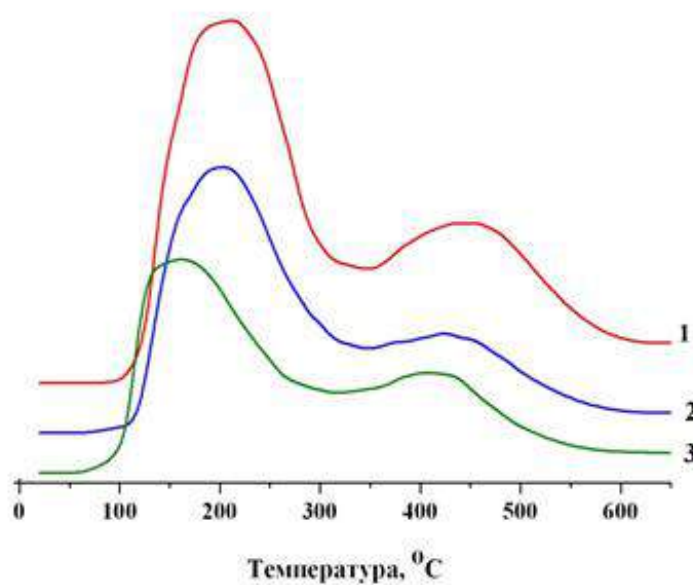


Рисунок 4.26 – ТД-спектры цинкалюмосиликатов:

1 – 0,82 % Zn-АС, 2 – 1,89 % Zn-АС, 3 – 2,16 % Zn-АС

При дальнейшем повышении концентрации ZnO в цинкалюмосиликате (2,16 % Zn-АС) происходит значительное снижение количества кислотных центров обоих типов. По-видимому, это связано с тем, что на поверхности формируются крупные кластеры оксида цинка, не проявляющие кислотные свойства и блокирующие доступ к активным центрам катализатора, а также увеличением степени его диффузии в каналы цеолита, где происходит взаимодействие с брэнстедовскими кислотными центрами. Кроме того, с ростом концентрации оксида цинка в цинкалюмосиликате наблюдается уменьшение силы кислотных центров обоих типов, о чем свидетельствует смещение низко- и высокотемпературных максимумов пиков в область более низких температур (рисунок 4.26).

Таблица 4.22 – Кислотные характеристики цинкалмосиликатов

Катализатор	T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
0,82 % Zn-AC	220	450	529	294	823
1,89 % Zn-AC	210	430	489	229	718
2,16 % Zn-AC	170	420	392	186	578
<i>Примечание.</i> Обозначение см. табл.3.2.					

Результаты исследований текстурных характеристик Zn-содержащих цеолитных катализаторов представлены в таблице 4.23. Наибольшую удельную поверхность и наибольший объем пор имеет образец 0,82 % Zn-AC, при этом он характеризуется наименьшим средним диаметром пор. С ростом содержания цинка в Zn-AC наблюдается снижение величины удельной поверхности и суммарного объема пор. Так, например, для образца 2,16 % Zn-AC величина удельной поверхности составляет 329 м<sup>2</sup>/г, тогда как для катализатора 0,82 % Zn-AC она была 393 м<sup>2</sup>/г. Полученные результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, свидетельствующие о присутствии следовых количеств цинка в образце 0,82 % Zn-AC и о существенно большем его содержании в катализаторе 1,89 % Zn-AC.

Таблица 4.23 – Текстурные характеристики цинкалмосиликатов

Катализатор	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
0,82 % Zn-AC	393	0,19	1,8
1,89 % Zn-AC	358	0,18	1,9
2,16 % Zn-AC	329	0,17	2,0

По данным РФЭС обнаружено, что для образца 1,89 % Zn-AC энергия связи (BE) Zn2p составляет 1023,0 эВ. Это значение является типичным для Zn<sup>2+</sup> в оксиде ZnO, при этом энергия связи Al2p имеет такую же величину, как для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а энергия связи O1s имеет стандартное значение 532,7 эВ (рисунок 4.27) [472]. Полученные данные свидетельствуют о том, что катионы цинка закреплены на ионах кислорода в каналах цеолита.

Таким образом, на основании данных структурно-морфологических исследований образцов установлено, что введение цинка в цеолитную структуру приводит к образованию различных по морфологии и элементному составу частиц. При этом по данным локального рентгеновского микроанализа обнаружено, что распределение элементов по объему цеолитного катализатора практически однородно, что обусловлено морфологией образующихся кристаллов.

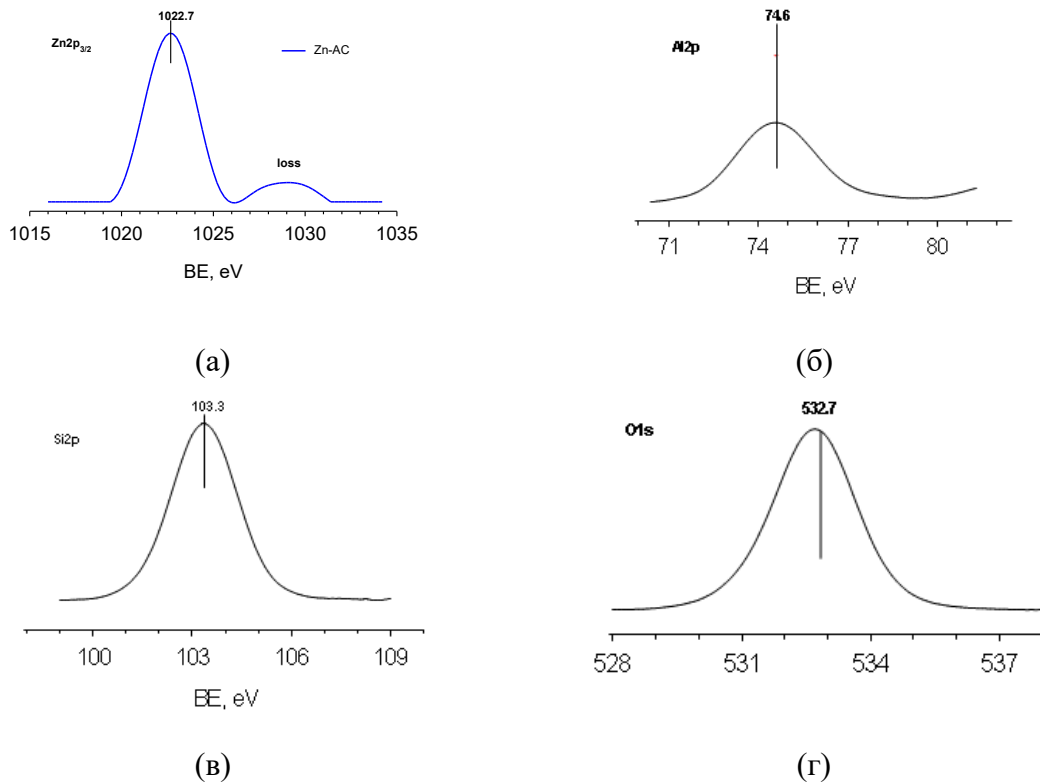


Рисунок 4.27 – РФЭС-спектры образца 1,89 % Zn-AC; а – линия Zn2p; б – линия Al2p; в – линия Si2p; г – линия O1s

Проведенные каталитические исследования показали, что на Zn-AC превращение пропана начинается при температуре реакции 450 °С, а при 550 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов, состоящих, преимущественно, из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C<sub>9+</sub>, нафталин и алкилнафталины (таблица 4.24). Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре реакции 600 °С селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,82 % Zn-AC достигает 40,2 % при полном превращении пропана. конверсия и соответственно 91 и 37,3 %. Увеличение концентрации оксида цинка в катализаторе приводит к снижению его ароматизирующей активности и повышению крекирующей. Так, на образце 2,16 % Zn-AC выход ароматических углеводородов при температуре реакции 600 °С уменьшается на 4,7 % по сравнению с их выходом на катализаторе 0,82 % Zn-AC.

Таблица 4.24 – Основные показатели ароматизации пропана на Zn-AC ( $W=250 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализатор	T, °C	X, %	$Y_{\text{АрУВ}}$ , %	$S_{\text{АрУВ}}$ , %	$S_{\text{кр}}$ , %	$S_{\text{дег}}$ , %	$S_{\text{H}_2}$ , %
0,82 % Zn-AC	450	40	2,3	5,7	66,7	9,7	1,9
	500	77	22,3	28,8	59,2	7,8	2,0
	550	97	36,5	37,5	54,9	5,2	2,3
	600	100	40,2	40,2	53,4	3,0	3,3
1,89 % Zn-AC	450	19	1,8	9,5	57,0	12,0	6,8
	500	39	6,5	16,7	62,3	10,0	7,1
	550	84	26,4	31,4	58,7	4,7	4,4
	600	99	38,8	39,1	54,8	1,9	4,2
2,16 % Zn-AC	450	13	1,2	9,6	57,3	10,9	8,1
	500	36	4,7	13,0	67,7	8,7	7,1
	550	83	19,1	23,1	67,2	4,4	5,0
	600	99	35,5	35,7	58,3	1,8	4,3

*Примечание.* X – конверсия пропана;  $Y_{\text{АрУВ}}$  – выход ароматических углеводородов;  $S_{\text{АрУВ}}$ ,  $S_{\text{кр}}$  и  $S_{\text{дег}}$  – селективность образования продуктов ароматизации, крекинга и дегидрирования;  $S_{\text{H}_2}$  – селективность образования водорода.

После обработки пропаном морфология и структура частиц Zn-AC не претерпевают изменений (рисунок 4.28А). Можно лишь отметить образование небольшого количества шероховатостей на поверхности кристаллов цеолита (1-го вида) в виде «шапочек» на контрастных центрах (рисунок 4.28Б). Можно предположить, что проведение реакции разложения пропана приводит к блокировке углеродом активных центров, расположенных в каналах и на внешней поверхности цеолита. Образование углеродных отложений будет способствовать постепенной дезактивации катализатора и необходимости проведения его окислительной регенерации.

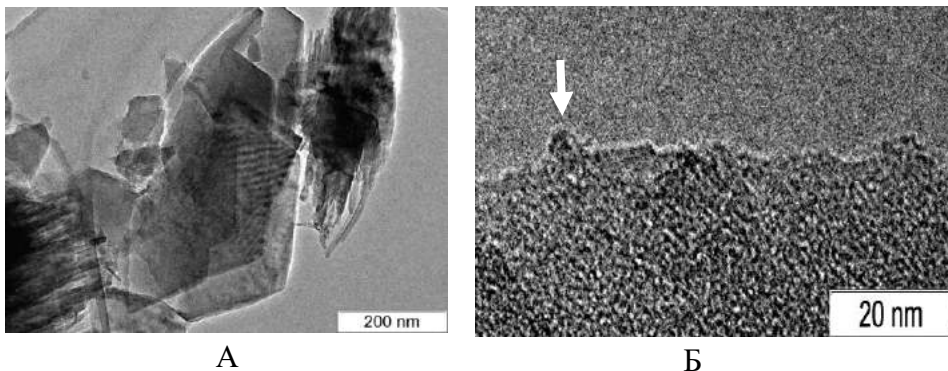


Рисунок 4.28 – Образец 1,89 % Zn-AC после катализа: А – морфология кристаллов цеолита; Б – «шапочки», экранирующие активные центры на поверхности кристаллов цеолита (одна из них отмечена стрелкой)



Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой активности и селективности Zn-алюмосиликатов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. На основании структурно-морфологического исследования Zn-алюмосиликатов показано, что модифицирование цеолита цинком приводит к появлению частиц Zn-AC с различиями по морфологии и элементному составу. При этом локальный рентгеновский микроанализ показал, что распределение цинка по объему каждой из морфологических форм цеолита практически однородно, что указывает на локализацию ионов  $Zn^{2+}$  в его объемной структуре, происходящую за счет изоморфного замещения ионов  $Si^{4+}$  в кристаллической решетке цеолита.

#### **4.2.4 Особенности ароматизации пропана на Zn-алюмосиликатах, отличающихся природой структурообразователя**

Выше было показано, что цинкалюмосиликаты, полученные с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина, проявляют высокую каталитическую активность и селективность в ароматизации пропана. Поэтому представляло интерес сравнить каталитические свойства цинкалюмосиликатов, содержащих одинаковое количество оксида цинка, но синтезированных с использованием различных структурообразователей. В данном разделе приведены результаты исследований физико-химических и каталитических свойств цинксодержащих цеолитов, полученных с использованием в качестве структурообразующих добавок различных соединений (ГМДА, БКА, бутанол).

ИК-спектры образцов цинкалюмосиликатов в диапазоне каркасных колебаний представлены на рисунке 4.29. Интенсивная полоса с центром при  $1095\text{ см}^{-1}$  с дополнительным пиком при  $1227\text{ см}^{-1}$  относится к антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров  $SiO_4$  или  $AlO_4$ . В спектре образца Zn-AC (бутанол) (рисунок 4.29в) наблюдается расщепление этой полосы с появлением дополнительной компоненты около  $1010\text{ см}^{-1}$ . Аналогичное расщепление данной полосы на две составляющие с появлением новой более низкочастотной полосы  $1006\text{--}900\text{ см}^{-1}$  наблюдался в спектрах железозамещенных силикалитов и объяснялся частичным образованием тетраэдра  $FeO_4$  за счет появления связей  $Si\text{--}O\text{--}Fe$  вместо связей  $Si\text{--}O\text{--}Si$  [475-476]. Согласно литературным данным [477], введение Zn в структуру цеолита ZSM-5 приводит к аналогичному расщеплению полосы при  $1100\text{ см}^{-1}$  с появлением дополнительной полосы нижних частот, приблизительно  $1008\text{ см}^{-1}$ . На основании этого можно предположить, что в образце Zn-AC (бутанол) наблюдается включение форм Zn в структуру цеолита. Более слабый пик при  $790\text{ см}^{-1}$  обусловлен валентными колебаниями тетраэдров  $SiO_4$

и  $\text{AlO}_4$  и имеет характер плоского изгиба T–O–T (где T = Al, Si), в то время как более сильная полоса при  $450 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям T–O–T (изгиб вне плоскости). Эти полосы поглощения всегда присутствуют в любом кремнийсодержащем материале, силикалите, цеолите ZSM-5 и кремнеземе. Сильная полоса при  $545\text{--}550 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  и обусловлена присутствием сдвоенных 4-, 5- и 6-членных колец в каркасе и определяет структуру цеолита. Полосы  $3400\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$  и  $1630\text{--}1644 \text{ см}^{-1}$  в спектрах всех образцов обусловлены валентными и деформационными колебаниями поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Степень кристалличности полученных образцов, определенная методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения при  $550$  и  $450 \text{ см}^{-1}$  [410], представлена в таблице 4.25. Цинкалюмосиликат, полученный с ГМДА, имеет 100 %-ную степень кристалличности, а в образцах, приготовленных с бикарбонатом аммония или бутанолом, присутствует некоторое количество нецеолитного кремнеземного материала.

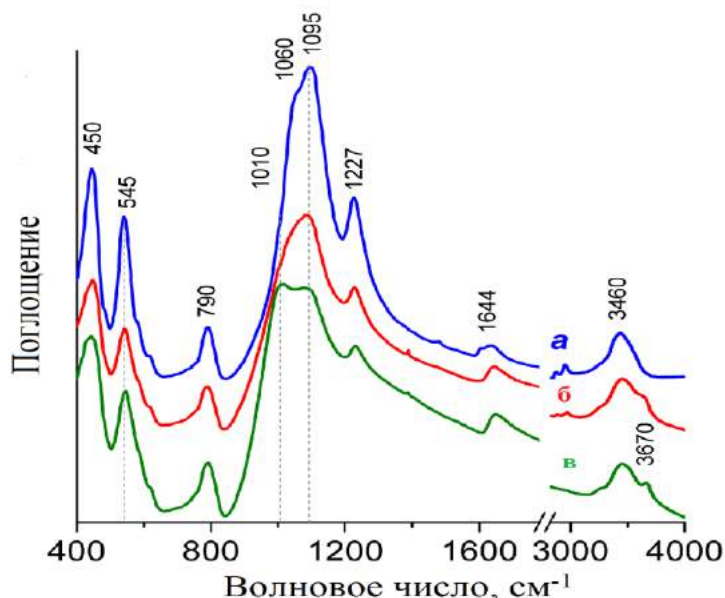


Рисунок 4.29 – ИК-спектры образцов цинкалюмосиликатов, синтезированных с:

а – ГМДА, б – БКА, в – бутанолом

На рисунке 4.30 представлены спектры ЯМР MAS  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$  для синтезированных образцов цинкалюмосиликатов. Спектры MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$  были использованы для определения каркасного соотношения Si/Al путем сравнения интенсивностей наблюдаемых сигналов от занимающих различное положение в кристаллической решетке атомов кремния. Для этого спектры MAS ЯМР  $^{29}\text{Si}$  были разложены на несколько линий [478]. Черные линии соответствуют сигналам структурной единицы  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  атомов кремния без соседних атомов алюминия,  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . Красные линии соответствуют единичным сигналам  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  атомов кремния с одним атомом алюминия во внешней координационной сфере,  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ . Зеленая

линия соответствует единичным сигналам  $Q^3(0Al)$  от структурных фрагментов  $Si(OSi)_3(O^-)$ . Согласно полученным данным соотношение Si/Al получилось равным 35, 27 и 25 для образцов Zn-AC (ГМДА), Zn-AC (БКА) и Zn-AC (бутанол) соответственно (таблица 4.25).

Таблица 4.25 – Физико-химические свойства цинкалюмосиликатов

Катализатор	Степень кристалличности <sup>1</sup> , %	Распределение алюминия	
		Отношение Si/Al <sup>2</sup>	Количество внеклеточных атомов алюминия <sup>3</sup> , %
Zn-AC (ГМДА)	100	35	4,8
Zn-AC (БКА)	88	27	7,3
Zn-AC (бутанол)	87	25	15,7

1- По данным ИК-спектроскопии  
 2- По данным ЯМР <sup>29</sup>Si MAS  
 3- По данным ЯМР <sup>27</sup>Al MAS

Из представленных спектров <sup>27</sup>Al, приведенных на рисунке 4.30, для всех образцов цинкалюмосиликатов видно присутствие интенсивного сигнала при 50–60 м.д. и слабого сигнала при 0 м.д. Наличие основного сигнала при 50–60 м.д., характеризующего 4-х координированный алюминий, свидетельствует о высокой кристалличности образцов катализаторов. Слабые сигналы при 0 и 9 м.д. обычно относят к внеклеточным октаэдрически координированным атомам алюминия Al<sub>окт</sub> [479]. Интегрирование спектров дало относительное количество обнаруженных частиц алюминия (таблица 4.25). Содержание внеклеточных частиц Al<sub>окт</sub> в образце Zn-AC (ГМДА) является минимальным. Цинкалюмосиликаты, приготовленные с использованием бикарбоната аммония и бутанола в качестве темплатов, содержат большее количество внеклеточных октаэдрически координированных атомов алюминия Al<sub>окт</sub>. Кроме того, для образца Zn-AC (бутанол), наличие сигнала при 9 м.д., вероятно, свидетельствует о присутствии двух типов частиц Al<sub>окт</sub>.

Данные термопрограммируемой десорбции аммиака для полученных цинкалюмосиликатов приведены на рисунке 4.31 и в таблице 4.26. Видно, что образцы характеризуются наличием двух десорбционных пиков: первый из которых находится в области температур 120–380 °C с максимумом при T<sub>макс.</sub> = 215–235 °C, второй – в высокотемпературной области с T<sub>макс.</sub> = 445–460 °C. Цинксодержащие цеолиты, полученные с различной структурообразующей добавкой, отличаются по кислотным свойствам и, прежде всего, по концентрации слабых кислотных центров. Использование при синтезе цинкалюмосиликата в качестве темплата ГМДА приводит к образованию цеолита с наименьшей силой и концентрацией слабых кислотных центров.

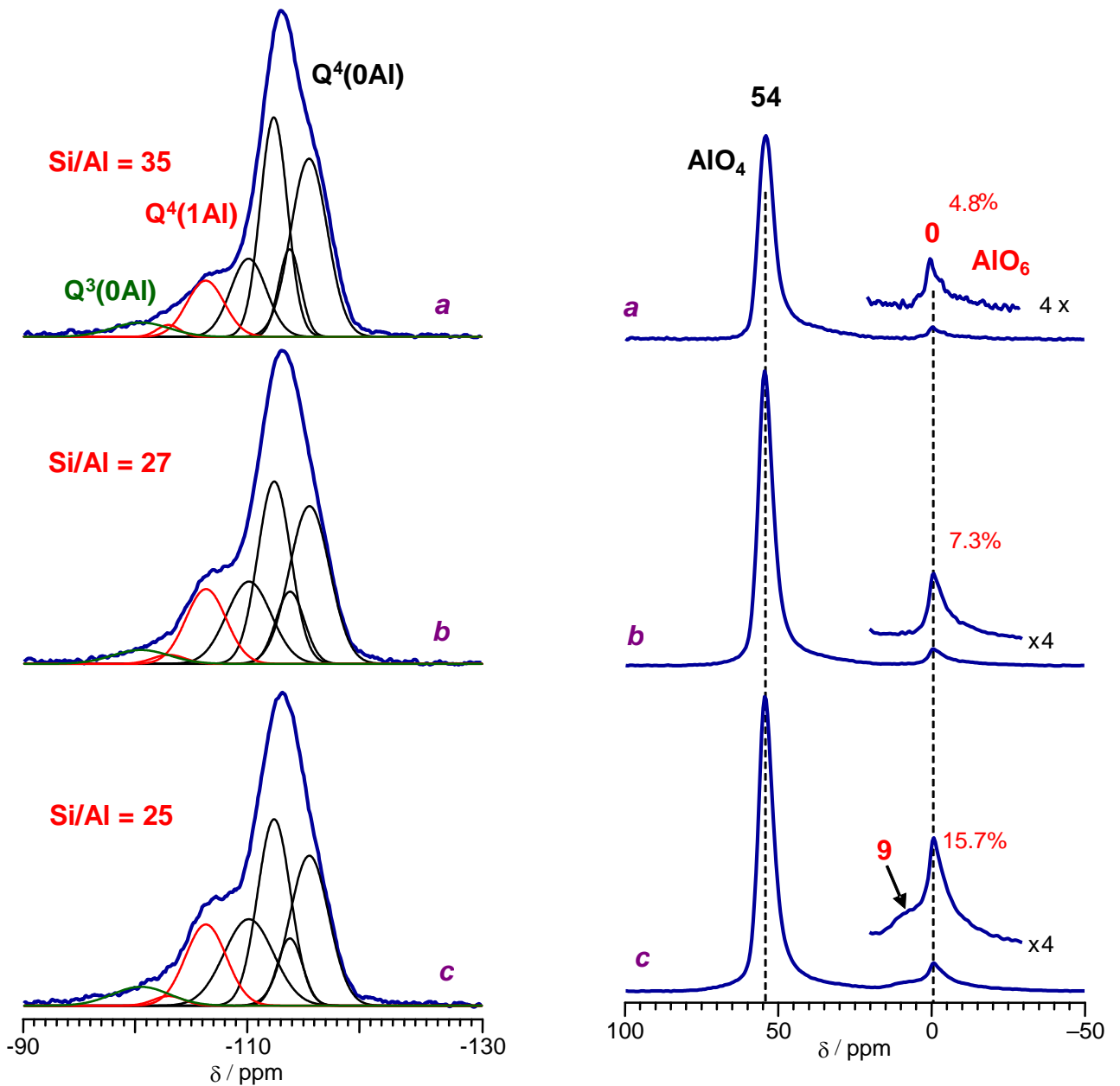


Рисунок 4.30 – Спектры ЯМР MAS  $^{29}\text{Si}$  (слева) и  $^{27}\text{Al}$  (справа) образцов Zn-AC, синтезированных с ГМДА (а), БКА (b) и бутанолом (с)

Цеолит, полученный с бутанолом, содержит наибольшее количество кислотных центров, их суммарная концентрация составляет 1401 мкмоль/г, что в  $\sim 1,5$  раза больше, чем для цеолита, синтезированного с ГМДА. Кроме того, этот цеолит обладает и наибольшей силой кислотных центров обоих типов. Цинкалюмосиликат, полученный с БКА, по своим кислотным свойствам, незначительно отличается от образца Zn-AC, синтезированного с бутанолом. Исследование текстурных свойств синтезированных цинкалюмосиликатов показало, что все образцы обладают высокоразвитой удельной поверхностью. Согласно полученным данным наибольшую удельную поверхность ( $S_{\text{уд.}} = 321 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и наибольший объем пор имеет цеолит,

синтезированный с ГМДА, при этом данный образец характеризуется и наибольшим средним диаметром пор. Катализатор Zn-AC (бутанол) обладает наименьшей удельной поверхностью и суммарным объемом пор.

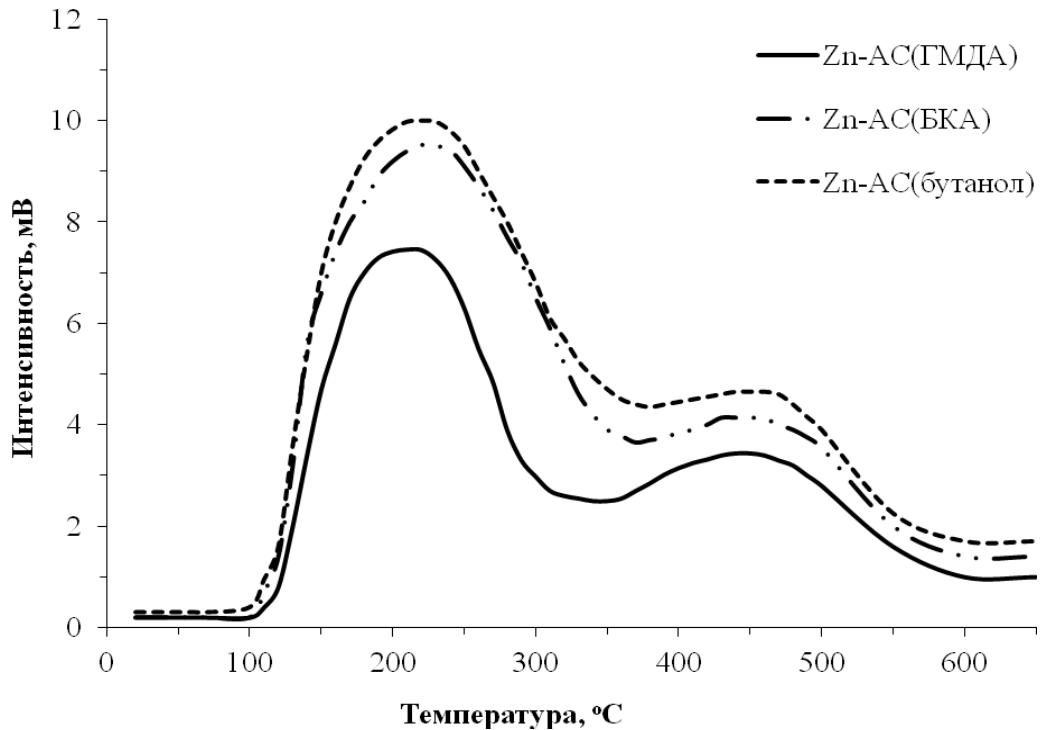


Рисунок 4.31 – Термодесорбционные спектры цинкалюмосиликатов, полученных с различными структурообразователями

Таблица 4.26 – Кислотные и текстурные свойства цинкалюмосиликатов

Катализатор (темплат)	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г			$S_{\text{уд.}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$			
Zn-AC (ГМДА)	215	445	620	294	914	321	0,20	2,43
Zn-AC (БКА)	230	450	981	360	1341	304	0,18	2,36
Zn-AC (бутанол)	235	460	1036	365	1401	254	0,15	2,32

*Примечание.* Обозначение см. табл. 3.2

По данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул в спектрах образцов Zn-AC в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются полосы поглощения нескольких типов гидроксильных групп (рисунок 4.32). Наиболее интенсивные сигналы в области  $3611\text{--}3616$  и  $3746\text{ см}^{-1}$  характерны для ИК-спектров цеолитов ZSM-5/MFI [480-483] и отнесены к мостиковым гидроксильным группам Si–O(H)–Al группам и терминальным Si–ОН группам,

соответственно. Полоса мостиковых групп Si–O(H)–Al для Zn-AC (бутанол) асимметрична и содержит два компонента при 3606 и 3616  $\text{cm}^{-1}$ .

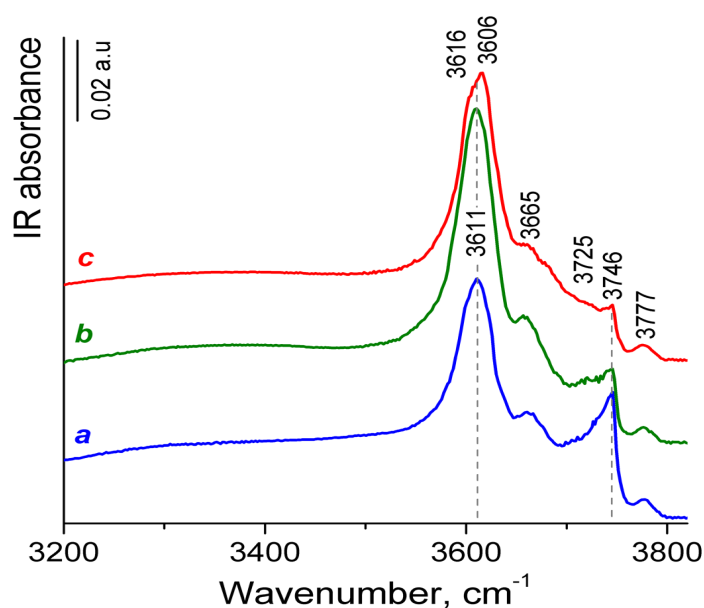


Рисунок 4.32 – ИК спектры цинкалюмосиликатов в области колебаний гидроксильных групп Zn-AC(ГМДА) (a); Zn-AC(БКА) (b); Zn-AC(бутанол) (c)

Плечи силанольных полос при 3738 и 3725-3730  $\text{cm}^{-1}$ , вероятно, связаны со слабокислотными силанольными группами, расположенными во внутренних порах, например, силикалита [484], или с дефектными силанольными группами OH, типичными для цеолитов и алюмосиликатов MCM-41, которые расположены в непосредственной близости от дефекта решетки или кислотного центра Льюиса (например, трехкоординированный атом Al, группы Si–OH... Al<sup>3+</sup>) [485, 486]. Другие менее интенсивные полосы в области 3665-3690  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к кислотным OH-группам, присоединенным к трехкоординированным атомам Al, которые частично связаны с каркасом, в то время как сигнал при 3777  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесен к слабокислотным гидроксильным группам. Мостиковые группы OH, связанные с атомом цинка, могут вносить вклад в полосу адсорбции при 3675  $\text{cm}^{-1}$  [487]. Широкая полоса при 3300-3550  $\text{cm}^{-1}$  относится к водородносвязанным OH-группам.

Изменение концентраций различных типов OH-групп в исследуемых образцах представлены в таблице 4.27. Цинкалюмосиликат, синтезированный с ГМДА, характеризуется наименьшим количеством «структурных» гидроксильных групп (кислотные мостиковые Si–O(H)–Al гидроксильные группы) и максимальным содержанием силанольных групп. Образец Zn-AC (БКА) имеет более высокую концентрацию мостиковых гидроксильных групп Si–O(H)–Al, чем Zn-AC (бутанол), но последний образец характеризуется максимальной концентрацией внекаркасных групп Al–OH.

Таблица 4.27 – Типы и концентрация ОН-групп и кислотных центров в цинкалюмосиликатах по данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Тип ОН-группы и кислотных центров	Полосы поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Катализатор		
		Zn-AC (ГМДА)	Zn-AC (БКА)	Zn-AC (бутанол)
		Концентрация кислотных центров (интегральная интенсивность ИК-полос, $\text{cm}^{-1}$ )		
Мостиковые Si–O(H)–Al	$\nu_{\text{OH}}$ 3611–3616	2,79	4,39	3,78
Внутренние терминальные Si–OH	$\nu_{\text{OH}}$ 3738–3746	0,38	0,24	0,18
Дефектные Si–OH	$\nu_{\text{OH}}$ 3725–3730	0,36	0,20	0,15
Внерешеточные Al–O(H)–Al	$\nu_{\text{OH}}$ 3665–3710	0,80	0,78	0,84
Внерешеточные терминальные Al–OH	$\nu_{\text{OH}}$ 3775–3790	0,07	0,06	0,08
Сильные БКЦ в каналах	$\nu_{\text{O-H...CO}}$ 3300–3308	8,50	10,80	9,40
Сильные ЛКЦ	$\nu_{\text{CO}}$ = 2225–2235	0,02	0,10	0,05
Слабые ЛКЦ	$\nu_{\text{CO}}$ = 2190–2210	0,02	0,06	0,04

На рисунке 4.33 показаны ИК-спектры в области валентных колебаний карбонильных групп СО, адсорбированного при температуре жидкого азота и с увеличением давления.

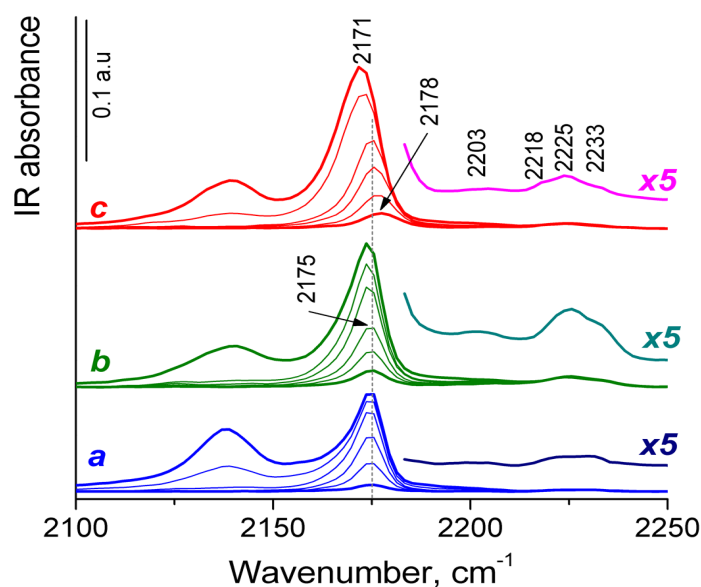


Рисунок 4.33 – ИК-спектры СО, адсорбированного при температуре жидкого азота и увеличении давления: на Zn-AC, синтезированных с ГМДА (а); БКА (b); бутанолом (с)

Адсорбция CO на образцах Zn-AC (ГМДА) и Zn-AC (БКА) приводит к появлению полос поглощения: 1 – полосы при 2233; 2225 и 2203  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к комплексам CO с координационно-ненасыщенными ионами (ЛКЦ); 2 – полоса при 2175  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая комплексу CO с сильными брэнстедовскими кислотными центрами, представляющими собой мостиковые Si–O(H)–Al группы; 3 – полоса при 2155-2157  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к комплексу CO со слабокислотными силанольными группами Si–OH; 4 – широкая полоса при 2138  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к капиллярной конденсации CO в каналах цеолита. Повышение давления CO на образце Zn-AC (ГМДА) не приводит к изменению частоты полосы комплекса CO с сильным БКЦ при 2175  $\text{см}^{-1}$ , в то время как при более высоких давлениях CO на образце Zn-AC (БКА) наблюдается сдвиг этой полосы до 2173  $\text{см}^{-1}$ .

Адсорбция CO на образце Zn-AC (бутанол) имеет некоторые отличия. Первые дозы CO приводят к появлению новой слабой полосы при 2178  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемые значения  $\nu_{\text{CO}}$  значительно снижаются при увеличении покрытия CO (до 10  $\text{см}^{-1}$ ), скорее всего, в результате латеральных взаимодействий между молекулами монооксида углерода, адсорбированными на оксиде цинка («химический» эффект, а именно, ослабление электронодонорной способности иона металла после заселения соседних участков адсорбированными молекулами) [488]. Полосы около 2178-2168  $\text{см}^{-1}$  в спектре образца Zn-AC (бутанол), очевидно, могут быть отнесены к комплексу CO как с БКЦ, так и с ZnO.

Полоса 2225-2233  $\text{см}^{-1}$  может относиться к комплексам CO с ионами  $\text{Al}^{3+}$ , являющимися специфическими структурными дефектами цеолитов (сильный ЛКЦ присутствует во внекаркасных частицах) [482, 489], а низкая интенсивная полоса при 2203  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к комплексу CO с ионами  $\text{Al}^{3+}$  кластеров оксида алюминия (слабые ЛКЦ). Последняя полоса смещается с увеличением давления CO до 2190  $\text{см}^{-1}$ . С другой стороны, полосы с волновым числом выше 2200  $\text{см}^{-1}$  могут быть характерными для Zn-обменных цеолитов [490]. Полоса более высоких частот 2233  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  (ионы  $\text{Zn}^{2+}$  на стенках основных каналов цеолитных центров) [113, 490]. Полоса 2220-2225  $\text{см}^{-1}$  может возникать в результате образования комплексов CO с небольшими кластерами ZnO [248, 491]. Интегральная интенсивность более высоких частотных диапазонов 2225-2233  $\text{см}^{-1}$  увеличивается в следующем ряду: Zn-AC (БКА) > Zn-AC (бутанол) > Zn-AC (ГМДА) (таблица 4.26). По-видимому, аналогичным образом изменяется концентрация изолированных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и небольших кластеров ZnO.

Для определения состояния частиц цинка в синтезированных образцах использовался метод УФ – видимой спектроскопии диффузного отражения. Спектры полученных цинкалюмосиликатов приведены на рисунке 4.34. Как видно из полученных результатов, в спектрах синтезированных цинкалюмосиликатов наблюдаются три основные полосы



поглощения при 210-220; 270 и 360 нм. Полоса при 360 нм соответствует ширине запрещенной зоны макрокристаллического ZnO, но по данным рентгеноструктурного анализа фаза ZnO не обнаружена. Таким образом, низкую интенсивную полосу при 360 нм, наблюдаемую на спектрах цеолитов Zn-АС (БКА) и Zn-АС (бутанол), можно отнести к небольшому количеству макрокристаллического ZnO на внешней поверхности кристаллов цеолита. Полоса при 270 нм обусловлена субнанометрическими кластерами ZnO (~1 нм) внутри цеолитных каналов, возможно, олигомерами Zn со структурой  $(Zn-O-Zn)^{2+}$ . Эта полоса максимальна в спектре цеолита Zn-АС (ГМДА) и минимальна в спектре образца Zn-АС (бутанол). Появление полос поглощения ниже 230 нм можно отнести к переходам с переносом заряда каркасных частиц цинка с решеткой  $O^{2-}$  и обычно рассматривают как отличительное доказательство включения атомов металла в каркас цеолита путем изоморфного замещения. Результаты ИК-спектров образцов позволяют с большой достоверностью подтвердить это заключение.

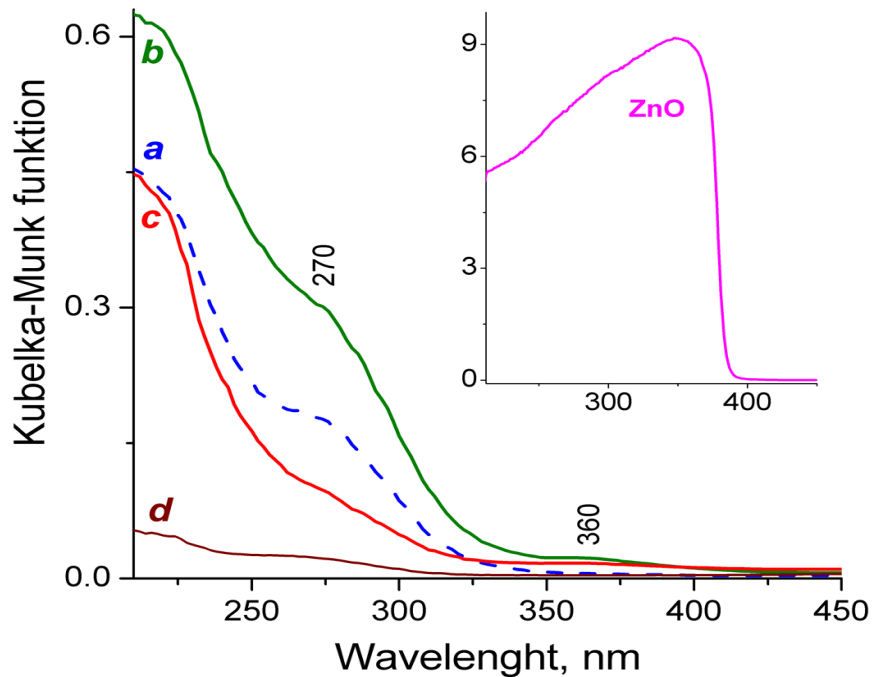


Рисунок 4.34 – УФ – видимая спектроскопия диффузного отражения образцов Zn-АС (ГМДА) (a); Zn-АС (БКА) (b); Zn-АС (бутанол) (c); Zn-АС (d) и макрокристаллического ZnO

По данным ТЕМ частица образца Zn-АС (ГМДА) имеет форму глобулы с шероховатостями поверхности и размерами около 5 мкм (рисунок 4.35А). На рисунке 4.35Б приведены соответственно снимки STEM и ТЕМ, отражающие морфологию и характер шероховатости поверхности агрегатов образца Zn-АС (БКА). Усиленные шероховатости на поверхности агрегатов этого образца носят характер периодических выступов (рисунок 4.35В). Размер агрегатов такой же, как и в первом образце – около 5 мкм. На снимке STEM с инверсией

контраста, изображенном на рисунке 4.35Г, показана характерная морфология цеолитового агрегата образца Zn-АС (бутанол), которая представляет собой пластинчатые фрагменты с гладкими участками либо с незначительными шероховатостями на их поверхности, размеры которых варьируются в широком диапазоне – от 0,5 до 3 мкм.

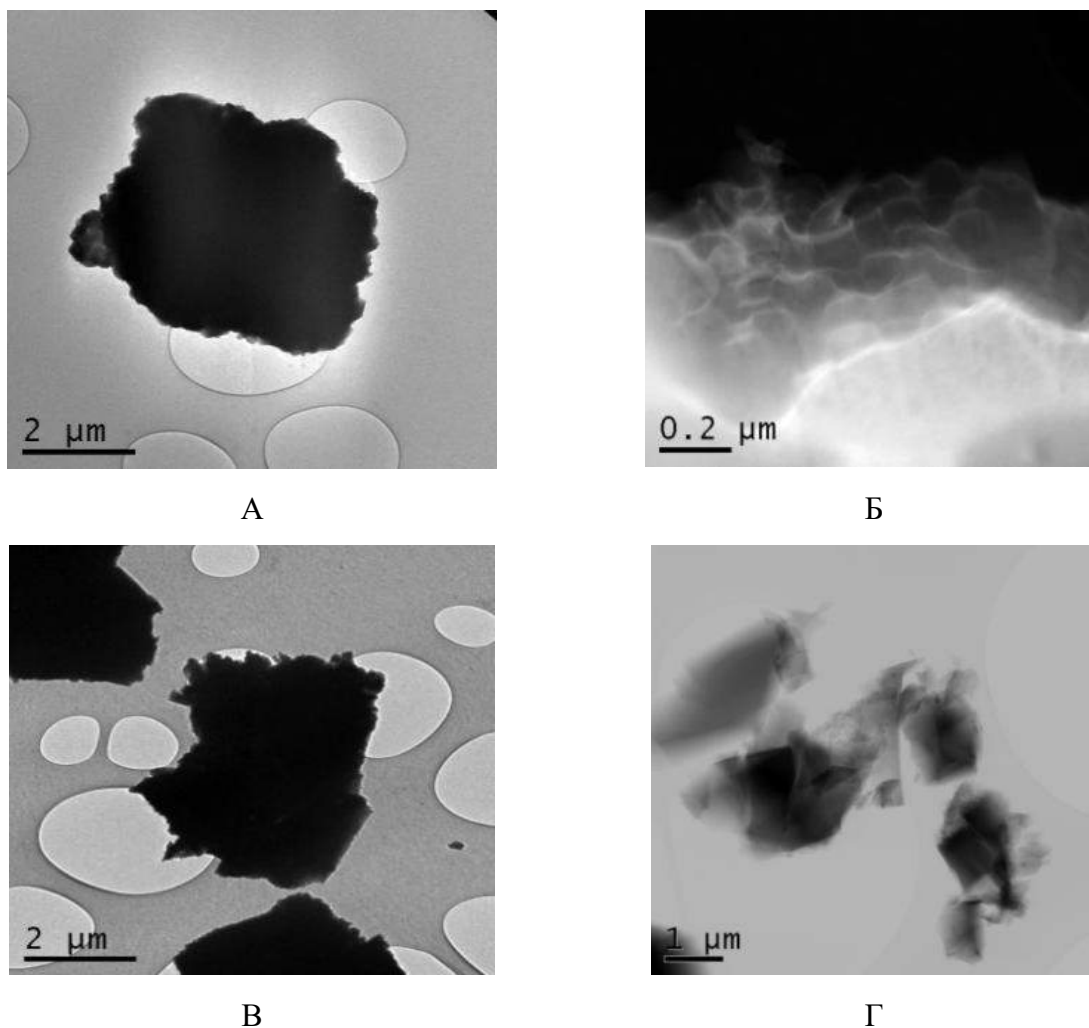


Рисунок 4.35 – Морфология цеолитных агрегатов образцов Zn-АС, отличающихся природой структурообразователя: (А) – ГМДА; (Б), (В) – БКА; (Г) – бутанол

Bright field (BF)-изображение и снимки элементной карты соотношения элементов для образца Zn-АС (ГМДА) были приведены на рисунке 4.24, на котором хорошо видно практически однородное распределение элементов по объему цеолитного катализатора, что обусловлено морфологией образующихся кристаллов. Аналогичная картина распределения элементов наблюдается на образце цинкальмосиликата Zn-АС (БКА) (рисунок 4.36). В то же время, для образца Zn-АС (бутанол) на снимке элементной карты распределения элементов прослеживается неравномерность распределения Zn как по частице, так и в пределах объема одной частицы (рисунок 4.37).

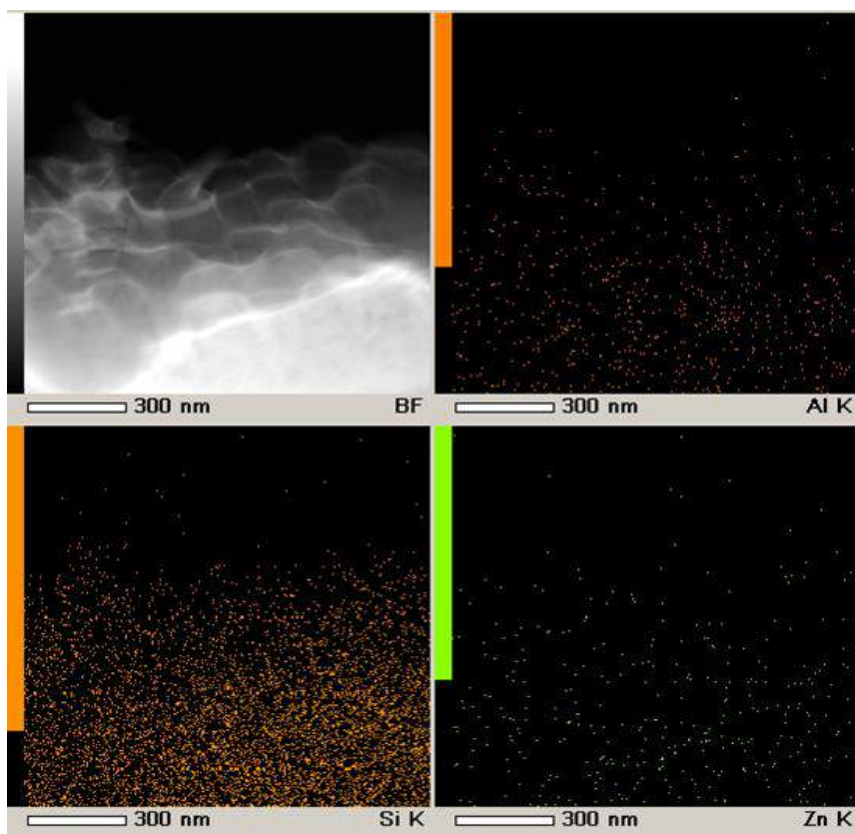


Рисунок 4.36 – Снимки элементной карты распределения алюминия, кремния и цинка в образце Zn-AC (БКА)

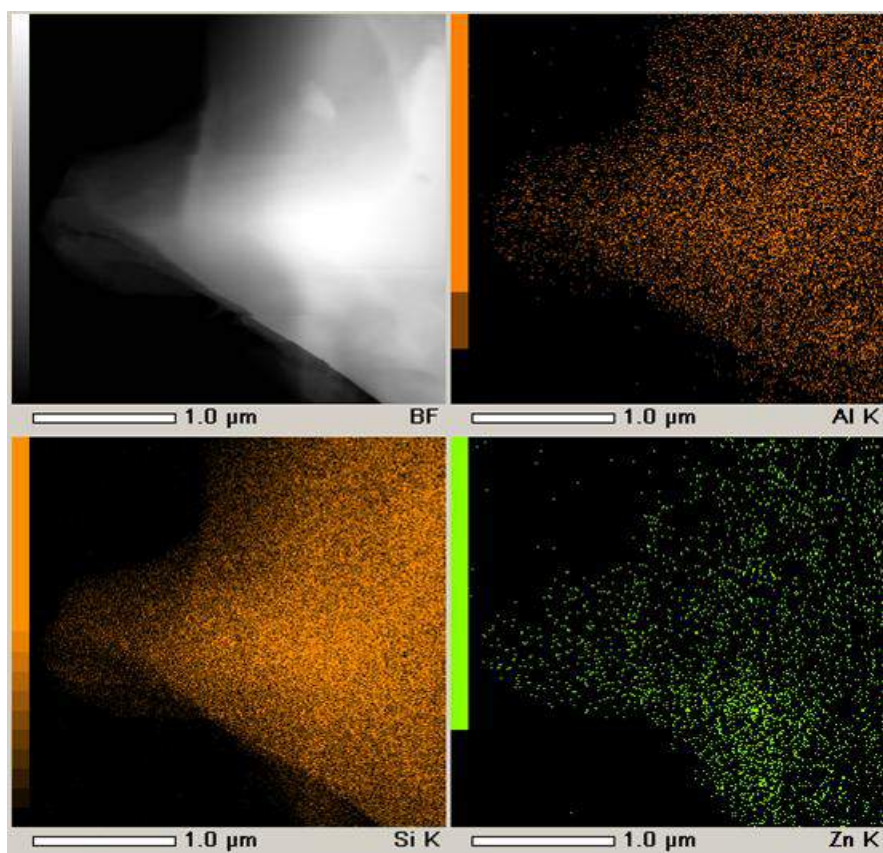


Рисунок 4.37 – Снимки элементной карты распределения алюминия, кремния и цинка в образце Zn-AC (бутанол)

Снимки HAADF-STEM частиц разной морфологии образца Zn-AC (бутанол) приведены на рисунке 4.38А, а усредненный по образцу спектр EDX – на рисунке 4.38Б. Элементный состав для частиц разной морфологии, отмеченных на рисунке 4.38А, представлен в таблице 4.27, из данных которой следует, что содержание Zn от фрагмента частицы наименьшего диаметра и толщины – «010», является максимальным. Для остальных участков («011» и «012») концентрация Zn уменьшается, и для самой крупной частицы «012» – концентрация почти на порядок ниже, чем для частицы «010». Таким образом, образец Zn-AC (бутанол) отличается бóльшей неравномерностью распределения цинка как по разным пластинчатым частицам, так и даже в пределах объема одной частицы.

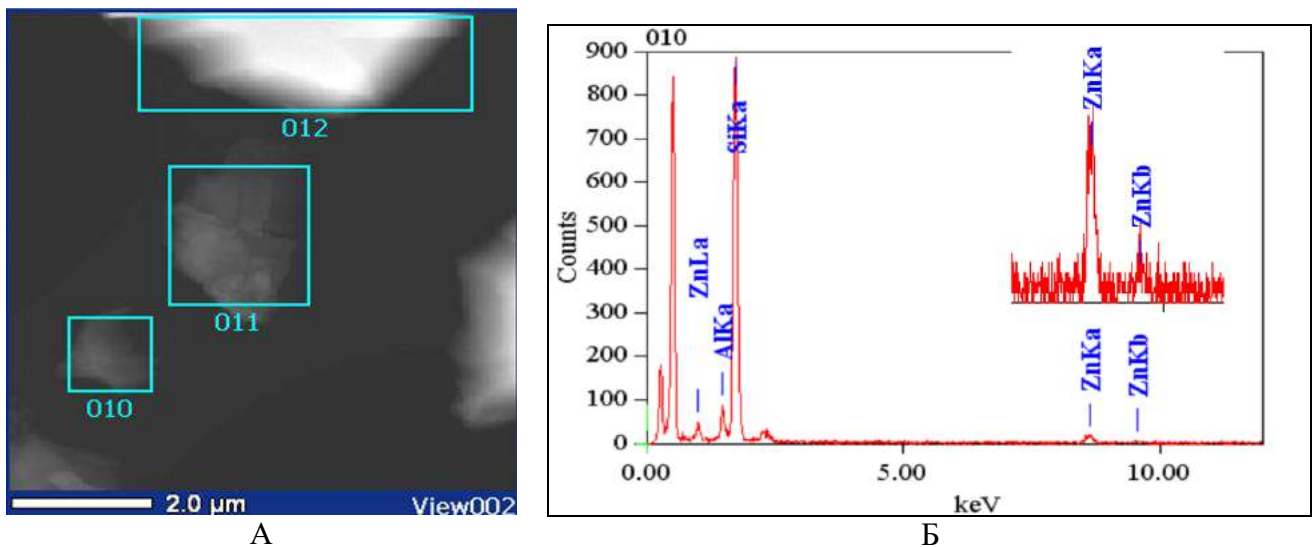


Рисунок 4.38 – Снимки HAADF-STEM частиц с указанием участков для элементного анализа (А) и спектр EDX от выделенных участков (Б) образца Zn-AC (бутанол)

Элементный состав для частиц цинкалomosиликатов, синтезированных с разной структурообразующей добавкой, полученные из спектров EDX, представлены в таблице 4.28, из данных которой следует, что в образце Zn-AC (ГМДА) для цинка наблюдаются только «следы» его присутствия. Для образца цинкалomosиликата, синтезированного с БКА, зафиксированы более интенсивные сигналы Zn, а также увеличение концентрации по сравнению с образцом Zn-AC (ГМДА), что, по-видимому, обусловлено увеличенной шероховатостью поверхности образца Zn-AC (БКА).

Таблица 4.28 – Элементный состав участков цинкалюмосиликатов

Элемент	E (keV)	Концентрация элементов (ат.%)				
		Zn-AC (ГМДА)	Zn-AC (БКА)	Zn-AC (бутанол)		
				участок 010	участок 011	участок 012
Al K	1,486	3,70	3,95	6,41	7,09	6,39
Si K	1,739	96,18	93,00	91,01	92,47	93,48
Zn K	8,630	0,13	3,04	2,58	0,44	0,22

Исследования каталитических свойств цинкалюмосиликатов, отличающихся природой структурообразователя, показали, что по общей и ароматизирующей активности катализаторы отличаются друг от друга. Как видно из приведенных в таблице 4.29 данных, на цинкалюмосиликатах заметное образование целевого продукта – смеси ароматических углеводородов, происходит при температуре реакции 500 °С и выше. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов.

Таблица 4.29 – Влияние природы структурообразующего агента, используемого при синтезе цинкалюмосиликатов, на основные показатели процесса ароматизации пропана

Катализатор	T, °C	X, %	Y <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>кр</sub> , %	S <sub>дег</sub> , %	S <sub>H<sub>2</sub></sub> , %
Zn-AC (ГМДА)	450	40	2,3	5,7	66,7	9,7	1,9
	500	77	22,3	28,8	59,2	7,8	2,0
	550	97	36,5	37,5	54,9	5,2	2,3
	600	100	40,2	40,2	53,4	3,0	3,3
Zn-AC (БКА)	450	35	3,4	9,8	69,4	5,1	5,6
	500	76	35,4	46,8	44,6	3,7	3,9
	550	94	44,4	47,2	43,7	4,4	4,6
	600	80	39,5	49,1	33,5	12,1	4,5
Zn-AC (бутанол)	450	26	1,8	7,2	60,9	7,9	3,7
	500	60	19,5	32,4	31,9	7,5	3,5
	550	75	29,9	40,0	44,7	9,9	4,0
	600	27	6,9	25,4	27,2	47,2	3,3

*Примечание.* X – конверсия пропана; Y<sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов; S<sub>АрУв</sub>, S<sub>кр</sub> и S<sub>дег</sub> – селективность образования продуктов ароматизации, крекинга и дегидрирования; S<sub>H<sub>2</sub></sub> – селективность образования водорода.

Наиболее высокую ароматизирующую активность проявляет цинкалюмосиликат, синтезированный с использованием бикарбоната аммония в качестве структурообразователя. Выход ароматических углеводородов на нем при 550 °С составляет 44,4 % при конверсии пропана 94 % (таблица 4.29). Цинкалюмосиликат, синтезированный с использованием гексаметилендиамина, незначительно отличается по общей каталитической активности от образца, приготовленного с БКА, однако, несколько уступает ему по ароматизирующей активности. Наименьшую ароматизирующую активность из исследуемых катализаторов проявляет образец, полученный с использованием бутанола. Выход ароматических углеводородов на нем при температуре реакции 550 °С составляет 29,9 %, что почти в 1,5 раза меньше, чем на образце Zn-АС (БКА).

На рисунке 4.39 представлены результаты исследования влияния температуры на активность цинкалюмосиликатов, синтезированных с различной структурообразующей добавкой, и на их селективность в отношении образования ароматических углеводородов в процессе ароматизации пропана. Полученные результаты показали, что на образце Zn-АС (ГМДА) заметное превращение пропана наблюдается при температуре реакции 450 °С (рисунок 4.39(А)). С повышением температуры процесса до 550 °С конверсия пропана быстро увеличивается, достигая 97 %, а при 600 °С пропан превращается полностью. Аналогичная зависимость конверсии пропана от температуры процесса наблюдается для катализатора Zn-АС (БКА). Однако этот образец отличается низкой продолжительностью стабильной работы. После трех часов непрерывной работы конверсия пропана начинает снижаться, и последующее повышение температуры процесса до 600 °С не приводит к восстановлению его активности. При температуре реакции 600 °С конверсия пропана на образце Zn-АС (БКА) составляет всего 80 %. Катализатор Zn-АС (бутанол) характеризуется наименьшей каталитической активностью в исследованном диапазоне температур. При повышении температуры процесса от 450 до 550 °С наблюдается постепенное увеличение конверсии пропана и при 550 °С она достигает 75 %, что на 22 % меньше, чем для образца Zn-АС (ГМДА). При дальнейшем повышении температуры процесса до 600 °С конверсия пропана резко падает, почти до уровня начальной активности при 450 °С, что указывает на быструю дезактивацию этого катализатора. Продукты, образованные на катализаторе Zn-АС (бутанол), содержат значительное количество олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, селективность образования которых при 600 °С составляет 47,2 %.

На рисунке 4.39(Б) приведена зависимость селективности образования ароматических углеводородов на цинкалюмосиликатах, синтезированных с различными структурообразующими добавками, от температуры процесса превращения пропана. Видно, что повышение селективности образования ароматических углеводородов с ростом температуры процесса до 550 °С характерно для всех исследованных катализаторов. Образец Zn-АС (ГМДА)

характеризуется монотонным увеличением селективности в отношении образования ароматических углеводородов с увеличением температуры процесса. Для образца Zn-AC (БКА) наблюдается резкое увеличение ароматизирующей активности при повышении температуры процесса от 450 до 500 °С, а при дальнейшем увеличении температуры селективность образования ароматических углеводородов увеличивается незначительно. Катализатор Zn-AC (бутанол) по ароматизирующей активности в интервале температур от 450 до 550 °С незначительно отличается от образца Zn-AC (ГМДА). Однако при дальнейшем повышении температуры процесса наблюдается заметное снижение его ароматизирующей активности.

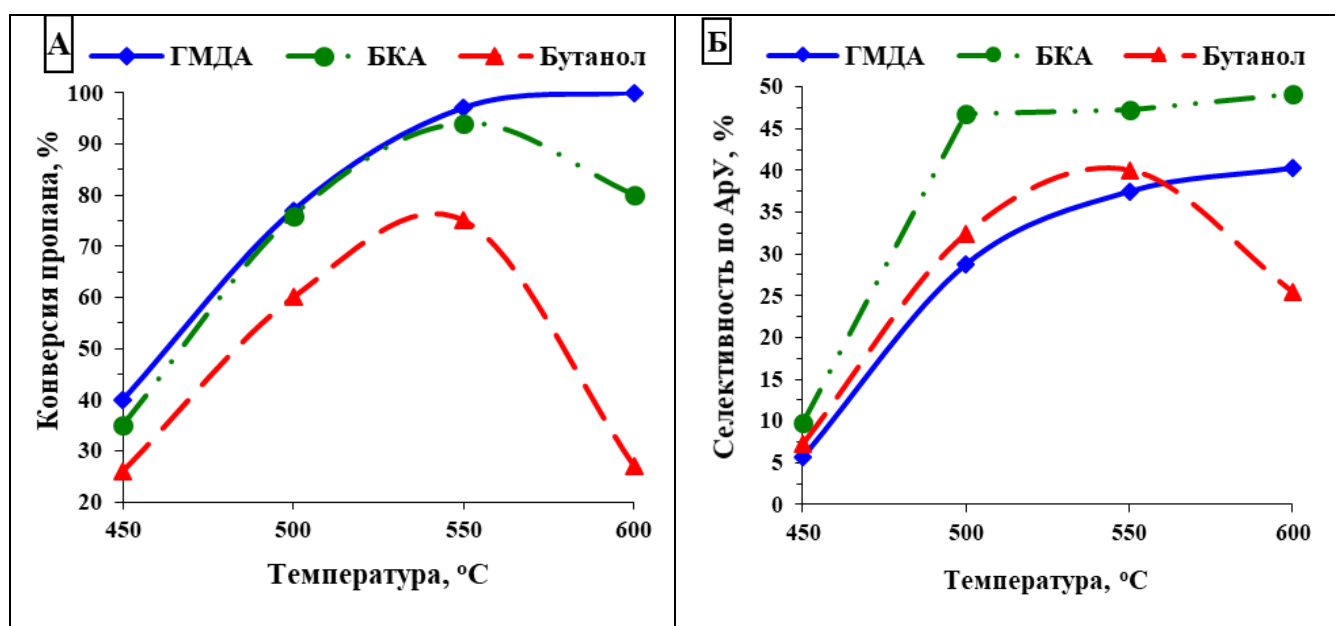


Рисунок 4.39 – Конверсия пропана (А) и селективность образования ароматических углеводородов (Б) на образцах Zn-AC, полученных с различными струрообразователями, в зависимости от температуры процесса

В таблице 4.30 приведены значения конверсии пропана и селективности образования продуктов его превращения на Zn-AC, полученных с различной структурообразующей добавкой. Видно, что наибольшей активностью в превращении пропана обладает образец Zn-AC (ГМДА) (конверсия – 97 %). Анализ состава образующихся жидких продуктов показал присутствие в них, преимущественно, бензола, толуола и ксилолов (БТК-фракция), а также в меньшем количестве содержатся алкилбензолы  $C_{9+}$  (n-пропил-, метилэтил-, триметил-, метилпропил-, диэтил-, этилпропил-, метилбутил-, ди-*i*-пропилбензол) и более высокомолекулярные соединения, включая нафталин и его производные (метил-, диметил-, метилэтилнафталин). В составе газообразных продуктов реакции преобладают метан и этан, в значительно меньшем количестве присутствуют водород и олефины  $C_2-C_4$ . На образце Zn-AC, синтезированном с ГМДА, образуется больше продуктов крекинга, чем на других образцах.



Наибольшее количество олефиновых углеводородов содержится в продуктах, образующихся на образце Zn-AC (бутанол), а наименьшее на катализаторе Zn-AC, синтезированном с БКА. Невысокое содержание в продуктах реакции олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> указывает на то, что они являются промежуточными продуктами, которые активно вступают в дальнейшие взаимодействия, приводящие к получению ароматических углеводородов. Наибольшее количество нафталиновых углеводородов образуется на цеолите, синтезированном с БКА. Вероятно, это является одной из причин быстрой потери его активности, т.к. именно нафталиновые углеводороды являются предшественниками образования коксовых отложений на цеолитных катализаторах. На цеолите, синтезированном с бутанолом, образуется больше БТК-фракции и меньше нафталиновых углеводородов. Наибольшее количество алкилбензолов C<sub>9+</sub> (1,5 %) и наименьшее количество БТК-фракции получается на цеолите, синтезированном с ГМДА.

Таблица 4.30 – Конверсия (X) пропана и селективность образования продуктов его превращения на цинкалюмосиликатах

Катализатор	X, %	Селективность образования продуктов, % мас.							
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	БТК-фракция	Алкилбензолы C <sub>9+</sub>	Нафталиновые углеводороды
Zn-AC (ГМДА)	97	2,3	37,3	17,7	5,2	–	29,8	1,5	6,2
Zn-AC (БКА)	94	4,7	28,1	18,5	3,3	0,1	34,3	0,9	10,1
Zn-AC (бутанол)	75	4,0	29,5	15,3	10,6	0,5	33,4	1,1	5,6

Таким образом, свойства цинкалюмосиликатов зависят от природы структурообразующей добавки, используемой при их синтезе, т.к. различия, проявившиеся в составе образующихся на исследуемых катализаторах продуктах, обусловлены различной скоростью протекания отдельных стадий процесса превращения пропана.

На гистограмме, представленной на рисунке 4.40, показано влияние природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цинкалюмосиликатов, на конверсию пропана и селективность образования продуктов реакции при температуре реакции 550 °С. Анализ полученных данных позволяет заключить, что все исследуемые катализаторы проявляют сравнительно высокую активность в процессе превращения пропана (конверсия составляет более 75 %). В то же время катализаторы существенно отличаются по выходу образующихся на них ароматических углеводородов. Наиболее высокую ароматизирующую



активность проявляет катализатор Zn-АС, синтезированный с использованием БКА. Селективность образования ароматических углеводородов на нем при 550 °С составляет 45,2 % при конверсии пропана 94 %. Цинкалюмосиликат, синтезированный с использованием ГМДА, незначительно отличается по общей каталитической активности от образца, приготовленного с БКА, но немного уступает ему по ароматизирующей активности. Наименьшую ароматизирующую активность из всех исследуемых катализаторов проявляет Zn-алюмосиликат, полученный с использованием бутанола. В образующихся на нем продуктах содержится большое количество олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>, превышающее в 2-3 раза их содержание в продуктах, полученных на других катализаторах (рисунок 4.41).

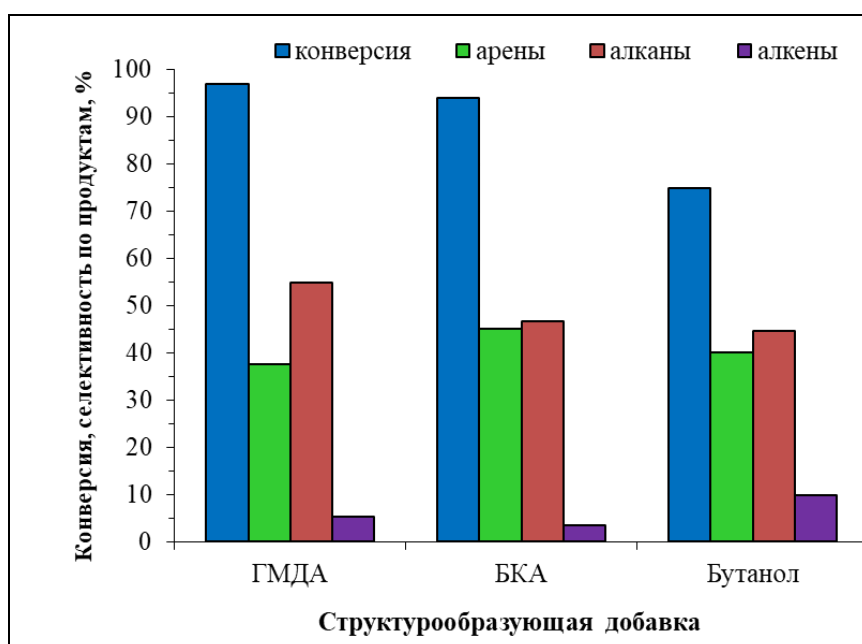


Рисунок 4.40 – Показатели процесса превращения пропана на Zn-алюмосиликатах, синтезированных с различными структурообразующими добавками (Т = 550 °С)

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование различных структурообразующих агентов при синтезе цинкалюмосиликатов приводит к изменению их физико-химических свойств, что, в конечном итоге, влияет на активность и селективность исследуемых катализаторов. Использование бикарбоната аммония и гексаметилендиамина в качестве структурообразующих агентов при синтезе цинкалюмосиликатов способствует увеличению крекирующей и ароматизирующей активностей, тогда как бутанол способствует увеличению функции дегидрирования катализатора.

Результаты исследований влияния продолжительности работы катализаторов на их каталитические свойства в процессе превращения пропана приведены на рисунке 4.41. Предварительные исследования по влиянию температуры процесса показали, что на цинкалюмосиликатах пропан превращается практически полностью при 550 °С, поэтому

продолжительность их стабильной работы в одном реакционном цикле определяли при этой температуре. Для корректного сопоставления результатов испытания катализаторов процесс проводили в течение одинаковой временной продолжительности (6 часов непрерывной работы), а анализ образующихся продуктов осуществляли через равные промежутки времени.

Из приведенных на рисунке 4.41 данных, видно, что цинкалмосиликаты, полученные с ГМДА и БКА, характеризуются практически одинаковой первоначальной активностью, но с увеличением времени работы для катализатора, синтезированного с БКА, наблюдается более резкое снижение его активности. Степень превращения пропана на цинкалмосиликате, полученном с ГМДА, за 360 мин его работы практически не снижается и составляет более 90 %, что позволяет продолжать процесс. Для образца Zn-АС (бутанол) характерно почти линейное уменьшение активности с увеличением времени его работы, а выход ароматических углеводородов за 360 мин работы падает с 26,9 до 4,4 % (рисунок 4.41Б).

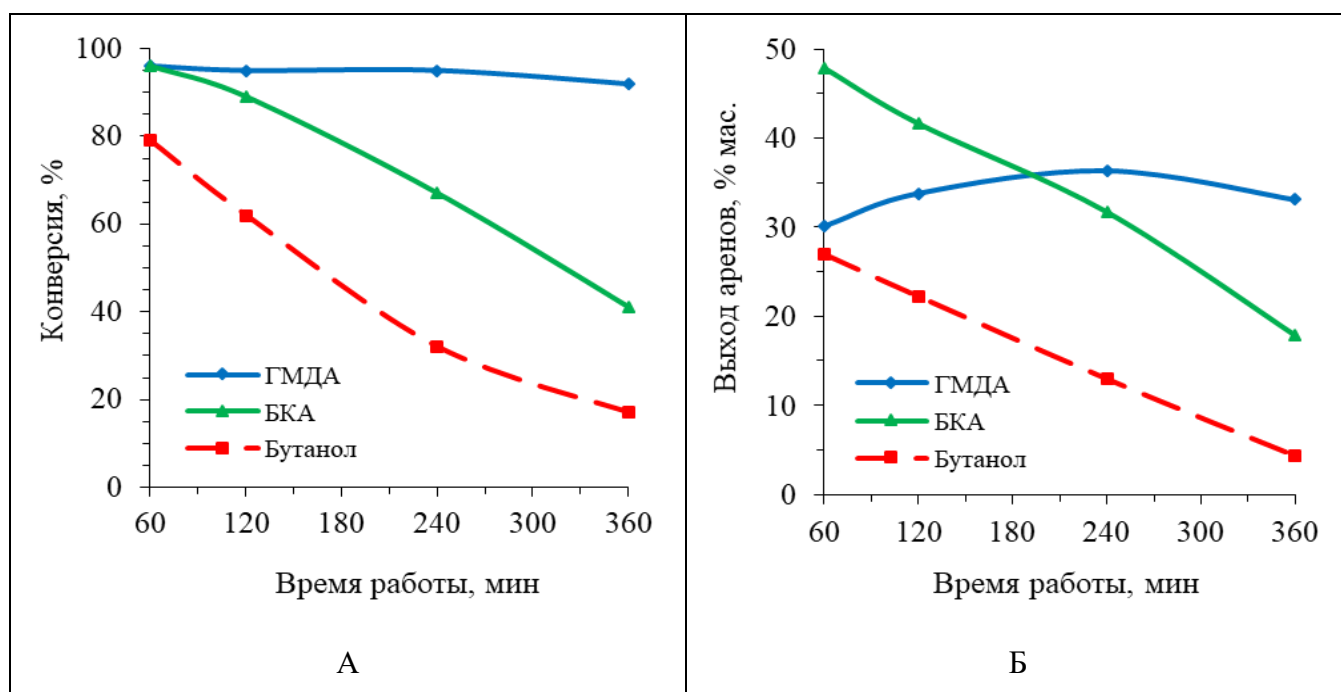
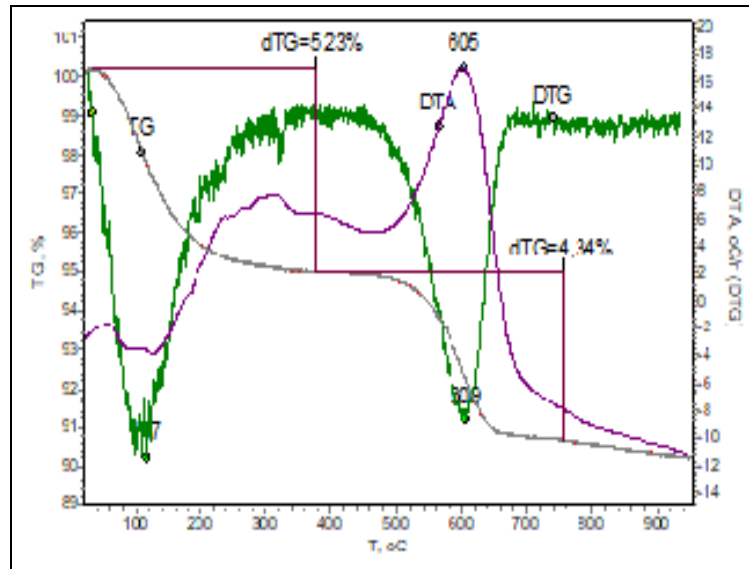
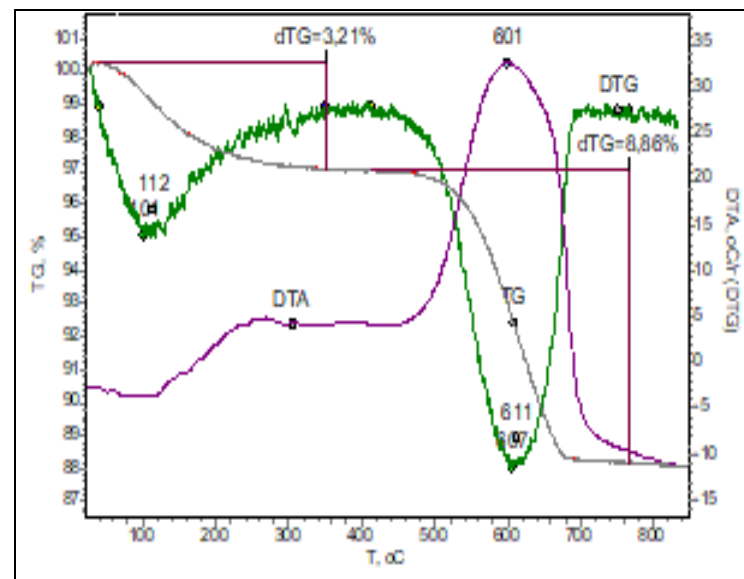


Рисунок 4.41 – Изменение конверсии пропана (А) и выхода ароматических углеводородов (Б), образующихся на Zn-алюмосиликатах, со временем их работы ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

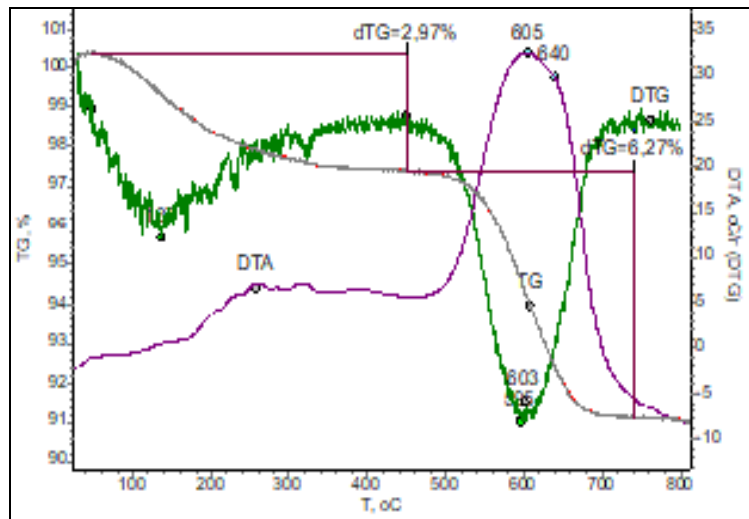
На рисунке 4.42 приведены термограммы Zn-алюмосиликатов, проработавших в процессе ароматизации пропана в течение 360 мин. Как видно из приведенных на рисунке 4.42 кривых, данные ДТА хорошо согласуются с результатами ТГ и ДТГ, удаление воды дает эндоэффект, а выгорание коксовых отложений сопровождается экзоэффектом. Эндотермические эффекты в области  $100\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$  и соответствующие им максимумы на кривых ДТГ обусловлены удалением адсорбированной и слабосвязанной воды. Наблюдаемые выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию коксовых отложений.



А



Б



В

Рисунок 4.42 – Термограммы Zn-алюмосиликатов, синтезированных с ГМДА (А), БКА (Б) и бутанолом (В) и проработавших в процессе превращения пропана в течение 360 мин

По данным термического анализа наибольшее количество кокса образуется на показавшем максимальную ароматизирующую активность в процессе превращения пропана цинкалюмосиликате, полученном с БКА (таблица 4.31). Общая масса коксовых отложений для данного образца составляет 8,86 %, температура начала и максимум выгорания кокса смещены в область более высоких температур по сравнению с другими образцами, что свидетельствует об образовании на нем более плотных (конденсированных) углеродных отложений.

Для цинкалюмосиликата, полученного с ГМДА, количество содержащегося на нем кокса составляет всего 4,34 %, что более чем в 2 раза меньше по сравнению с катализатором Zn-AC (БКА). Пики ДТГ и ДТА (с экзоэффектом при 605 °С) узкие, что свидетельствует об однородности углеродных отложений. Цинкалюмосиликат, полученный с бутанолом, характеризуется меньшей однородностью коксовых образований, что подтверждается наличием плеча на кривой ДТА в высокотемпературной области после температурного максимума при 605 °С. Полученные данные хорошо согласуются с результатами каталитических испытаний цинкалюмосиликатов. Так, в составе образующихся на образце Zn-AC (БКА) жидких продуктов значительно больше содержится ароматических углеводородов C<sub>9+</sub>, предшественников кокса, что и приводит к увеличению скорости протекания на нем процесса коксообразования.

Таблица 4.31 – Изменение массы цинкалюмосиликатов, проработавших в процессе превращения пропана в течение 360 мин

Катализатор	Изменения массы, %	
	вода	кокс
Zn-AC (ГМДА)	– 5,23 (105 °С)	– 4,34 (605 °С)
Zn-AC (БКА)	– 3,21 (114 °С)	– 8,86 (611 °С, плечо 655 °С)
Zn-AC (бутанол)	– 2,97 (137 °С)	– 6,27 (605 °С, плечо 640 °С)

Примечание. В таблице приведены изменения масс по отношению к массе «чистых» (после выжигания кокса до 900 °С) катализаторов. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ.

Таким образом, Zn-алюмосиликаты, синтезированные из щелочных алюмокремнегелей с использованием различных структурообразующих добавок, различаются по своим физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении цинка по объему цеолитных образцов и различной кислотностью каталитических систем. Наибольшей ароматизирующей активностью обладает цинкалюмосиликат, синтезированный с БКА, а максимальную стабильность работы проявляет Zn-содержащий катализатор, приготовленный с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина.

### 4.3 Заключение к Главе IV

Получены металлсодержащие цеолитные катализаторы, характеризующиеся высокой активностью в процессе ароматизации пропана, которая обусловлена своеобразием их физико-химических свойств и локализацией атомов промоторов в различных элементах цеолитной структуры. Установлено, что введение в цеолит Zr не приводит к увеличению конверсии пропана, но повышает ароматизирующую активность катализатора. Обнаружено, что промотирующий эффект от введения Zn в цеолит существенно выше при использовании катализатора в процессе конверсии этана по сравнению с превращением пропана. Введение в состав цеолита Pt приводит к резкому повышению общей каталитической активности катализатора, но не способствует повышению ароматизирующей активности. Основными продуктами превращения пропана на катализаторе Pt/ВКЦ являются метан и этан, селективность образования которых при 550 °С достигает более 70 %.

Исследована конверсия пропана в ароматические углеводороды на Ga-содержащих цеолитных катализаторах, полученных различными способами, и проведен сравнительный анализ их устойчивости к дезактивации. Показана зависимость активности и селективности каталитических систем от локализации и электронного состояния вводимого в цеолит галлия и кислотных характеристик самого цеолита. Установлено, что наибольшее количество ароматических углеводородов при превращении пропана образуется на Ga-содержащем цеолитном катализаторе, в который галлий введен методом пропитки. Установлены отличительные особенности формирования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов в ходе ароматизации пропана в зависимости от способа получения катализатора. Показано, что образующийся на катализаторах кокс обладает практически однородной структурой и весь галлий переходит в катионно-дисперсное состояние. По данным ПЭМВР для всех Ga-содержащих цеолитов обнаружены небольшие отложения графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, который приводит к дезактивации поверхности цеолитов, а также характерно присутствие нитевидных отложений волокнистого углерода графитоподобной структуры с толщиной волокон 20–30 нм с расположенными на конце частицами Fe. Образующиеся на Ga-содержащих цеолитных катализаторах коксовые отложения характеризуются относительно невысокой степенью поликонденсации, что позволит относительно легко проводить их окислительную регенерацию.

Проведено исследование кинетических особенностей процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе. На основе экспериментально полученных кинетических зависимостей и имеющихся литературных данных предложена кинетическая модель ароматизации пропана, позволяющая сформировать

различные варианты протекания химических реакций, рассчитать наиболее вероятные маршруты превращения пропана.

На основании данных структурно-морфологических исследований образцов элементоалюмосиликатов установлено, что введение на стадии гидротермального синтеза выбранных модифицирующих элементов (In, Zr, Zn) приводит к частичному изменению морфологии цеолита. Показало, что, несмотря на обнаруженные методом электронной микроскопии особенности морфологии частиц элементоалюмосиликатов, связанные с природой элемента-модификатора, распределение элементов по объему цеолитного катализатора практически однородно. Показано, что катионы  $Zn^{2+}$  и  $In^{3+}$  связаны с ионами кислорода в каналах цеолита с энергиями связи, характерными для их оксидов. Высокое значение энергии связи  $Zn3d$  объясняет стабильность ионов цинка в структуре Zn-AC без образования кластеров при нагреве образца лучом электронного микроскопа. Изоморфное замещение ионов  $Al^{3+}$  в кристаллической решетке цеолита на ионы  $Zr^{4+}$  и  $In^{3+}$ , несмотря на относительно низкие значения энергии связи  $Zr3d$  и  $In3d$ , также обуславливает стабильность систем Zr-AC и In-AC. Установлено, что лишь при сильном нагреве электронным пучком после разрушения канальной структуры цеолита наблюдается агрегирование Zr и In в оксидные кластеры. Несмотря на то, что в данной работе не исследовано состояние ионов  $In^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $Zn^{2+}$  в кристаллической решетке цеолита, присутствие этих элементов, согласно локальным исследованиям методом EDX, наблюдается в местах, где частицы или кластеры, содержащие эти элементы, отсутствуют. Это позволяет предположить предельно дисперсное (ионное) состояние атомов данных элементов с изоморфным замещением алюминия в цеолите.

На основании данных структурно-морфологических исследований цинкалюмосиликатов установлено, что использование при синтезе структурообразователей разного типа приводит к формированию частиц различной морфологии. Исследование локального состава методом EDX показало, что в образцах Zn-AC (ГМДА) и Zn-AC (БКА) распределение элементов по объему цеолитного катализатора практически однородно. Исключение составляет образец Zn-AC (бутанол), в котором обнаружена неоднородность распределения цинка как по частице, так и в пределах объема одной частицы в образце.

Обнаружено, что образец Zn-AC (ГМДА) обладает наименьшим количеством кислотномостиковых Si–O(H)–Al гидроксильных групп и для него характерно образование субнанометрических кластеров ZnO внутри цеолитных каналов, которые являются активными центрами для активации пропана. Использование при синтезе цинкалюмосиликата в качестве структурообразователя БКА приводит к образованию небольшого количества макрокристаллического ZnO на внешней поверхности кристаллов и полученный образец характеризуется более высокой концентрацией мостиковых гидроксильных групп Si–O(H)–Al.

Цеолит Zn-AC (бутанол) характеризуется максимальной концентрацией экстракаркасных групп Al–OH.

Zn-алюмосиликаты, синтезированные с использованием различных структурообразующих добавок, отличаются по каталитическим свойствам в процессе ароматизации пропана, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении цинка в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и различной кислотностью катализаторов. Установлено, что наибольшей каталитической активностью и стабильностью обладают Zn-содержащие цеолиты, синтезированные с использованием в качестве структурообразователя соответственно бикарбоната аммония и гексаметилендиамина.

## ГЛАВА V. ПРЕВРАЩЕНИЕ C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-АЛКАНОВ НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Получение ароматических углеводородов из природных углеводородных газов остается актуальной задачей для промышленников и специалистов, занимающихся проблемами катализа. Данный процесс является экономически более выгодным, чем существующий в настоящее время процесс переработки метана в метанол, смесь различных углеводородов или спирты через промежуточное производство синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода). Кроме этого, он позволяет высвободить часть ценнейшего нефтяного сырья, идущего на производство ароматических соединений, а также улучшить экологическую обстановку в нефтегазодобывающих регионах. Основными компонентами этих углеводородных газов являются пропан и бутан. В данном разделе представлены результаты исследований по превращению компонентов попутного нефтяного газов (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-углеводородов) на цеолитных катализаторах, содержащих добавки различных металлов. В качестве объектов исследований выступали: алюмосиликат (Н-ВКЦ) – высококремнезёмный цеолит в Н-форме с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40; алюмосиликат, модифицированный методом пропитки цинком из расчёта его содержания 3,0 % мас. (Zn-ВКЦ); галлийсодержащий цеолит структурного типа ZSM-5/MFI (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40, содержание Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакционной смеси составляло 1,85 % мас., а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,01 % мас.), полученный гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть алюминия замещалась на галлий (Ga-AC); Pt-галлоалюмосиликаты (Pt/Ga-AC), полученные методом пропитки галлийсодержащего цеолита раствором платинохлористоводородной кислоты (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O). Концентрацию платины в катализаторе варьировали от 0,1 до 0,5 % мас. Основные результаты исследований опубликованы в работах [492-496].

### 5.1 Ароматизация н-бутана на модифицированных цеолитных катализаторах

В данном разделе представлены результаты исследования процесса превращения н-бутана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими компонентами. Условия проведения процесса: температура реакции 450-600 °С, объемная скорость подачи сырья 500 ч<sup>-1</sup>, атмосферное давление.

Исследования каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов в реакции ароматизации н-бутана показали, что по общей и ароматизирующей активностей катализаторы существенно отличаются друг от друга. Как видно из приведенных в таблице 5.1 данных, на немодифицированном цеолите заметное превращение н-бутана начинается уже при



температуре реакции 400 °С. Конверсия н-бутана при этих условиях процесса составляет 76 %, однако основными продуктами его превращения при 400 °С являются продукты крекинга, в основном, пропан. С повышением температуры процесса конверсия н-бутана растет, а при 550 °С он превращается практически полностью. Заметное образование ароматических углеводородов на образце Н-ВКЦ начинается при температуре 450 °С, а максимальный их выход (34,9 %) достигается при 550 °С.

Таблица 5.1 – Характеристика продуктов превращения н-бутана на цеолитных катализаторах

Катализатор	T <sub>реакции</sub> , °С	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	S <sub>4</sub> , %	Y <sub>АрУв</sub> , %
Н-ВКЦ	400	76	0,1	96,1	2,4	1,4	1,0
	450	91	0,4	76,0	3,6	20,0	18,3
	500	96	1,2	66,5	6,5	25,8	24,8
	550	99	2,0	54,4	8,4	35,2	34,9
Zn-ВКЦ	400	13	2,3	81,6	11,5	4,6	0,6
	450	40	2,8	45,4	8,1	43,7	17,6
	500	77	2,9	50,4	6,7	40,0	30,8
	550	100	2,9	54,7	2,9	39,5	39,5
Ga-АС	400	75	0,9	83,4	2,0	13,7	10,3
	450	92	1,8	65,3	3,0	29,9	27,5
	500	98	2,9	52,8	4,4	39,9	39,1
	550	100	3,4	44,0	5,6	47,0	47,0
<p><i>Примечание.</i> X – конверсия; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub> – селективность образования водорода, алканов, алкенов и ароматических углеводородов, соответственно; Y<sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов.</p>							

Алюмосиликат, модифицированный цинком, характеризуется относительно низкой активностью при температуре процесса 450-500 °С, но более высокой селективностью образования ароматических углеводородов, т.е. наблюдается образование достаточно высокого количества ароматических углеводородов. На рисунке 5.1 представлена зависимость выхода и селективности образования ароматических углеводородов от конверсии н-бутана на образце Zn-ВКЦ при различной температуре процесса. Видно, что с ростом температуры происходит монотонное увеличение выхода ароматических углеводородов, который при 550 °С достигает 39,5 % при 100 %-ном превращении н-бутана. Селективность образования ароматических углеводородов резко увеличивается в интервале температур 400-450 °С (конверсия н-бутана – 13-40 %), однако при дальнейшем повышении температуры (увеличении конверсии н-бутана)

она несколько снижается. В составе жидких продуктов с ростом температуры повышается доля бензола, толуола, нафталина и уменьшается концентрация ксилолов и алкилбензолов  $C_{8+}$ . В газообразных продуктах с ростом температуры реакции увеличивается концентрация водорода, метана, этана, этилена и уменьшается количество алканов  $C_3-C_5$  и алкенов  $C_3-C_4$ .

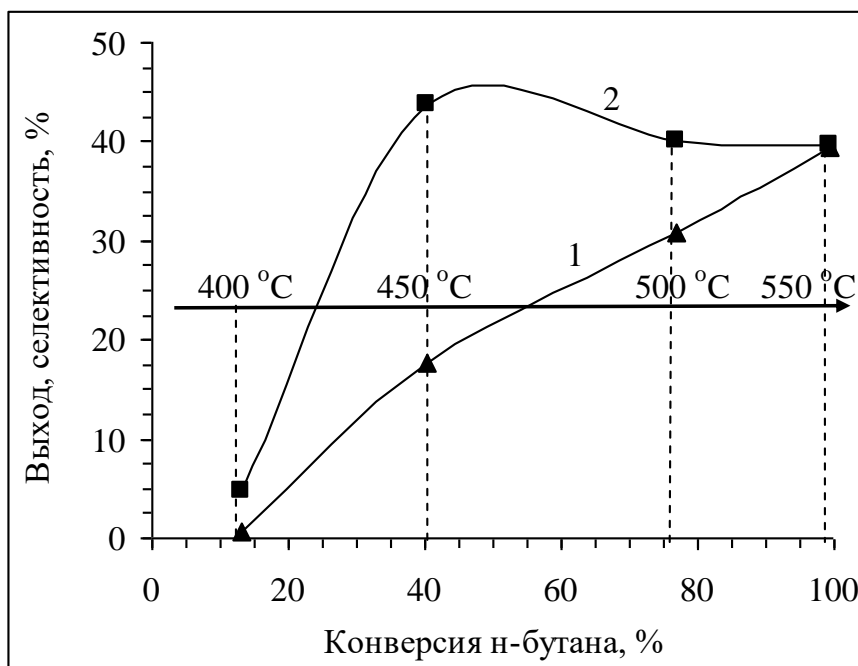


Рисунок 5.1 – Зависимость выхода (1) и селективности (2) образования ароматических углеводородов на катализаторе Zn-ВКЦ от конверсии н-бутана

Наиболее высокой ароматизирующей активностью во всем исследуемом интервале температур характеризуется галлоалюмосиликат. Выход ароматических углеводородов на нем при 550 °C составляет 47 %, что на 11,8 % больше, чем на немодифицированном катализаторе, и на 7,5 % выше, чем на катализаторе Zn-ВКЦ (таблица 5.1).

В таблице 5.2 приведены данные по выходу целевого продукта и составу газообразных и жидких продуктов превращения бутана на модифицированных цеолитных катализаторах. Максимальное количество ароматических углеводородов при 550 °C образуется при превращении н-бутана на Ga-AC (47 %). В составе ароматических углеводородов, образующихся на данном катализаторе, преобладает бензол-толуол-ксилольная фракция (82,9 % мас.), содержание алкилбензолов  $C_{9+}$  составляет 4,3 %, концентрация более высокомолекулярных ароматических соединений, включая нафталин, метил- и диметилнафталины, – 12,8 %. В составе газообразных продуктов реакции наибольшее количество продуктов крекинга (метан + этан) образуется на Zn-содержащем катализаторе. На немодифицированном катализаторе больше всего образуется олефиновых углеводородов (12,8 %), а водорода на галлоалюмосиликате (6,3 %).

Таблица 5.2 – Состав продуктов превращения н-бутана на модифицированных цеолитах (Т = 550 °С)

Катализатор	Выход катализатора, % мас.	Состав жидких продуктов, % мас.			Состав газообразных продуктов, % мас.				
		БТК-фракция	Алкил-бензолы	Нафталины	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Алкены C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>
Н-ВКЦ	34,9	85,7	5,2	9,1	3,1	30,8	28,5	12,8	24,8
Zn-ВКЦ	39,5	84,5	3,6	11,9	4,8	30,6	48,3	4,6	11,7
Ga-AC	47,0	82,9	4,3	12,8	6,3	32,2	26,2	10,5	24,8

Дополнительное введение платины в галлоалюмосиликат приводит в процессе конверсии бутана к резкому повышению его общей каталитической активности. Как видно из приведенных в таблице 5.3 данных, на образце 0,3 % Pt/Ga-AC уже при 450 °С конверсия бутана достигает 98 %. В то же время по ароматизирующей активности Pt-содержащие галлоалюмосиликаты практически не отличаются от исходного галлоалюмосиликата. Основными продуктами превращения бутана на образцах Pt/Ga-AC являются этан и пропан, селективность образования которых при 550 °С достигает более 50 %.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что модифицирование галлоалюмосиликата платиной приводит к росту активности и селективности галлоалюмосиликатного катализатора в отношении образования ароматических углеводородов при начальных температурах процесса превращения бутана. В исследуемых катализаторах платина, по-видимому, в большей степени выступает не как дегидрирующий компонент, а, напротив, как гидрирующий, и образующиеся промежуточные ненасыщенные углеводороды вступают в последующие взаимодействия, приводящие к образованию низших алканов. Наиболее высокой активностью и селективностью в образовании ароматических углеводородов из бутана обладает галлоалюмосиликат с добавкой 0,2-0,3 % Pt.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что модифицирование галлоалюмосиликата платиной приводит к росту активности и селективности галлоалюмосиликатного катализатора в отношении образования ароматических углеводородов при начальных температурах процесса превращения пропана и бутана. В исследуемых катализаторах платина, по-видимому, в большей степени выступает не как дегидрирующий компонент, а, напротив, как гидрирующий, и образующиеся промежуточные ненасыщенные углеводороды вступают в последующие взаимодействия, приводящие к образованию низших алканов.

Таблица 5.3 – Влияние содержания платины в галлоалюмосиликате на основные показатели процесса ароматизации бутана

Катализатор	T, °C	X, %	Y <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>кр</sub> , %	S <sub>дег</sub> , %	S <sub>H2</sub> , %
Ga-AC	350	49	0,7	1,4	72,6	1,5	0,4
	400	75	10,3	13,7	83,4	2,0	0,9
	450	92	27,5	29,9	65,3	3,0	1,8
	500	98	39,1	39,9	52,8	4,4	2,9
	550	100	47,0	47,0	44,0	5,6	3,4
0,1 % Pt/Ga-AC	350	58	0,6	1,0	76,3	1,1	0,5
	400	85	16,6	19,5	70,8	1,0	0,7
	450	96	28,6	29,7	66,1	1,2	1,5
	500	99	37,4	37,5	58,7	1,2	2,4
	550	100	42,2	42,2	53,4	0,8	3,0
0,2 % Pt/Ga-AC	350	60	1,4	2,3	77,0	1,1	0,4
	400	87	17,1	19,7	70,9	1,0	0,7
	450	96	29,4	30,5	65,4	1,1	1,4
	500	99	39,4	39,6	56,9	1,1	2,2
	550	100	44,5	44,5	51,4	1,2	2,9
0,3 % Pt/Ga-AC	350	69	1,3	1,9	79,8	0,8	0,4
	400	92	18,4	20,1	72,3	0,8	0,8
	450	98	29,6	30,3	66,1	1,0	1,6
	500	100	38,5	38,5	57,8	1,1	2,4
	550	100	42,2	42,2	53,6	1,2	3,0
0,5 % Pt/Ga-AC	350	68	1,5	2,1	79,7	0,9	0,4
	400	91	19,5	21,6	71,0	0,9	0,8
	450	98	29,3	30,0	66,3	1,1	1,6
	500	100	38,2	38,3	58,0	1,1	2,5
	550	100	43,2	43,3	52,4	1,3	3,0
<i>Примечание.</i> Обозначения соответствуют обозначениям в таблице 5.11.							

Суммируя полученные результаты, можно построить следующую гистограмму (рисунок 5.2). Анализ полученных данных позволяет заключить, что все изученные катализаторы достаточно эффективно проводят ароматизацию н-бутана, но наибольшей активностью обладает галлоалюмосиликат. Селективность образования ароматических углеводородов на нем при 550 °C составляет 47 % при 100 %-ом превращении н-бутана. Наименьшую

ароматизирующую активность проявляет алюмосиликат, выход ароматических углеводородов на котором при этих же условиях процесса составляет 34,9 %.

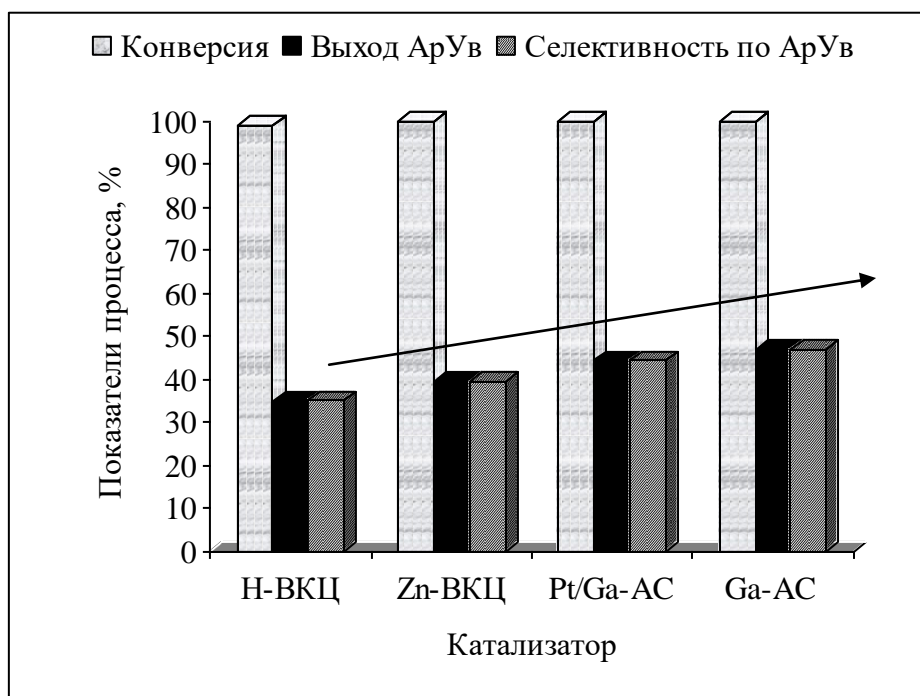


Рисунок 5.2 – Сравнительная активность катализаторов в ароматизации н-бутана (T = 550 °C)

## 5.2 Изучение закономерностей превращения компонентов природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими добавками

В данном разделе представлены результаты исследований по превращению компонентов природного и попутного нефтяного газов на цеолитных катализаторах, содержащих добавки различных металлов. В качестве исходного газообразного углеводородного сырья, моделирующего состав реального попутного нефтяного газа, использовали пропан-бутановую фракцию различного состава (ПБФ-1 и ПБФ-2), а также природный газ, отобранный из магистрального газопровода (ПГ). Компонентный состав исходных углеводородных газов представлен в таблице 5.3. Процесс проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 450-650 °C и атмосферном давлении, объемная скорость подачи газов составляла 250 ч<sup>-1</sup>.

Таблица 5.3 – Компонентный состав исходного углеводородного сырья

Компонент	Формула	Количество, % мас.		
		ПГ	ПБФ-1	ПБФ-2
метан	CH <sub>4</sub>	83,2	–	–
этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7,9	–	17,5
пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,0	77,4	49,3
бутаны	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,9	22,6	33,2

В таблице 5.4 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на исследуемых цеолитных катализаторах. Как видно из представленных данных, немодифицированный цеолит проявляет низкую активность в процессе превращения природного газа в ароматические углеводороды – конверсия природного газа при 650 °С составляет 18 %, а выход ароматических углеводородов – 7,7 %. Модифицирование цеолита цинком приводит к повышению конверсии природного газа и выхода ароматических углеводородов, а селективность образования ароматических углеводородов при 650 °С достигает 85,6 %. В составе жидких продуктов реакции основными являются бензол и нафталин, доля которых увеличивается с ростом температуры процесса. В газообразных продуктах с повышением температуры реакции увеличивается концентрация водорода и уменьшается количество низших алканов и алкенов.

Галлоалюмосиликат проявляет более низкую каталитическую активность в процессе превращения природного газа в ароматические углеводороды по сравнению с Zn-ВКЦ, но более высокую по сравнению с немодифицированным катализатором. Выход ароматических углеводородов на нем при 650 °С составляет 17,7 %, что на 9,0 % меньше, чем на образце Zn-ВКЦ.

Результаты исследований по превращению пропан-бутановой фракции разного состава на катализаторах Zn-ВКЦ и Ga-АС приведены в таблице 5.5. Как видно из представленных данных, на образце Zn-ВКЦ заметное превращение ПБФ-1 начинается при температуре реакции 450 °С. С повышением температуры конверсия исходного сырья растет и при 600 °С достигает 100 %. Образование ароматических углеводородов начинается при температуре 450 °С, а максимальный их выход достигает 44,2 % при 600 °С. Следует отметить, что на состав образующихся ароматических углеводородов существенно влияет температура процесса. При ее повышении возрастает образование бензола, метил- и диметилнафталинов, снижается концентрация ксилолов и алкилбензолов C<sub>8+</sub>, а содержание толуола проходит через максимум при температуре 550 °С.

Таблица 5.4 – Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на немодифицированном и модифицированных цеолитах

Т, °С	Х, %	Продукты реакции, мас. %								Y <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>АрУв</sub> , %
		H <sub>2</sub>	алканы	алкены	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8-9</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>11-12</sub>		
Катализатор H-ВКЦ											
500	13	1,18	86,83	8,16	2,43	0,99	0,19	0,10	0,12	3,8	29,0
550	16	1,56	84,38	7,96	4,47	0,94	0,11	0,31	0,25	6,1	39,1
600	17	1,72	83,38	7,88	5,20	0,68	0,07	0,70	0,37	7,0	42,2
650	18	1,76	83,15	7,35	5,80	0,72	0,03	0,79	0,40	7,7	43,5
Катализатор Zn-ВКЦ											
500	21	2,71	78,89	3,81	4,53	1,93	0,30	6,44	1,39	14,6	69,1
550	25	3,89	73,70	1,39	5,86	0,73	0,10	10,79	3,54	21,0	83,6
600	28	3,98	72,02	–	7,95	0,27	0,14	13,40	2,24	24,0	84,5
650	31	4,81	68,49	–	8,80	0,28	0,16	15,74	1,72	26,7	85,6
Катализатор Ga-AC											
500	19	2,48	80,72	4,90	6,46	1,01	0,09	2,96	1,38	11,9	61,7
550	22	2,82	78,55	4,23	6,65	0,55	0,04	5,76	1,40	14,4	67,0
600	23	3,11	76,95	3,82	7,19	0,27	0,03	7,01	1,62	16,1	70,0
650	25	3,20	75,83	3,23	7,36	0,34	0,01	8,37	1,66	17,7	71,7
<p><i>Примечание.</i> Т – температура процесса; Х – конверсия газа; Y<sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов; S<sub>АрУв</sub> – селективность образования ароматических углеводородов.</p>											

Исходное сырьё ПБФ-2, содержащее относительно большое количество этана, подвергается превращению несколько хуже, чем газообразная смесь ПБФ-1. Образец Zn-ВКЦ в процессе конверсии ПБФ-2 характеризуется более низкой общей каталитической активностью. Так, конверсия ПБФ-2 при 550 °С составляет 82 %, в то время как при этих же условиях ПБФ-1 превращается на нем практически полностью. Однако, при оптимальных температурах проведения процесса (550-600 °С) выход ароматических углеводородов, в случае превращения ПБФ-2 на катализаторе Zn-ВКЦ, незначительно отличается от выхода ароматических углеводородов, образующихся на этом образце при превращении ПБФ-1.

Аналогичные зависимости основных показателей процесса от температуры и состава исходного газообразного сырья наблюдаются для галлоалюмосиликата. На образце Ga-AC заметное превращение ПБФ-1 начинается так же при температуре 450 °С, при этой температуре образуется достаточно большое количество ароматических углеводородов – 17,9 %. С ростом температуры процесса выход ароматических углеводородов увеличивается и при 600 °С

достигает 44,1 %. В процессе превращения сырья ПБФ-2 на галлоалюмосиликате образуется меньшее количество ароматических углеводородов, чем в случае использования газообразной смеси ПБФ-1. Это объясняется присутствием в исходной газообразной смеси этана, ароматизация которого протекает значительно труднее, чем пропана и бутана (из-за более высокой термодинамической устойчивости молекулы этана), поэтому требуется более высокая температура.

Таблица 5.5 – Показатели процесса превращения пропан-бутановых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах

Катализатор	Исходное сырье	T, °C	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	S <sub>4</sub> , %	Y <sub>АрУв</sub> , %
Zn-ВКЦ	ПБФ-1	450	39	5,5	83,9	3,2	7,4	2,9
		500	86	2,5	61,2	1,2	35,1	30,2
		550	99	2,9	58,5	0,8	37,8	37,7
		600	100	3,3	51,3	1,1	44,2	44,2
	ПБФ-2	450	25	7,7	78,6	6,1	7,6	1,8
		500	64	3,1	54,7	2,2	40,0	25,6
		550	82	3,4	52,1	1,1	43,4	35,5
		600	82	4,5	41,2	1,6	52,7	43,5
Ga-AC	ПБФ-1	450	41	3,8	48,6	4,2	43,4	17,9
		500	74	3,9	47,5	4,1	44,5	32,9
		550	94	3,9	48,1	3,4	44,6	40,9
		600	98	4,1	47,9	3,2	44,8	44,1
	ПБФ-2	450	31	5,8	61,3	4,7	28,2	8,7
		500	64	4,1	48,0	3,4	44,5	28,5
		550	79	4,2	47,7	2,4	45,7	36,2
		600	82	4,5	43,4	2,4	49,7	40,7
<i>Примечание.</i> T – температура процесса; X – конверсия; S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , S <sub>3</sub> и S <sub>4</sub> – селективность образования водорода, алканов, алкенов и ароматических углеводородов, соответственно; Y <sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов.								

В таблице 5.6 приведены данные по выходу и составу ароматических углеводородов и составу газообразных продуктов превращения различных пропан-бутановых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах. Максимальное количество ароматических углеводородов (40,9 %) при 550 °C образуется в процессе превращения ПБФ-1 на



галлоалюмосиликате. При этом по количественному соотношению объединенных групп углеводородов катализаты, полученные при превращении на исследуемых катализаторах различных по составу пропан-бутановых фракций, отличаются незначительно.

В случае содержания этана в исходном сырье (ПБФ-2) в составе образующихся при его превращении на исследуемых катализаторах газообразных продуктах уменьшается доля метана, а содержание этана растет. При этом на образце Zn-ВКЦ образуется больше алканов C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> по сравнению с использованием галлоалюмосиликата.

Таблица 5.6 – Состав продуктов превращения пропан-бутановых фракций на модифицированных цеолитных катализаторах (T = 550 °C)

Исходное сырье	Выход катализата, % мас.	Состав жидких продуктов, % мас.			Состав газообразных продуктов, % мас.				
		БТК-фракция	Алкил-бензолы	Нафталины	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Алкены C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>
Катализатор Zn-ВКЦ									
ПБФ-1	37,7	69,5	2,0	28,5	4,6	39,4	54,2	1,3	0,5
ПБФ-2	35,5	70,7	3,0	26,3	4,3	31,5	61,6	1,4	1,2
Катализатор Ga-AC									
ПБФ-1	40,9	70,1	4,6	25,3	6,5	47,0	30,1	5,7	10,7
ПБФ-2	36,2	69,8	4,5	25,7	6,1	36,8	49,1	3,0	5,0

Результаты исследований по влиянию продолжительности работы катализаторов на их активность и селективность в процессе превращения пропан-бутановой фракции разного состава приведены в таблице 5.7. Из вышеприведенных результатов видно, что на исследуемых цеолитных катализаторах ПБФ превращается практически полностью при 550 °C, поэтому продолжительность их стабильной работы в одном реакционном цикле определяли при этой температуре. Для корректного сопоставления результатов испытания катализаторов на разном по составу газообразном углеводородном сырье процесс проводили в течение одинаковой временной продолжительности – 20 и 16 часов непрерывной работы для образцов соответственно Zn-ВКЦ и Ga-AC, а анализ образующихся продуктов реакции осуществляли через равные промежутки времени.

Таблица 5.7 – Изменение каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов в процессе превращения пропан-бутановых фракций со временем их работы

Катализатор	Исходное сырье	t, ч	T, °C	X, %	Y <sub>АрУВ</sub> , %	S <sub>АрУВ</sub> , %	S <sub>кр</sub> , %	S <sub>дег</sub> , %
Zn-ВКЦ	ПБФ-1	1	550	100	33,4	33,4	62,6	0,9
		2	550	100	33,9	33,9	62,1	1,0
		4	550	100	36,3	36,6	59,8	1,0
		8	550	95	33,4	35,3	59,7	2,2
		12	550	75	28,0	37,2	52,7	7,0
		16	550	59	22,9	38,8	43,7	13,9
		17	600	61	24,7	40,5	37,9	20,8
		18	600	57	17,9	31,6	33,4	31,4
		20	600	38	8,5	22,5	24,9	49,7
	ПБФ-2	1	550	82	44,7	54,5	41,5	0,9
		2	550	82	39,5	48,2	47,4	1,0
		4	550	82	35,6	43,6	51,7	1,2
		8	550	81	34,2	42,2	52,9	1,4
		12	550	79	33,4	42,1	52,5	1,8
		16	550	77	30,9	40,4	53,5	2,5
		17	600	82	43,6	53,2	40,7	2,4
		18	600	82	34,3	41,8	51,4	2,9
		20	600	81	25,0	30,9	61,8	3,6
Ga-AC	ПБФ-1	1	550	96	50,2	52,5	41,8	2,3
		2	550	91	41,8	46,1	46,0	4,1
		4	550	85	38,1	44,8	45,3	6,1
		8	550	68	29,3	42,9	42,8	10,7
		12	550	51	17,7	34,8	42,8	18,5
		13	600	55	22,0	40,2	29,7	27,1
		14	600	35	9,0	25,7	29,0	42,5
		16	600	22	3,5	15,6	29,7	52,6
	ПБФ-2	1	550	81	44,6	55,3	38,6	1,8
		2	550	79	36,8	46,8	45,9	2,8
		4	550	76	35,0	46,1	45,3	4,2
		8	550	63	28,9	45,5	41,2	9,0
		12	550	46	20,1	43,7	34,6	17,6
		13	600	46	22,3	48,0	18,6	30,1
		14	600	32	11,5	35,5	17,2	44,3
		16	600	22	4,4	20,1	18,6	58,9
<p><i>Примечание.</i> t – время работы; T – температура процесса; X – конверсия; Y<sub>АрУВ</sub> – выход ароматических углеводородов; S<sub>АрУВ</sub>, S<sub>кр</sub> и S<sub>дег</sub> – селективность ароматизации, крекинга и дегидрирования, соответственно.</p>								

Из приведенных в таблице 5.7 данных видно, что катализатор Zn-ВКЦ в процессе превращения ПБФ-1 при температуре 550 °С сохраняет свою активность постоянной практически в течение 8 ч, после чего наблюдается снижение конверсии исходного сырья и выхода ароматических углеводородов. Одновременно происходит увеличение селективности образования низших олефинов, а селективность образования продуктов крекинга уменьшается. Повышение температуры реакции до 600 °С после 16 часов непрерывной работы катализатора не приводит к достижению его первоначальной общей и ароматизирующей активностей. За 20 часов работы катализатора Zn-ВКЦ выход образующихся на нем ароматических углеводородов снижается до 8,5 %, а степень превращения исходного сырья до 38 %. При превращении ПБФ-2 на этом образце в течение всего реакционного цикла конверсия меняется незначительно, в то время как выход ароматических углеводородов постепенно снижается и после 16 часов работы при 550 °С составляет 30,9 %. Повышение температуры реакции до 600 °С приводит к восстановлению первоначальной активности и селективности катализатора в отношении образования ароматических углеводородов.

Для галлоалюмосиликата в процессе превращения ПБФ-1 наблюдается практически линейное снижение конверсии и выхода ароматических углеводородов с увеличением времени работы катализатора (таблица 5.7). За 12 часов непрерывной работы при 550 °С степень превращения и селективность образования ароматических углеводородов на данном катализаторе снижаются на 45 и 17,7 %, соответственно. Аналогичные зависимости основных показателей проведения процесса от времени работы галлоалюмосиликата наблюдаются при превращении исходного сырья ПБФ-2.

На рисунках 5.3 и 5.4 и в таблице 5.8 приведены результаты дифференциально-термического анализа исследуемых катализаторов. Эндотермические эффекты в области 100-160 °С и соответствующие им максимумы на кривых ДТГ обусловлены удалением адсорбированной и слабосвязанной воды. Наблюдаемые выше 400 °С экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию коксовых отложений. По данным термического анализа наибольшее количество кокса образуется на галлоалюмосиликате в процессе превращения исходного сырья ПБФ-2. Общая масса коксовых отложений для данного образца после 16 ч его работы составляет 12,51 %, температура начала и максимум выгорания кокса для этого катализатора находятся в области достаточно высоких температур, что свидетельствует об образовании на нем более плотных (конденсированных) углеродных отложений (таблица 5.18). Высокотемпературное плечо при ~680-700 °С на кривой ДТГ близко к температуре выгорания сибунита (715 °С) и свидетельствует о формировании углеподобных отложений.

В процессе превращения ПБФ-1 на галлоалюмосиликате образуется немного меньше кокса, чем при превращении ПБФ-2, однако максимум выгорания кокса смещен в область более высоких температур. Коксовые образования характеризуются меньшей однородностью, что подтверждается наличием плеча на кривой ДТА в высокотемпературной области после температурного максимума при 658 °С.

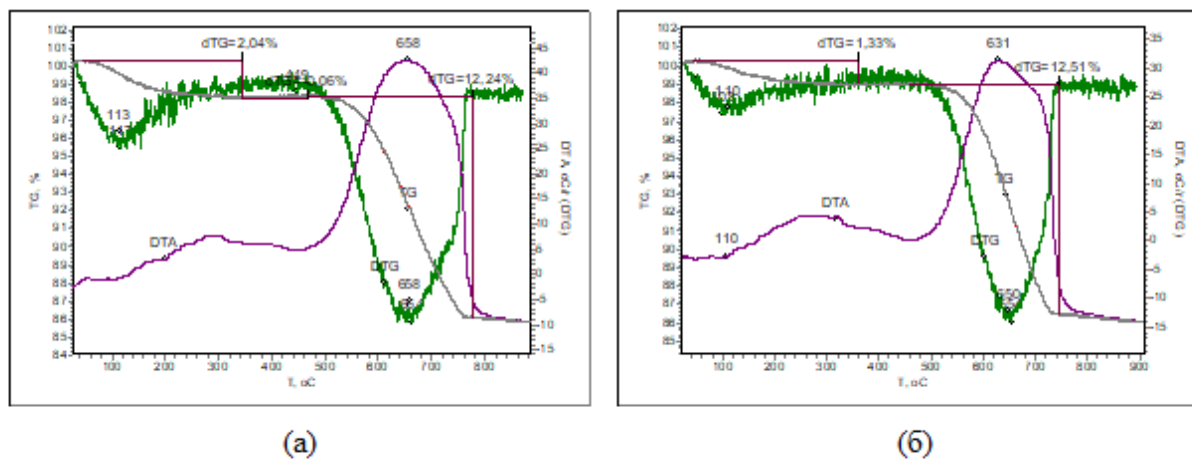


Рисунок 5.3 – Термограммы коксовых отложений, образующихся на галлоалюмосиликате после 16 часов его работы в процессе превращения ПБФ-1 (а) и ПБФ-2 (б)

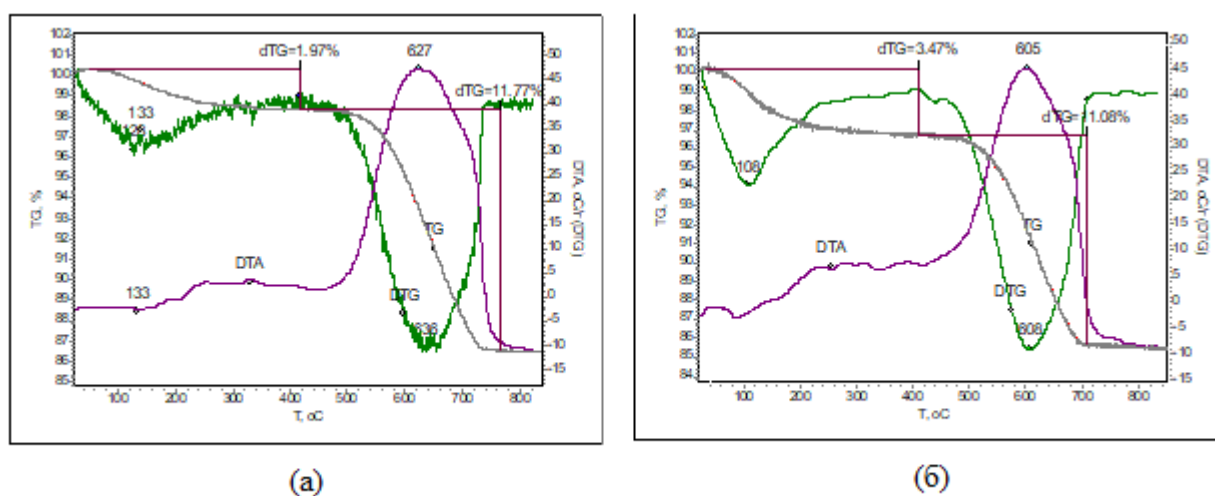


Рисунок 5.4 – Термограммы коксовых отложений, образующихся на катализаторе Zn-VKЦ после 20 часов его работы в процессе превращения ПБФ-1 (а) и ПБФ-2 (б)

На образцах Zn-AC после его обработки исходным газообразным сырьём в течение 20 ч содержится меньше кокса по сравнению с катализатором Ga-AC, и образующиеся продукты уплотнения менее конденсированы, что подтверждается более низкой температурой конца горения кокса. Наименьшее количество коксовых отложений образуется на катализаторе Zn-AC при превращении сырья ПБФ-2 и составляет 11,08 %. Для данного образца наблюдаются более

узкие пики на кривых ДТГ и ДТА (с экзоэффектом при 608 °С), что свидетельствует об однородности содержащихся углеродных отложений.

Таблица 5.8 – Изменение массы катализаторов, проработавших в процессе превращения пропан-бутановых фракций

Катализатор (сырье)	Изменения массы, %	
	вода	кокс
Zn-ВКЦ (ПБФ-1), 20 ч	– 1,97 (133 °С)	– 11,77 (636 °С, плечо 700 °С)
Zn- ВКЦ (ПБФ-2), 20 ч	– 3,47 (107 °С)	– 11,08 (608 °С, плечо 665 °С)
Ga-АС (ПБФ-1), 16 ч	– 2,04 (112 °С)	– 12,24 (658 °С, плечо 740 °С)
Ga-АС (ПБФ-2), 16 ч	– 1,33 (110 °С)	– 12,51 (650 °С, плечо 706 °С)

Примечание. В таблице приведены изменения масс по отношению к массе «чистых» (после выжигания кокса до 900 °С) катализаторов. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ

Проведенные исследования показали, что при превращении смеси низших алканов  $C_2-C_4$  на цеолитсодержащих катализаторах выход ароматических углеводородов существенно выше, чем в случае использования природного газа, что связано с высокой термодинамической устойчивостью его основного компонента – метана. С повышением температуры процессов превращения природного газа и пропан-бутановой фракции наблюдается увеличение выхода целевого продукта на исследуемых катализаторах. Обнаруженные отличия в поведении катализаторов обусловлены различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу.

Результаты исследования кислотных свойств рассматриваемых образцов приведены в таблице 5.9. Алюмосиликат имеет два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре: слабокислотные с температурой максимума пика  $T_{\text{макс.}} = 205$  °С и сильнокислотные с  $T_{\text{макс.}} = 425$  °С. Концентрация слабых кислотных центров составляет 676 мкмоль/г, а сильных – 251 мкмоль/г. Образец Zn-ВКЦ характеризуется наименьшей концентрацией кислотных центров обоих типов, имеющих существенно меньшую силу, о чем свидетельствует сдвиг максимума пиков в область более низких температур. Введение галлия в цеолит в процессе гидротермального синтеза приводит к изменению кислотных свойств и, прежде всего, к изменению концентрации кислотных центров: уменьшается концентрация слабых кислотных центров и увеличивается содержание высокотемпературных кислотных центров. Это объясняется тем, что при введении

галлия в цеолит образуются новые более сильные активные центры с высокой энергией удерживания аммиака.

Таблица 5.9 – Кислотные характеристики цеолитсодержащих цеолитных катализаторов

Катализатор	Т <sub>макс.</sub> , °С		Концентрация, мкмоль/г		
	Т <sub>I</sub>	Т <sub>II</sub>	С <sub>I</sub>	С <sub>II</sub>	С <sub>Σ</sub>
НВКЦ	205	425	676	251	927
Zn-ВКЦ	170	420	496	137	633
Ga-AC	200	425	531	330	861

*Примечание.* Т<sub>I</sub>, Т<sub>II</sub> – температуры максимумов пиков для форм I и II; С<sub>I</sub>, С<sub>II</sub> и С<sub>Σ</sub> – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная, соответственно.

По данным микроскопических исследований частицы образца Zn-ВКЦ имеют вид поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов. Размеры сфероидов находятся в пределах 3-8 мкм (рисунок 5.5а, б). Полосы решетки по своей ориентации и периодичности соответствуют внутренней канальной структуре цеолита, при этом отдельных частиц цинка не обнаружено (рисунок 5.5в).

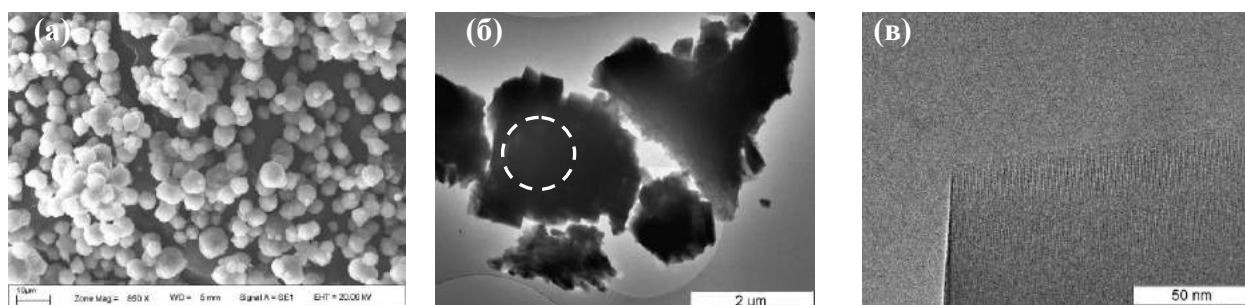


Рисунок 5.5 – Микроснимки кристалла Zn-ВКЦ: а, б – морфология частицы; в – снимок ПЭМВР решетки цеолита

По данным электронной микроскопии Ga-AC состоит из монокристаллов четко выраженной формы. Монокристаллы этого образца образуют сфероиды с размерами от 5,1 до 6,7 мкм (рисунок 5.6 а). По данным электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) частицы галлоалюмосиликата имеют морфологию блочных кристаллов со ступенчатой поверхностью и размерами ~1 мкм. На снимке ПЭМВР (рисунок 5.6 б) показаны плоскости кристаллической решетки с параметром  $d_{200} \approx 1.0$  нм, характерным для цеолита со структурой ZSM-5. Видно, что полосы решетки на снимке ПЭМВР соответствуют по своей ориентации и периодичности внутренней канальной структуре цеолита. Вместе с тем, снимки ПЭМВР

указывают на однородность цеолита по своей внутренней структуре и полное отсутствие инородных частиц на поверхности его кристаллов (рисунок 5.6 б), что соответствует представлению о катионно-дисперсном состоянии галлия в галлоалюмосиликате. Спектр EDX (рисунок 5.6 в) от участка цеолита содержит, наряду с линиями Si и Al, сигнал Ga, при этом количественный анализ дает атомное отношение: GaK:SiK  $\approx$  1:99.

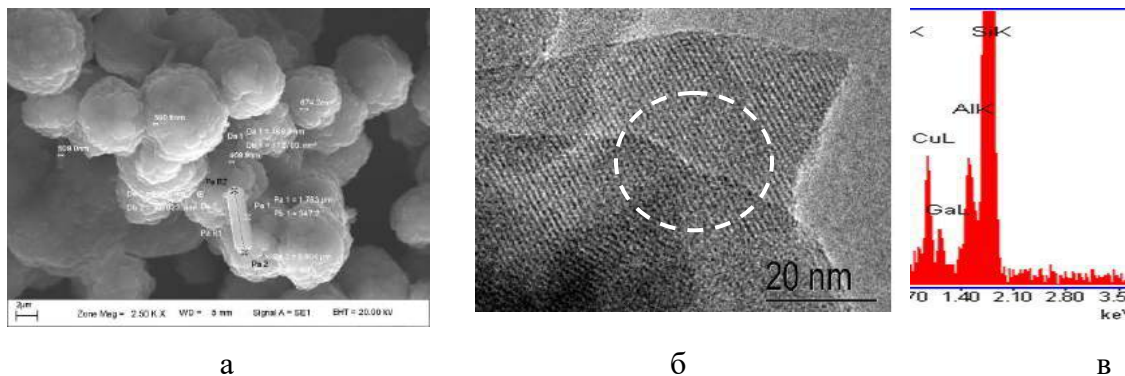


Рисунок 5.6 – Микроснимки кристалла Ga-AC: а – морфология частицы; б – снимок ПЭМВР решетки цеолита; в – спектр EDX, полученный от выбранного участка частицы

По данным ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO в спектре образца галлоалюмосиликата в области валентных колебаний OH-групп наблюдаются полосы поглощения (п.п.) нескольких типов гидроксильных групп (рисунок 5.7). Широкая п.п. 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  относится к водородносвязанным OH-группам. Мостиковые гидроксильные группы Si-O(H)-Al или Si-O(H)-Ga в каналах цеолита характеризуются интенсивной п.п. 3605-3615  $\text{cm}^{-1}$ . Полосу поглощения 3660  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к мостиковым Al-O(H)-Al группам, частично связанным с решеткой цеолита; в данную п.п. могут вносить вклад внерешеточные GaO-OH группы, поглощение которых обычно наблюдают около 3670-3772  $\text{cm}^{-1}$ . Полосу поглощения 3745  $\text{cm}^{-1}$  относится к терминальным Si-OH группам, а п.п. 3775  $\text{cm}^{-1}$  – к внерешеточным терминальным Al-OH группам. Плечо при 3730-3735  $\text{cm}^{-1}$  может характеризовать кислотные Si-OH группы на внешней поверхности кристаллитов цеолита, расположенные в непосредственной близости от льюисовских кислотных центров, образованных трехкоординированными атомами Al или Si.

В области поглощения карбонильных групп водородносвязанным комплексам CO с сильными брэнстедовскими кислотными центрами (мостиковые Si-O(H)-Al группы) соответствует п.п.  $\nu_{\text{CO}}$  2175-2174  $\text{cm}^{-1}$ , которая появляется в спектре уже при низких давлениях адсорбата (рисунок 5.8). При более высоких давлениях CO происходит уширение этой полосы, появление асимметричности и сдвиг до  $\nu_{\text{CO}}$  2168  $\text{cm}^{-1}$ , что характерно для образования комплексов CO с внерешеточными Al-O(H)-Al группами. При давлении CO, близком к равновесному, в спектрах наблюдается появление полосы поглощения  $\nu_{\text{CO}}$  2157  $\text{cm}^{-1}$ ,

соответствующей комплексу CO со слабокислыми силанольными группами с  $\nu_{\text{O-H}} = 3745 \text{ cm}^{-1}$ . Кроме того, в спектре наблюдается появление п.п.  $2138 \text{ cm}^{-1}$ , что характерно для капиллярной конденсации CO в каналах цеолита.

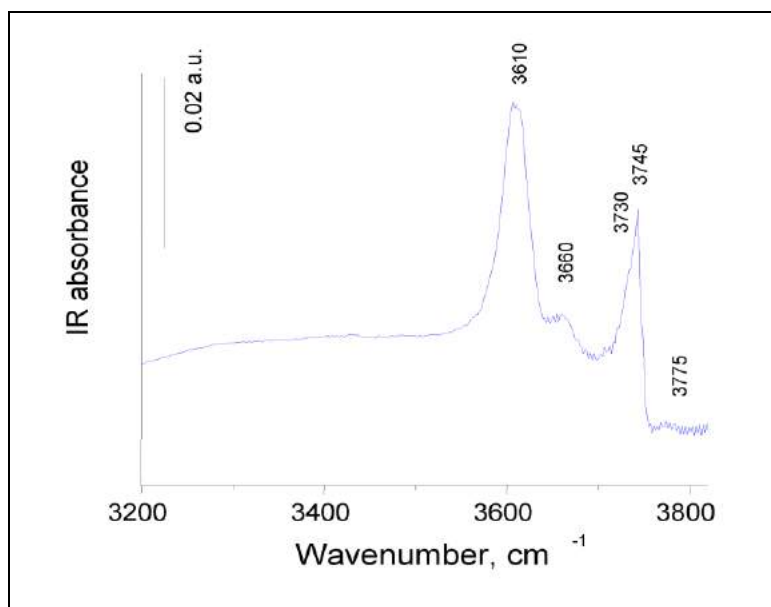


Рисунок 5.7 – ИК-спектры галлоалюмосиликата в области колебаний поверхностных гидроксильных групп

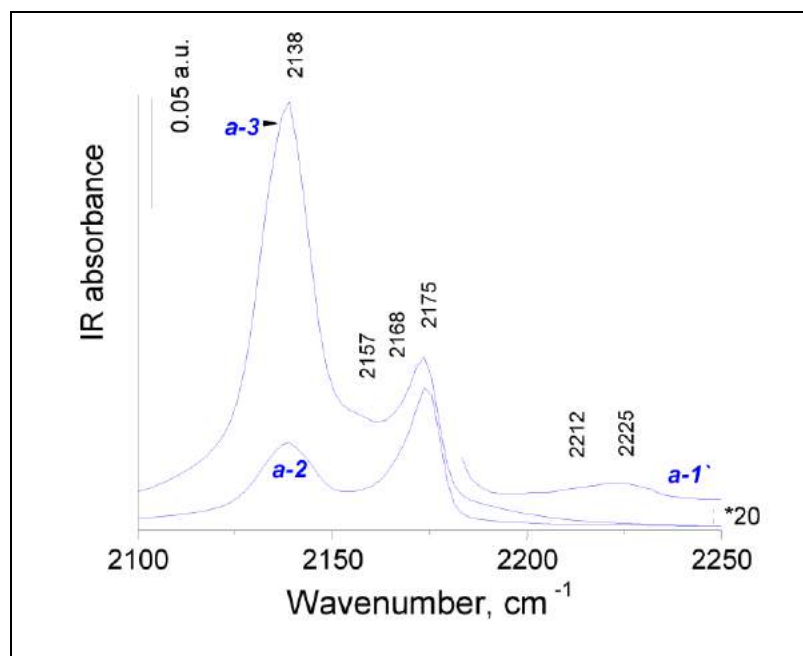


Рисунок 5.8 – ИК-спектры в области колебаний карбонильных групп после адсорбции 0,1 (a-1'), 1 (a-2) и 5 мбар CO (a-3) при температуре жидкого азота на галлоалюмосиликате

В ИК-спектрах адсорбированного CO комплексам CO с льюисовскими кислотными центрами соответствуют две полосы поглощения (рисунок 5.8). П.п.  $2223\text{-}2231 \text{ cm}^{-1}$



характеризует сильные центры, представляющие собой ионы  $Al^{3+}$  в дефектном октаэдре; п.п. 2216-2206  $cm^{-1}$  относится к центрам средней силы (изолированные ионы  $Ga^{3+}$  или малые кластеры  $Ga_2O_3$ ).

При оценке селективности процесса ароматизации  $C_3$ ,  $C_4$ -алканов на катализаторах необходимо учитывать тот факт, что сравнение проводится при различных значениях конверсии исходных газообразных углеводородов. На рисунке 5.9 приведена зависимость выхода ароматических углеводородов на цеолитных катализаторах от степени превращения исходных углеводородов. Видно, что для образца Zn-ВКЦ выход ароматических углеводородов практически линейно связан с конверсией, причем все точки для пропана, бутана и ПБФ лежат почти на одной прямой. Это означает, что в пределах точности измерений выход ароматических углеводородов на Zn-содержащем цеолитном катализаторе не зависит от типа используемого углеводородного сырья. Для галлоалюмосиликата при превращении пропана эта зависимость носит практически линейный характер. В то же время при конверсии бутана резкое увеличение выхода ароматических углеводородов наблюдается только при достижении достаточно высоких значений конверсии. Это свидетельствует о том, что в пределах точности измерений выход ароматических углеводородов на галлоалюмосиликате зависит от типа используемого углеводородного сырья. Для алюмосиликата заметное образование ароматических углеводородов происходит только при высоких значениях конверсии как пропана, так и бутана (более 70 %).

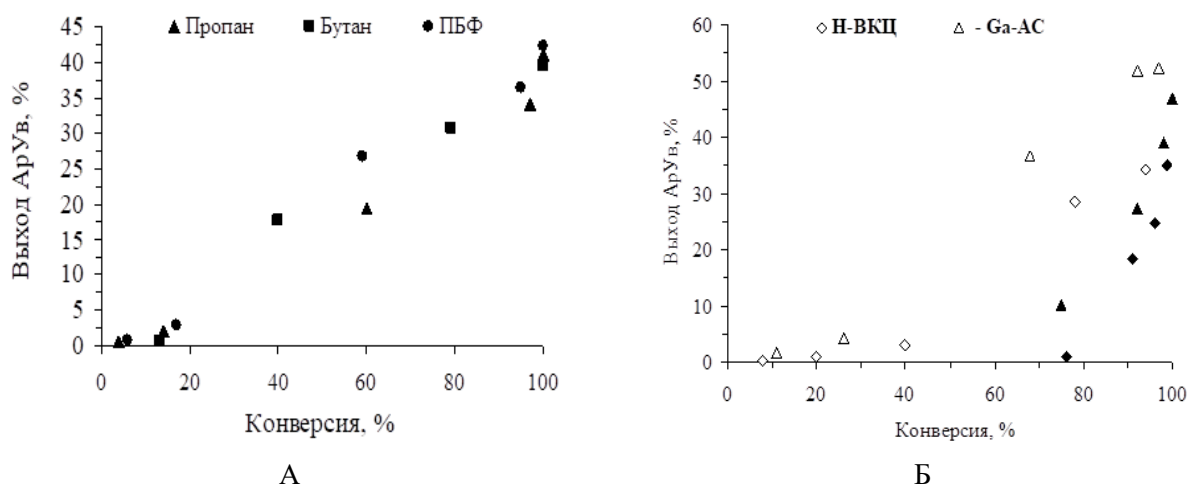


Рисунок 5.9 – Зависимость выхода аренов, образующихся на цеолитных катализаторах, от конверсии исходного газообразного сырья: А – Zn-ВКЦ; Б – Ga-AC и H-ВКЦ (светлые значки – пропан, темные значки – бутан)

Анализ полученных данных позволяет заключить, что оба катализатора проявляют высокую активность в процессе ароматизации низших алканов  $C_2$ – $C_4$ . Селективность образования ароматических углеводородов при 550 °C на образцах Ga-AC и Zn-ВКЦ составляет

соответственно 44,6 и 37,8 %, при практически полном превращении исходного сырья. В составе жидких продуктов реакции преобладает бензол-толуол-ксилольная фракция – более 70 %, концентрация нафталиновых углеводородов не превышает 30 %.

В литературном обзоре было показано, что механизм ароматизации низкомолекулярных парафинов на H-пентасилах и цеолитах, модифицированных Zn и Ga, имеет принципиальные отличия. Активность H-пентасилов в ароматизации определяется наличием сильных брэнстедовских центров, на которых протекают крекинг насыщенных молекул и дальнейшие превращения образующихся олефинов – олигомеризация, перераспределение водорода, крекинг олигомеров. Цеолиты, содержащие цинк и галлий, обладают ярко выраженными дегидрирующими свойствами апротонных кислотных центров, формирующихся при модифицировании. Льюисовские кислотные центры обладают электронно-акцепторными свойствами и способны к отщеплению гидрид-ионов от насыщенных молекул. Эти центры ускоряют дегидрирование низших парафинов, олефинов, нафтенов и малоактивны в реакции олигомеризации ненасыщенных молекул, за которую ответственны протонные кислотные центры. Таким образом, на цеолитах, содержащих сильные L-центры, образование ароматических углеводородов из насыщенных молекул с числом углеродных атомов меньше шести протекает через стадии дегидрирования исходных парафинов, олигомеризации олефинов, образование аллильных катионов, циклизации-ароматизации олигомеров, которым сопутствуют реакции крекинга, изомеризации и перераспределения водорода.

### **5.3 Сравнительная характеристика активности цеолитсодержащих катализаторов, полученных в лабораторных и промышленных условиях**

В данном разделе приводится сравнительная характеристика каталитических свойств лабораторных образцов и промышленных цеолитсодержащих катализаторов, в качестве которых были рассмотрены ИК-17М (ПАО «НЗХК», г. Новосибирск) и Zn-ZSM-5 (Китай), в процессе превращения пропан-бутановой фракции. Выбор образцов сравнения обусловлен как близким химическим составом катализаторов, в том числе близким силикатным модулем цеолита ( $M = 30-40$ ), так и предполагаемым направлением их использования. Для оценки каталитических свойств катализаторов, полученных в лабораторных условиях, были выбраны: алюмосиликат, модифицированный методом пропитки цинком из расчёта его содержания 3,0 % мас. (Zn-ВКЦ); галлийсодержащий цеолит структурного типа ZSM-5/MFI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 = 40$ , содержание  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в реакционной смеси составляло 1,85 % мас., а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,01 % мас.), полученный гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть алюминия

замещалась на галлий (Ga-AC). В качестве исходного газообразного углеводородного сырья использовали пропан-бутановую фракцию ПБФ-1.

В таблице 5.10 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения ПБФ-1 на различных катализаторах. Образец ИК-17М проявляет заметную ароматизирующую активность лишь при температуре 500 °С. При более низкой температуре процесса образование ароматических углеводородов практически не происходит, а основными продуктами реакции являются метан, этан, этилен и пропилен. Повышение температуры до 600 °С приводит к росту конверсии ПБФ-1 до 99 %, а селективность образования снижается до 39,8 %.

Таблица 5.10 – Характеристика продуктов превращения ПБФ-1 на цеолитных катализаторах

Катализатор	T <sub>реакции</sub> , °С	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	S <sub>4</sub> , %	A, %
ИК-17 М (Россия)	450	10	7,2	58,8	22,1	11,9	1,2
	500	38	4,7	38,6	8,8	47,9	18,2
	550	73	4,1	48,2	5,6	42,1	30,7
	600	99	3,7	54,6	1,9	39,8	39,4
Zn-ZSM-5 (Китай)	450	17	7,8	60,6	14,0	17,6	3,0
	500	47	4,2	46,3	7,6	41,9	19,7
	550	81	4,0	48,7	4,3	43,0	34,8
	600	97	3,6	53,9	1,7	40,8	39,6
Zn-ВКЦ	450	39	5,5	83,9	3,2	7,4	2,9
	500	86	2,5	61,2	1,2	35,1	30,2
	550	99	2,9	58,5	0,8	37,8	37,4
	600	100	3,3	51,3	1,1	44,2	44,2
Ga-AC	450	41	3,8	48,6	4,2	43,4	17,8
	500	74	3,9	47,5	4,1	44,5	32,9
	550	94	3,9	48,1	3,4	44,6	41,9
	600	98	4,1	47,9	3,2	44,8	43,9

Примечание. X – конверсия; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub> селективность образования водорода, алканов, алкенов и ароматических углеводородов, соответственно; A – выход ароматических углеводородов.

Лабораторный образец галлоалюмосиликата проявляет высокую каталитическую активность в превращении ПБФ-1 даже при относительно низких для данного процесса температурах – 450-500 °С. Так, при 500 °С селективность образования аренов на нем достигает 44,5 % при конверсии ПБФ-1 74 %. С ростом температуры процесса происходит увеличение

конверсии сырья и выхода ароматических углеводородов и при 600 °С эти величины составляют 98 и 43,9 %, соответственно. Близкое количество ароматических углеводородов при этих же условиях образуется на лабораторном образце Zn-ВКЦ. Можно также отметить, что достаточно высокую активность в реакции ароматизации ПБФ-1 проявляет промышленный образец Zn-ZSM-5 (Китай), хотя и уступает лабораторным образцам. При температуре реакции 600 °С выход ароматических углеводородов на нем составляет 39,6 %, а селективность их образования 40,8 % при конверсии 97 %.

Исследования состава образующихся жидких продуктов превращения ПБФ-1 на исследуемых катализаторах показали, что по качественному составу они не отличаются – во всех катализатах присутствуют бензол, толуол, алкилбензолы  $C_8-C_{10}$  и более высокомолекулярные соединения, включая нафталин и его производные, но несколько отличаются по количественному содержанию отдельных компонентов. Как видно из данных, приведенных на рисунке 5.10, больше всего бензола (34,3 %) образуется на катализаторе Ga-AC, а меньше всего (31,9 %) получается на образце Zn-ZSM-5 (Китай), на котором зафиксирована наибольшая концентрация толуола (43,2 %) и наименьшая концентрация алкилбензолов (14,7 %). Наибольшее количество нафталиновых углеводородов (около 18 %) образуется на лабораторном образце Ga-AC, а их наименьшее количество – на катализаторе ИК-17М.

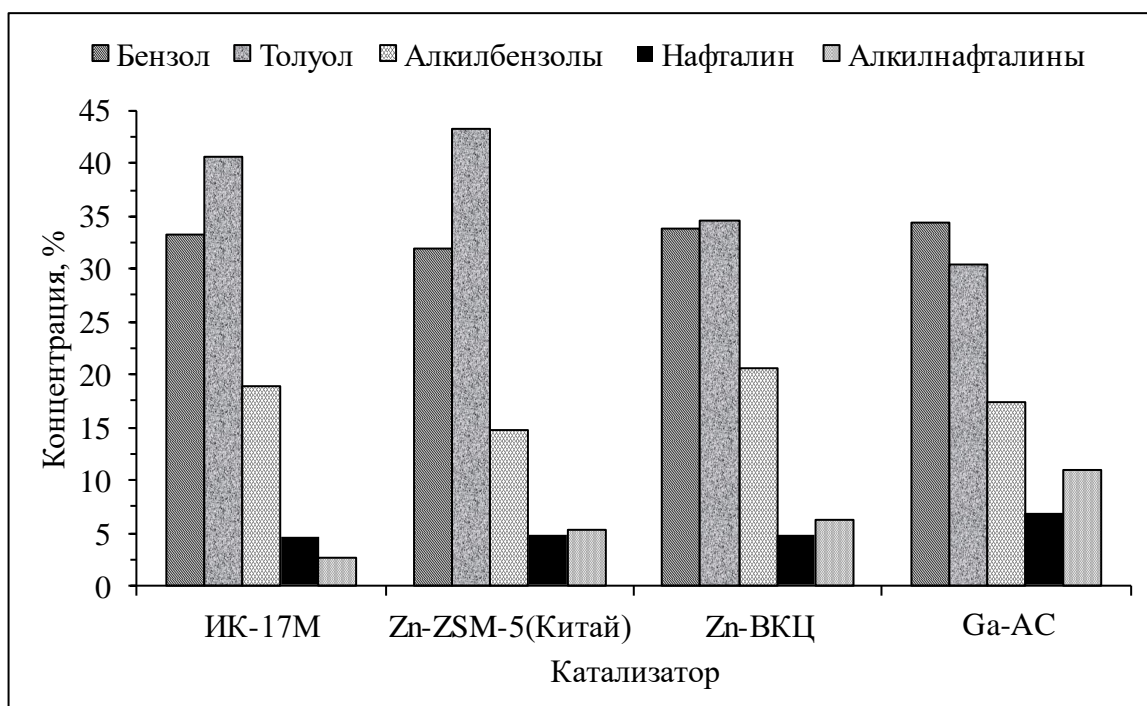


Рисунок 5.10 – Состав жидких продуктов превращения ПБФ-1 на различных катализаторах (Т = 550 °С)

Одной из основных эксплуатационных характеристик промышленных катализаторов является их срок службы в конкретном химическом процессе. Поэтому научный и

практический интерес представляют данные проведенных исследований по изучению каталитической стабильности всех рассмотренных выше образцов в реакции ароматизации низших алканов  $C_3$ - $C_4$ . Результаты сравнительных исследований стабильности работы исследуемых катализаторов в процессе превращения пропан-бутановой фракции приведены на рисунке 5.11. Как видно из представленных данных, для галлоалюмосиликата и промышленного образца Zn-ZSM-5 (Китай) наблюдается практически линейное снижение конверсии и выхода ароматических углеводородов с увеличением времени работы катализатора. В то же время, конверсия и выход ароматических углеводородов, образующихся на образце Ga-AC, на протяжении всего цикла его работы существенно выше, чем на катализаторе Zn-ZSM-5 (Китай). За 12 часов непрерывной работы галлоалюмосиликата при температуре 550 °C конверсия и выход ароматических углеводородов снижаются соответственно на 45 и 17,7 %, а при использовании катализатора Zn-ZSM-5 (Китай) уменьшение этих показателей уже за 8 часов работы составляет соответственно 39 и 13,9 %. Промышленный катализатор ИК-17 М проявляет невысокую активность при данных условиях проведения процесса, поэтому для него характерно незначительное уменьшение как конверсии, так и выхода ароматических углеводородов за 8 часов испытаний.

Лабораторный образец Zn-ВКЦ сохраняет постоянной свою активность в течение 8 часов, после чего начинается снижение конверсии и выхода ароматических углеводородов, а за 16 часов работы выход образующихся на нем ароматических углеводородов снижается до 22,5 %, а степень превращения исходного сырья – до 59 %. При этом количество образующихся на образец Zn-ВКЦ ароматических углеводородов через 8 часов работы существенно выше, чем на других катализаторах.

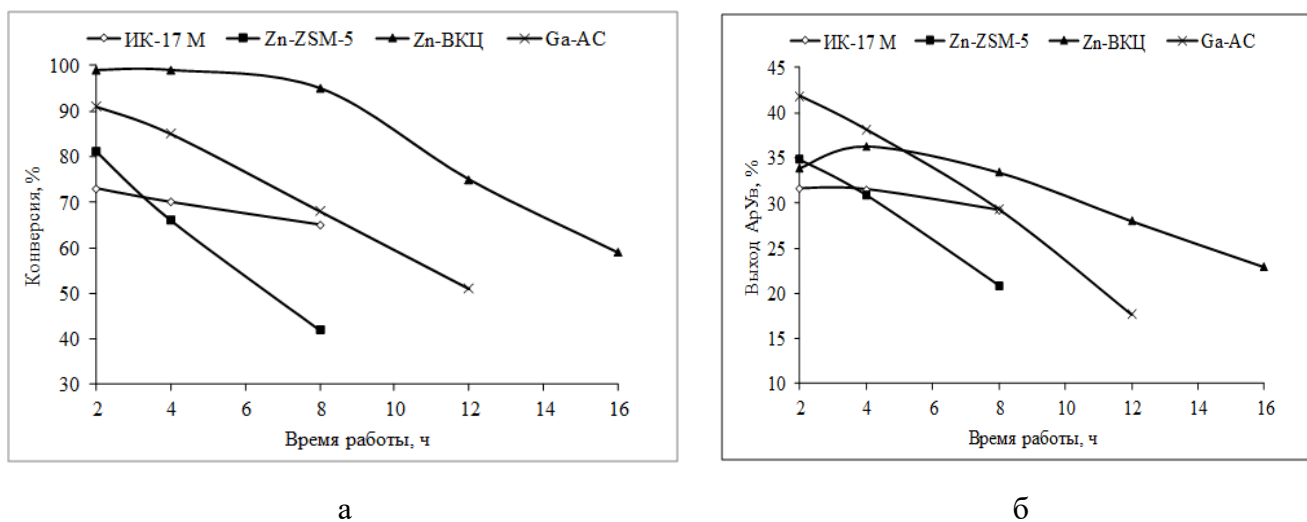


Рисунок 5.11 – Изменение конверсии (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на цеолитсодержащих катализаторах, со временем их работы в процессе превращения ПБФ-1 ( $T = 550$  °C)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном отличии каталитических свойств рассматриваемых цеолитсодержащих катализаторов, несмотря на принадлежность их основного компонента к одному типу цеолита семейства пентасил.

На гистограмме, представленной на рисунке 5.12, приведены данные по активности цеолитсодержащих катализаторов в процессе ароматизации ПБФ-1 при температуре 600 °С. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что все исследуемые катализаторы проявляют высокую активность в ароматизации ПБФ-1 – выход ароматических углеводородов на них составляет 38,2-44,2 % при практически полном превращении ПБФ.

Итак, можно отметить, что на сегодняшний день созданы цеолитные катализаторы, которые по своим каталитическим свойствам не уступают промышленным аналогам, а по некоторым показателям их превосходят.

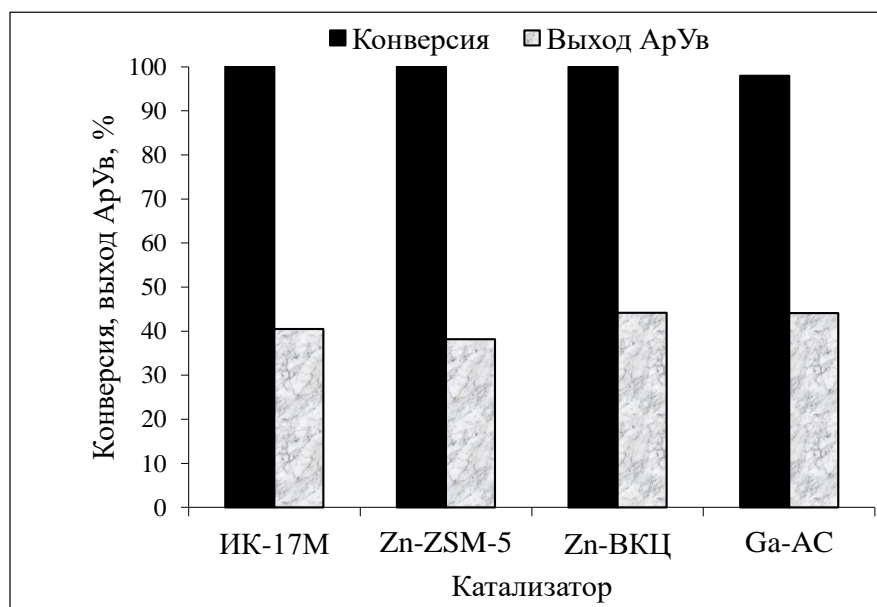


Рисунок 5.12 – Активность исследуемых цеолитсодержащих катализаторов в процессе ароматизации ПБФ-1 (Т = 600 °С)

#### 5.4 Заключение к Главе V

Установлены основные закономерности превращения н-бутана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных активными металлическими компонентами. Показано, что все изученные катализаторы проявляют высокую активность в реакции ароматизации н-бутана, но наибольшей активностью обладает галлоалюмосиликат. Селективность образования ароматических углеводородов на нем при 550 °С достигает 47,0 % при 100 %-ом превращении н-бутана. Наименьшую ароматизирующую активность проявляет

алюмосиликат, выход ароматических углеводородов на котором при этих же условиях процесса составляет 34,9 %. Установлено, что для Zn-содержащего цеолита выход ароматических углеводородов практически линейно связан с конверсией н-бутана, аналогичная зависимость также наблюдается при использовании пропана и пропан-бутановой фракции. Это свидетельствует о том, что выход целевого продукта на катализаторе Zn-АС не зависит от состава используемого газообразного углеводородного сырья. Для образца Ga-АС наблюдается иная зависимость – выход ароматических углеводородов существенно зависит от конверсии исходного углеводородного сырья, резко увеличиваясь при высоких степенях его превращения (более 70 %). Показано, что при введении в цеолит промотирующих добавок формируются активные центры, обладающие различными функциональными особенностями.

Для достижения на исследуемых катализаторах близкой конверсии  $C_3$ ,  $C_4$ -алканов температура процесса превращения н-бутана должна быть на 50 градусов ниже при одинаковых других условиях реакции.

При превращении разной по составу газообразной углеводородной смеси на модифицированных цеолитных катализаторах большое влияние на показатели процесса, наряду с температурой, оказывает компонентный состав исходного сырья – чем выше содержание в нем метана и этана, тем ниже конверсия и выход целевого продукта при проведении процесса в одинаковых реакционных условиях. Для вовлечения этана, и тем более метана, в каталитические превращения требуется существенно более высокие температуры для их ароматизации.

## ВЫВОДЫ

1. Для усовершенствования процесса получения ароматических углеводородов из попутного нефтяного газа изучены закономерности превращения алканов  $C_2-C_4$  на металлсодержащих цеолитных катализаторах. Показано, что наиболее значимыми факторами, влияющими на активность и селективность металлсодержащих цеолитных катализаторов, являются: элементный и фазовый состав катализатора, природа и распределение активных центров, локализация и электронное состояние модифицирующей добавки, а также условия проведения реакции.

2. Установлено, что металлсодержащие цеолитные катализаторы, модифицированные Ga, Zn, Pt и Zr, позволяют получать ароматические углеводороды с селективностью от 43 до 70 % в зависимости от углеводородного состава исходного сырья и химического состава катализатора. Выявлена зависимость ароматизирующей активности катализатора от природы и способа введения модифицирующей добавки. Наибольшее количество ароматических углеводородов из этана образуется на цеолитных катализаторах, содержащих 3,0 % мас. Zn, полученных твердофазным механическим смешением и методом пропитки, а также на биметаллических системах 0,3 % Pt/Ga-AC.

3. С применением физико-химических методов исследования установлены особенности формирования активных центров Zn-, Ga- и Pt-содержащих пентасилов. Обнаружено, что для Zn-содержащего катализатора при введении 3,0 % цинка методом пропитки наблюдается неравномерное его распределение в цеолите, в то время как в образце, в который вводилась та же концентрация цинка методом ионного обмена, распределение цинка по цеолитному носителю практически однородно. При увеличении концентрации цинка до 7,0 мас.% происходит перенос его ионов к поверхности цеолита и агрегирование в плоские структуры. Обнаружено, что при модифицировании цеолита цинком образуются сильные электроакцепторные центры, ответственные за отрыв гидрид-ионов от этана, что обеспечивает его высокую ароматизирующую активность в превращении этана. Показано, что при введении платины в галлоалюмосиликат происходит образование довольно сложных активных центров, включающих как галлий, так и платину. При увеличении концентрации платины в галлоалюмосиликате более 0,1 % наблюдается миграция галлия на внешнюю поверхность кристаллов цеолита, при этом платина образует кластеры в его каналах. Установлено, что с участием Pt-Ga кластеров происходит отрыв гидрид-иона от молекулы этана с образованием этилена, что приводит к ускорению ключевой стадии процесса превращения этана – дегидрирование этана.

4. Выявлена зависимость конверсии и селективности образования продуктов превращения алканов  $C_2-C_4$  от условий проведения процесса. Установлено, что с ростом



температуры процесса степень превращения алканов  $C_2-C_4$  повышается в результате увеличения скорости протекания реакций крекинга и дегидрирования. В зависимости от длины углеводородной цепи исходных молекул алкана значительное увеличение их степени превращения наблюдается в температурном интервале 500–650 °С. Основными продуктами в жидкой фазе являются бензол, толуол, ксилолы, алкилбензолы и нафталиновые углеводороды. С ростом объемной скорости подачи сырья наблюдается снижение конверсии и выхода ароматических углеводородов, при этом селективность их образования изменяется незначительно. Показано, что концентрация бензола и толуола увеличивается с повышением времени контакта, содержание алкилбензолов проходит через максимум, свидетельствующий о том, что они подвергаются в ходе реакции различным превращениям, а концентрация нафталинов во всем исследуемом интервале монотонно возрастает, т.е. нафталин и его гомологи не являются первичными продуктами реакции, а образуются из моноциклических ароматических углеводородов в результате реакции конденсации, которая наиболее интенсивно протекает при больших временах контакта.

5. Сравнительными исследованиями активности цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных активными металлическими компонентами, в процессе превращения алканов  $C_3-C_4$  установлено, что для Zn-содержащего цеолита выход ароматических углеводородов не зависит от состава используемого газообразного углеводородного сырья. В то же время, для галлоалюмосиликата выход ароматических углеводородов существенно зависит от конверсии исходного углеводородного сырья, резко увеличиваясь при высоких степенях его превращения (более 70 %). Обнаруженные отличия в поведении катализаторов связаны с различными функциональными особенностями их активных центров, формирующихся при введении металлов в цеолитную матрицу.

6. Разработаны новые каталитические системы на основе элементоалюмосиликатов структурного типа ZSM-5, оптимизированы условия их синтеза и химический состав, которые позволяют получать ароматические углеводороды из пропана с высокой селективностью. Показано, что введение на стадии гидротермального синтеза катионов цинка, галлия, циркония и индия приводит к частичному изменению морфологии цеолита. Установлено присутствие этих элементов там, где нет содержащих их частиц или кластеров, что позволяет предположить предельно дисперсное (ионное) состояние атомов данных элементов в цеолите. Установлено, что катионы In и Zn закреплены на ионах кислорода в каналах цеолита, при этом часть In локализована на его внешней поверхности. Высокое значение энергии связи Zn3d объясняет стабильность ионов цинка в структуре Zn-AC во время реакции, а относительно низкие энергии связи Zr3d и In3d обуславливают наблюдаемое кластерирование ионов циркония и индия при нагреве электронным пучком, происходящее одновременно с деструкцией каналов цеолита.

Показано, что в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды при температурах до 600 °С элементоалюмосиликаты проявляют достаточно высокую стабильность работы, что связано с оптимизацией структурного состояния активных центров в образцах, полученных в условиях совместной кристаллизации гидротермальным методом.

7. Установлено влияние природы структурообразующего агента и структурного типа цеолита на физико-химические и каталитические свойства Zn-содержащего катализатора в процессе ароматизации этана и пропана. Показано, что наиболее эффективным катализатором этого процесса является цеолит структурного типа ZSM-5, синтезированный с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина и модифицированный цинком.

8. Исследованы кинетические закономерности превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе и показано, что полученные экспериментальным путем данные подтверждают существующие представления о механизме протекания реакции. Показано, что наиболее вероятным маршрутом превращения пропана на галлийсодержащем цеолитном катализаторе является следующий: пропан → олефины C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> (диеновые и ацетиленовые соединения) → олефины C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub> → арены. Такой путь формирования ароматических структур объясняет повышенную селективность образования ароматических углеводородов на металлсодержащих цеолитах типа ZSM-5 по сравнению с немодифицированными образцами. Помимо основного направления процесс ароматизации пропана характеризуется протеканием ряда последовательных и параллельных реакций, приводящих к образованию побочных продуктов – газа и кокса.

9. Установлены особенности формирования и локализации коксовых отложений в ходе протекания процесса ароматизации алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> на металлсодержащих пентасилах. Для Zn-содержащего цеолитного катализатора установлено образование углеродных отложений с сильно разупорядоченной графитоподобной структурой и в форме нитевидных структур, в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев. Формирование углеродных отложений на частицах цинка происходит при взаимодействии цинка с продуктом дегидрирования этана до ацетилена с образованием неустойчивого карбида металла, который при последующем распаде дает углерод в виде тонких графеновых слоев. Для Ga-содержащих цеолитов обнаружены небольшие отложения графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, который приводит к дезактивации их поверхности, а также характерно присутствие нитевидных отложений волокнистого углерода графитоподобной структуры с толщиной волокон 20-30 нм.

10. Проведен сравнительный анализ активности и стабильности цеолитсодержащих катализаторов, полученных в лабораторных и промышленных условиях, в процессе превращения пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды. Показано, что по

своим каталитическим свойствам лабораторные образцы катализаторов не только не уступают известным отечественным и зарубежным каталитическим системам, создаваемым для производства ароматических соединений из легких алканов, но и обладают более высокой активностью и стабильностью.

11. На основании полученных данных комплексных исследований сформулированы научные подходы к формированию высокоактивных и высокоселективных катализаторов ароматизации алканов  $C_2-C_4$ , рекомендованы оптимальные условия проведения процесса в зависимости от состава исходного сырья, предложены пути повышения времени стабильной работы катализаторов. В случае превращения этана наиболее эффективными катализаторами являются цеолиты с добавкой 3,0 % мас. ZnO методами твердофазного механического смешения или пропитки, а также биметаллическая цеолитная система – 0,3 % Pt/Ga-AC. Процесс следует проводить при температуре 600-650 °C и объемной скорости подачи этана 500-800 ч<sup>-1</sup>. Пропан селективно превращается в ароматические углеводороды на элементоалюмосиликатах, в состав которых входят Ga, Zn и Zr. Для получения максимального количества ароматических углеводородов из пропана температура процесса должна быть не ниже 550 °C. Наибольшую активность в отношении образования ароматических углеводородов из н-бутана проявляет галлоалюмосиликат, выход которых при 550 °C достигает 47,0 % при 100 %-ом превращении сырья. Использование цеолита структурного типа ZSM-5, синтезированного с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина и модифицированного активными элементами методом пропитки или на стадии гидротермального синтеза, позволяет достигать наибольшей продолжительности стабильной работы катализаторов в процессе ароматизации алканов  $C_2-C_4$ .

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ArУв –	Ароматические углеводороды
АС –	Алюмосиликат
БКЦ –	Бренстедовские кислотные центры
БТК –	Бензол–Толуол–Ксилол
ВКЦ –	Высококремнеземные цеолиты
ГЖХ –	Газожидкостная хроматография
ГМДА –	Гексаметилендиамин
ДТА –	Дифференциально-термический анализ
ИКС –	Инфракрасная спектроскопия
ЛКЦ –	Льюисовские кислотные центры
ПНГ –	Попутный нефтяной газ
ПЭМВР –	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РЗЭ –	Редкоземельные элементы
РФА –	Рентгенофазовый анализ
РФЭС –	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ –	Сканирующая электронная микроскопия
ТГ –	Термогравиметрия
ТПД –	Температурно-программированная десорбция
ТПО –	Температурно-программированное окисление
Э-АС –	Элементоалюмосиликаты
Э-С –	Элементосиликаты
ЭПР –	Электронный парамагнитный резонанс
ЯМР –	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса
АЕЛ –	Цеолит АЛПО 11
ВЕА –	Цеолит типа Бета
DRIFT –	ИК-Фурье-спектроскопия диффузного отражения
EDX –	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
EXAFS –	Расширенная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей
FAU –	Фожазит
FCC –	Каталитический крекинг
FER –	Феррит
HAADF-STEM –	Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с использованием широкоугольного кругового детектора темного поля
MAS –	Масс-спектроскопия

MFI –	Mordenite framework inverted
MOR –	Морденит
TEM –	Просвечивающая электронная микроскопия
TON –	Цеолит Тета 1
XANES –	X-ray Absorption Near Edge Structure (Поглощение рентгеновских лучей вблизи краевой структуры)
XPRPD –	Порошковая рентгеновская дифракция
XRD –	Рентгенодифракционный анализ
ZSM –	Zeolit of Socony Mobil

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Книжников, А. Ю. Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа в России: ежегодный обзор / А. Ю. Книжников, К. В. Кочи, Е. А. Кутепова. – М.: WWF-России. – 2011. – 46 с.
2. Книжников, А.Ю. Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа в России / А.Ю. Книжников, Н.Н. Пусенкова // Выпуск 1 (рабочие материалы) ежегодного обзора проблемы в рамках проекта ИМЭМО РАН и WWF России «Экология и Энергетика. Международный контекст». – М.: WWF-России. – 2009. – 25 с.
3. Постановление Правительства РФ от 08.01.2009, №7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках».
4. Weitkamp, J. Novel zeolite catalysis to create value from surplus aromatics: preparation of C<sub>2</sub>+n-alkanes, a high-quality synthetic steamcracker feedstock / J. Weitkamp, A. Raichle, Y. Traa // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 222. – P. 277–297.
5. Wei, Y. Production of light olefins and aromatic hydrocarbons through catalytic cracking of naphtha at lowered temperature / Y. Wei, Z. Liu, G. Wang, Y. Qi, L. Xu, P. Xie, Y. He // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2005. – V. 158. – P. 1223–1230.
6. Ечевский, Г. В. Получение ароматических углеводородов из ПНГ и других легких фракций / Г. В. Ечевский // *Нефтегазовые технологии.* – 2012. – Т. 4. – С. 92–96.
7. Song, J. The effect of Fe on Pt particle states in Pt/KL catalysts / J. Song, H. Ma, Z. Tian, L. Yan, Z. Xu, Q. Liu, W. Qu // *Appl. Catal. A Gen.* – 2015. – V. 492. – P. 31–37.
8. Ahuja, R. Catalytic dehydroaromatization of n-alkanes by pincer-ligated iridium complexes/ R. Ahuja, B. Punji, M. Findlater, C. Supplee, W. Schinski, M. Brookhart, A. S. Goldman // *Nat. Chem.* – 2011. – V. 3. – P. 167–171.
9. Su, X. Synthesis of microscale and nanoscale ZSM-5 zeolites: effect of particle size and acidity of Zn modified ZSM-5 zeolites on aromatization performance / X. Su, W. Zan, X. Bai, G. Wang, W. Wu // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – P. 1943–1952.
10. Zeng, C. 2018 petroleum & chemical industry development report / C. Zeng, Q. Hu // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2019. – V. 27. – P. 2606–2614.
11. Li, Q. Catalytic co-aromatization of methane and heptane as an alkane model compound over Zn-Ga/ZSM-5: a mechanistic study / Q. Li, P. He, J. Jarvis, A. Bhattacharya, X. Mao, A. Wang, G.M. Bernard, V. K. Michaelis, H. Zeng, L. Liu, H. Song // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – V. 236. – P. 13–24.
12. Victor de O. Rodrigues. On catalyst activation and reaction mechanisms in propane aromatization on Ga/HZSM5 catalysts / Victor de O. Rodrigues, Arnaldo C. Faro Jr. // *Appl. Catal. A*

Gen. – 2012. – P. 68–77.

13. Mart'inez, C. Inorganic molecular sieves: preparation, modification and industrial application in catalytic processes / C. Mart'inez, A. Corma // *Coord Chem Rev.* – 2011. – V. 255. – P. 1558–1580.

14. Gilson, J-P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry / J-P. Gilson, W. Vermeiren // *Top Catal.* – 2009. – V. 52. – P. 1131–1161.

15. Raad, M. Catalytic properties of Ga-containing MFI-type zeolite in cyclohexane dehydrogenation and propane aromatization / M. Raad, A. Astafan, S. Hamieh, J. Toufaily, T. Hamieh, J.D. Comparot, C. Canaff, T.J. Daou, J. Patarin, L. Pinard // *J. Catal.* – 2018. – V. 365. – P. 376–390.

16. Jongpatiwut, S. n-Octane aromatization on a Pt/KL catalyst prepared by vapor-phase impregnation / S. Jongpatiwut, P. Sackamduang, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco // *J. Catal.* – 2003. – V. 218. – P. 1–11.

17. Kumar, N. Synthesis, characterization and application of H-MCM 22, Ga-MCM-22 and Zn-MCM-22 zeolite catalysts in the aromatization of n butane / N. Kumar, L.-E. Lindfors // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – V. 147. – P. 175–187.

18. Yin, X. Synthesis of the nanosized MCM-22 zeolite and its catalytic performance in methane dehydro-aromatization reaction / X. Yin, N. Chu, J. Yang, J. Wang, Z. Li // *Catal. Commun.* – 2014. – V. 43. – P. 218–222.

19. Azzam, K. G. Aromatization of hexane over Pt/ KL catalyst: Role of intracrystalline diffusion on catalyst performance using isotope labeling / K.G. Azzam, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis // *J. Catal.* – 2010. – V. 270. – P. 242–248.

20. Chen, N. Y. M2 Forming-a process for aromatization of light hydrocarbons / N.Y. Chen, T.Y. Yan // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* – 1986. – V. 25. – P. 151–155.

21. UOP LLC. Cyclar process. Des Plaines: UOP 2001; Cyclar TM process, brochure, UOP website. See: <http://www.uop.com/objects/46%20cyclar:pd>

22. Nagamori, Y. Converting light hydrocarbons containing olefins to aromatics (alpha process)/ Y. Nagamori, M. Kawase // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1998. – V. 21. – P. 439-445.

23. Мегедь, А. А. Ароматизация низших парафинов в процессе Аркон® / А. А Мегедь, А. Ю. Аджиев, С. Н. Корсаков, С. Ф. Севостьянова // *Нефть, Газ и Бизнес.* – 2003. – Т. 3. – С. 55–57.

24. Фалькевич, Г. С. Каталитическая переработка олефинсодержащих газов нефтепереработки и нефтехимии как важный фактор повышения эффективности производства моторных топлив и улучшения их экологических свойств / Г. С. Фалькевич, Н. Н. Ростанин, Б. К. Нефедов, Г. В. Иняева // *Катализ в промышленности.* – 2001. – № 2. – С. 36-44.

25. Swift, J. D. The RZ Platforming process: Something new in aromatics technology / J. D.

- Swift, M. D. Moser, M. B. Russ, R. S. Haizmann // *Hydrocarbon Technol. Int.* – 1995. – P. 86–89.
26. Иванова, И. Инновации в области цеолитного катализа / И. Иванова, О. Пономарева, Е. Андриако, Н. Нестеренко // *Энергетическая политика.* – 2021. – № 6. – С. 68–79.
27. Травкина, О.С. Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России / О.С. Травкина, М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов // *Катализ в промышленности.* – 2021. – Т. 21. – № 5. – С. 297–307.
28. Миначев Х. М. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила / Х. М. Миначев, А. А. Дергачев // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59. – № 9. – С. 1522–1554.
29. Coombs, D. S. Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names / D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini // *The Canadian Mineralogist.* – 1997. – V. 35. – P. 1571–1606.
30. Granda Valdés, M. Zeolites and zeolite – based materials in analytical chemistry / M. Granda Valdés, A. I. Pérez-Cordoves, M. E. Díaz-García // *Trends in Analytical Chemistry.* – 2006. – V. 25. – P. 24–30.
31. Baerlocher, C. Atlas of Zeolite Framework Types (6th ed.) / C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. – New York: Elsevier Inc., 2007. – 404 p.
32. Миначев, Х. М. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила / Х. М. Миначев, Д. А. Кондратьев // *Успехи химии.* – 1983. – Т. 52. – № 12. – С. 1921–1973.
33. Нефедов, Б. К. Способы получения высококремнеземных цеолитов / Б. К. Нефедов, Т. В. Алексеев, Л. Д. Коновальчиков // *Химия и технология топлив и масел.* – 1983. – № 7. – С. 42–46.
34. Ионе, К. Г. Цеолиты – катализаторы синтеза углеводородных топлив / К. Г. Ионе // *Вестник АН СССР.* – 1983. – № 6. – С. 75–88.
35. Нефедов, Б. К. Производство высококремнеземных цеолитов и катализаторов на их основе / Б. К. Нефедов // *Химия и технология топлив и масел.* – 1992. – № 3. – С. 2–7.
36. Баррер, Р. Гидротермальная химия цеолитов / Р. Баррер. – М.: Мир, 1985. – 420 с.
37. Брек, Д. Н. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Н. Брек. – М.: Мир, 1976. – 782 с.
38. Dwyer, J. Zeolite structure, composition and catalysis / J. Dwyer // *Chem. and Ind.* – 1984. – № 7. – P. 258–269.
39. Sand, L. B. Zeolite synthesis and crystallization / L. B. Sand // *Pure and Appl. Chem.* – 1980. – V. 152. – № 9. – P. 2105–2113.



40. Kokotailo, G. T. Structure of synthetic zeolite ZSM-5 / G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier // *Nature*. – 1978. – V. 272. – P. 437–438.
41. Barrer, R. M. Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites / R. M. Barrer // *Pure and Applied Chemistry*. – 1979. – V. 51. – P. 1091–1100.
42. International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org>
43. Olson, D. H. Crystal structure and structure related properties of ZSM-5 / D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1981. – V. 85. – P. 2238–2243.
44. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger // *Pure and Applied Chemistry*. – 1994. – V. 66. – P. 1739–1758.
45. Rollmann, L. D. Systematics of shape selectivity in common zeolite / L. D. Rollmann // *J.Catal.* – 1977. – V. 47. – N. 1. – P. 113–121.
46. Derouane, E. G. Reply to comments on "molecular traffic control" in zeolite ZSM-5 / E. G. Derouane, Z. Gabelica // *J.Catal.* – 1981. – V. 70. – N. 1. – P. 238–239.
47. Moshoeshoe, M. A Review of the chemistry, structure, Properties and Applications of zeolites / M. Moshoeshoe, M. S. Nadiye-Tabbiruka, V. Obuseng // *American Journal of Materials Science*. – 2017. – V. 7. – P. 196–221.
48. Nyankson, E. Synthesis and characterization of zeolite-A and Zn-exchanged zeolite-A based on natural aluminosilicates and their potential applications / E. Nyankson, J. K. Efavi, A. Yaya, G. Manu, K. Asare, J. Daafuor // *Cogent Engineering*. – 2018. – V. 5. – P. 1–23.
49. Ruíz-Baltazar, A. Preparation and characterization of natural zeolite modified with iron nanoparticles / A. Ruíz-Baltazar, R. Esparza, M. Gonzalez, G. Rosas, R. Pérez // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – V. 2015. – P. 1–8.
50. Manafia, S. Production of zeolite using different methods / S. Manafia and S. Jougehhdoust // in proceedings of the Iran International Zeolite Conference. Tehran, Iran. – 2008. – P. 1–7.
51. Luo, J. Hydrothermal synthesis of sodalite on alkali-activated coal fly ash for removal of lead ions / J. Luo, H. Zhang, J. Yang // *Procedia Environmental Sciences*. – 2016. – V. 31. – P. 605–614.
52. Omisanya, N. O. Synthesis and characterization of zeolite a for adsorption refrigeration application / N. O. Omisanya, C. O. Folayan, S. Y. Aku, S. S. Adefila // *Advances in Applied Science Research*. – 2012. – V. 6. – P. 3746–3754.
53. Ng, E-P. Chapter 12 – Environmental synthesis concerns of zeolites / E-P. Ng, X. Zou, S. Mintova // *New and future developments in catalysis*. – 2013. – P. 289–310.

54. Кадик, А. А. Вода в магматических расплавах / А. А. Кадик, Е. Б. Лебедев, Н. И. Хитаров. – М. : Наука, 1971. – 265 с.
55. Balkishnan, I. Catalytic activity and selectivity in the conversion of methanol to light olefin / I. Balkrishnan, B. S. Rao, S. G. Hegde, A. N. Kotasthane, S. B. Kulkarni, P. Ratnaswamy // *J. Mol. Catal.* – 1982. – V. 17. – № 2-3. – P. 261–270.
56. Mumpton, F. A. Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use / F. A. Mumpton, W. C. Ormsby // Pergamon Press. – 1978. – P. 113.
57. Angell, C. L. Molecular Sieves II / C. L. Angell, W. H. Flank // American Chemical Society Symposium. – 1977. – N. 40. – P. 194.
58. Process for Producing Propylene Oxide // U.S. Patent 6646138. 2003 / N. Oku, T. Seo.
59. Barrer, R. M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Ni trogenous aluminosilicates / R. M. Barrer, P. J. Denny // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 971–982.
60. Xu, W. Simultaneous Crystallization of Two Dissimilar Zeolites from the System Ethylenediamine- $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Triethylamine / W. Xu, J. Dong, Jian. Li. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – P. 131–132.
61. Xu, W. Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5 / W. Xu, J. Dong, Jin. Li, Jian. Li, F. Wu. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – P. 755–756.
62. Kamimura, Y. Crystallization behavior of zeolite Beta in OSDA-free, seed-assisted synthesis / Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, T. Okubo // *The Journal of Physical Chemisnry: C.* – 2011. – V. 115. – P. 744–750.
63. Shen, Y. Nonionic emulsion-mediated synthesis of zeolite beta / Y. Shen, Y. Zhang, C. Jin, Y. Gao, W. Gao, L. Cui // *Bulletin of Materials Science.* – 2011. – V. 34. – P. 755–758.
64. Carr, C. S. Non-ionic microemulsion-mediated growth of Zeolite A / C. S. Carr, D. F. Shantz // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2005. – V. 85. – P. 284–292.
65. Lee, S. Synthesis, characterization, and growth rates of germanium silicalite-1 grown from clear solutions / S. Lee, D. F. Shantz // *The Journal of Physical Chemisnry: B.* – 2006. – V. 110. – P. 21430–21437.
66. Lee, S. High temperature synthesis of Silicalite-1 in cationic microemulsions / S. Lee, D. F. Shantz // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2005. – V. 86. – P. 268–276.
67. Perego, C. Experimental and computational study of beta in cumine synthesis / C. Perego, S. Amarilli // *Microporous Materials.* – 1996. – V. 6. – P. 395-404.
68. Pan, T. Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: a short review / T. Pan, Z. Wu, C. Alex, K. Yip // *Catalysts.* – 2019. – V. 9. – P.1–18.
69. Pamham, E. R. The ionothermal synthesis of cobalt aluminophosphate zeolite frameworks / E. R. Pamham, R. E. Morris // *Journal of the American Chemical Society.* – 2006. – V.

128. – P. 2204–2205.

70. Xiao, Y. Mechanism on solvent-free crystallization of NaA zeolite / Y. Xiao, N. Sheng, Y. Chu, Y. Wang, Q. Wu, X. Liu, F. Deng, X. Meng, Z. Feng // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V. 237. – P. 201–209.

71. de Araújo, L. R. G. Synthesis of cubic Y zeolite using a pulsed microwave heating system / L. R. G. de Araújo, C. L. Cavalcante, K. M. Farias, J. M. Sasaki, P. T.C. Freire, F. E. A. Melo, J. Filho // *Materials Research*. – 1999. – V. 2. – No. 2. – P. 105–109.

72. Sathupunya, M. Microwave preparation of Li-zeolite directly from alumatrane and silatrane / M. Sathupunya, E. Gulari, S. Wongkasemjit // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 83. – No. 1. – P. 89–95.

73. Chunfeng, W. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals / W. Chunfeng, L. Jiansheng, S. Xia, W. Lianjun, S. Xiuyun // *Journal of Environmental Sciences*. – 2009. – V. 21. – P. 127–136.

74. Melaningtyas, G. S. A. Synthesis and characterization of NaY zeolite from Bayat natural zeolite: effect of pH on synthesis / G. S. A. Melaningtyas, Y. K. Krisnandi, R. Ekananda // *Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 496. – P. 1–5.

75. Sherry, H. S. Ion Exchange / S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (editors) // *Handbook of zeolite science and technology*. Marcel Dekker. New York. – 2003. – P. 1007.

76. Coker, E. N. Ion exchange | *Inorganic Ion Exchangers* / E. N. Coker // *Encyclopedia of Separation Science*. – 2000. – P. 1584–1595.

77. Low temperature-high temperature two-stage ion exchange of zeolites // U.S. Patents 3677698. 1972 / H. S. Sherry, A.B. Schwartz.

78. Process for the exchange of crystalline zeolites // U.S. Patents 4459271. 1984 / J. Lim, M. Brady, A. Humphries.

79. Волков, В. Ю. Влияние термической обработки на адсорбционные и каталитические свойства СВК-цеолитов / В. Ю. Волков, М. А. Калико, Б. А. Липкинд, В. В. Задымов // *Химия и технология топлив и масел*. – 1982. – № 6. – С. 8–10.

80. Lamberti, C. CuI-Y and CuII-Y zeolites: a XANES, EXAFS and visible-NIR study / C. Lamberti, G. Spoto, D. Scarano and etc. // *Chem. Phys. Lett*. – 1997. – V. 269. – P. 500.

81. Barrer, R. M. Thermodynamics and thermochemistry of cation exchange in zeolite Y / R. M. Barrer, J. A. Davies, L. V. C. Rees // *J. Inorg. Nucl. Chem*. – 1968. – V. 30. – P. 3333.

82. Dyer, A. Cation exchange in high silica zeolites / A. Dyer, T. I. Emms // *J. Mater. Chem*. – 2005. – V. 15. – P. 5012–5021.

83. Occhiuzzi, M. Unusual complete reduction of Cu<sup>2+</sup> species in Cu-ZSM-5 zeolites under vacuum treatment at high temperature / M. Occhiuzzi, G. Fierro, G. Ferraris, G. Moretti // *Chem*.

Mater. – 2012. – V. 24. – P. 2022.

84. Beutel, T. Redox Chemistry of Cu/ZSM-5 / Beutel T., Sarkany J., Lei G. and etc. / J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 845.

85. Hadjiivanov, K. FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Cu-ZSM-5: Evidence of the Formation of  $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$  Species / K. Hadjiivanov // J. Catal. – 2000. – V. 191. – P. 480.

86. D.P. Matthews, L.V.C. Rees. In: TSR Prasado Rao, ed. Advances in Catalysis Science and Technology. New Dehli: Wiley Eastern Ltd., 1985, p 493

87. McAleer, A. M. Ion exchange and aluminium distributions in ZSM-5 zeolites / A. M. McAleer, L. V. C. Rees, A. K. Nowak. // Zeolites. – 1991. – V. 11. – P. 329–336.

88. McCusker, L. B. Crystal structures of fully zinc(II)-exchanged zeolite A, hydrated and partially dehydrated at 600 degree C / L. B. McCusker, K. Seff. // J. Phys. Chem. – 1981. – V. 85. – P. 405–410.

89. Beyer, H. K. Catalysis by Microporous Materials / H.K. Beyer, A. Hagen, K.-H. Hallmeier, C. Hennig, R. Szargan, T. Inui, F. Roessner. – A.: Elsevier, 1995. – 195 p.

90. Biscardi, J. A. Structure and Density of active Zn species in Zn/H-ZSM5 propane aromatization catalysts / J. A. Biscardi, G. D. Meitzner, E. Iglesia // J. Catal.. – 1998. – V. 179. – P. 192–202.

91. Drozdová, L. Non-empirical quantum mechanical calculations on pentasil-type zeolites / L. Drozdová, R. Prins, J. Dedecek, Z. Sobalík, B. Wichterlová // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 2240–2248.

92. Wichterlová, B. Redox catalysis over metallo-zeolites: Contribution to environmental catalysis / B. Wichterlová, Z. Sobalík, J. Dědeček // Appl. Catal. B. – 2003. – V. 41. – P. 97–114.

93. Sklenak, S. Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR and DFT/MM calculations / S. Sklenak, J. Dědeček, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, M. Sierka, J. Sauer // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – V. 11 – P. 1237–1247.

94. Dedecek, J. Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al pairs in the ZSM-5 zeolite framework on the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra. A combined high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR and DFT/MM study / J. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlova, V. Gábová, J. Brus, M. Sierka, J. Sauer // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 1447–1458.

95. Степанов, А. А. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных Mo и Re / А. А. Степанов, В. И. Зайковский, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмеригов // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 1. – С. 83–90.

96. Ульянова, Н. Ю. Синтез, исследование каталитической и биологической

активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра: дис. ... канд. хим. наук: защищена 11.10.2016 / Ульянова Наталья Юрьевна. – Санкт-Петербург, 2016. – 139 с.

97. Цеолитный катализатор, способ его приготовления и способ превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в высокооктановый компонент бензина / Патент РФ № 2323778, Заявка № 2006142407, Приоритет 30 ноября 2006 г., Зарегистрирован 10 мая 2008 г. 5 с. // Л. М. Величкина, А. В. Восмерилов, Г. В. Иванов

98. Кучеров, А. В. Реакция в твердой фазе как метод введения катионов переходных металлов в высококремнистые цеолиты / А. В. Кучеров, А. А. Слинкин // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – С. 1687–1711.

99. Бакланова, О.Н. Влияние механической активации на свойства носителей и катализаторов нефтепереработки / О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, А.В. Василевич, О.А. Княжева // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62. – № 1-2. – С. 131-140.

100. Hagen, A. Ethane to aromatic hydrocarbons: past, present, future / A. Hegen, F. Roessner // Catal. Rev. Sci. Eng. – 2000. – V. 42. – N. 4. – P. 403–437.

101. Лapidус, А. Л. Цинкцеолитные катализаторы ароматизации этана, полученные методом твердофазного модифицирования / А. Л. Лapidус, А. А. Дергачев, В. А. Костина и др. // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2003. – № 5. – С. 1035–1040.

102. Baklanova, O.N. Influence of mechanical activation on the properties of oil refining supports and catalysts / O.N. Baklanova, A.V. Lavrenov, A.V. Vasilevich, O.A. Knyazheva // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – Т. 90. – № 3. – С. 523-531.

103. Minachev, Kh.M. Formation of active centres for light paraffins aromatization in Zn-pentasil prepared by solid-state reaction / Kh.M.Minachev, M.S. Kharson, A.A. Dergachev, A.A.Tyurin, T.N.Bondarenko // Doklady Akademii nauk. – 1993. – Т. 333. – № 1. – С. 45–47.

104. Лapidус, А. Л. Цинкцеолитные катализаторы ароматизации этана, полученные методом твердофазного модифицирования / А. Л. Лapidус, А. А. Дергачев, В. А. Костина, И. В. Мишин // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2003. – № 5. – С. 1035–1040.

105. Лapidус, А. Л. Ароматизация этана и пропана (компонентов природного и попутных газов) на цеолитах ZnO + ZSM-5 / А. Л. Лapidус, В. А. Костина, А. А. Дергачев, А. А. Силакова // Наука и техника в газовой промышленности. – 2008. – №1. – С. 71–78.

106. Hagen, A. Conversion of ethane into aromatic hydrocarbons on zinc containing ZSM-5 zeolites prepared by solid state ion exchange / A. Hagen, F. Roessner // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1994. – V. 83. – P. 313–320.

107. Salzer, R. In situ investigation of solid state Ion exchange in zeolites using Fourier transform infrared spectroscopy / R. Salzer, U. Finster, F. Roessner, K.-H. Steinberg, P. Kläeboe //

Analyst. – 1992. – V. 117. – P. 351–354.

108. Onyestyák, G. Comparison of hydrosulfurization zeolite catalysts prepared in different ways / G. Onyestyák, D. Kalló, J. Papp Jr. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1991. – V. 69. – P. 287–294.

109. Onyestyák, G. Solid-state ion exchange dynamics of cadmium in zeolite Y / G. Onyestyák // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2008. – V. 174. – P. 877–880.

110. Лapidус, А. Л. Ароматизация этана на цеолитах Ga + Pt/HZSM-5, полученных методом твердофазного модифицирования / А. Л. Лapidус, В. А. Павлова, Н. В. Некрасов, А. А. Дергачев // *Нефтехимия.* – 2010. – Т. 50. – № 2. – С. 126–131.

111. Li, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization / B. Li, S. Li, N. Li, H. Chen, W. Zhang, X. Bao, B. Lin // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2006. – V. 88. – N. 1–3. – P. 244–253.

112. Biscardi, J. A. Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified H-ZSM5 / J. A. Biscardi, E. Iglesia. // *Catal. Today.* – 1996. – V. 31. – P. 207–231.

113. Kazansky, V. B. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation / V. B. Kazansky, V. Yu. Borovkov, A. I. Serikh, R. A. van Santen, B. G. Anderson // *Catalysis Letters.* – 2000. – V. 66. – P. 39–47.

114. Yakerson, V. I. The properties of zink and gallium containing pentasils – the catalysts for the aromatization of lower alkanes / V. I. Yakerson, T. V. Vasina, L. I. Lafer, V. P. Sytnyk, G. L. Dykh, A. V. Mokhov, O. V. Bragin, Kh. M. Minachev // *Catal. Lett.* – 1989. – V. 3. – P. 339–346.

115. Shpiro, E. S. New active sites induced by hydrogen spillover in reduced Pt-Ga/ZSM-5 aromatization catalysts / E. S. Shpiro, D. P. Shevchenko, R. V. Dmitriev, O. P. Tkachenko, Kh. M. Minachev // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1993. – V. 77. – P. 159–164.

116. Кутепов, Б.И. Исследование закономерностей процесса ароматизации пропана на каталитических системах с различной дисперсностью кристаллов цеолита ZSM-5 / Б.И. Кутепов, А.Ф. Ахметов, Ш.С. Хамзина, Э.Р. Гимазитдинов // *Башкирский химический журнал.* – 2018. – Т. 25. – № 2. – С. 132–138.

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

118. Solymosi, F. Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxides. Formation of benzene from methane / F. Solymosi, E. Erdöhelyi, A. Szöke // *Catal. Lett.* – 1995. – V. 32. – P. 43–53.

119. Solymosi, F. Conversion of methane to benzene over Mo<sub>2</sub>C and Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5 catalysts / F. Solymosi, A. Szöke, J. Cserényi // *Catal. Lett.* – 1996. – V. 39. – P. 157–161.

120. Solymosi, F. Aromatization of Methane over Supported and Unsupported Mo-Based Catalysts / F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szöke, T. Bánsági, A. Oszkó // *J. Catal.* – 1997. – V. 165. – P. 150–161.
121. Weckhuysen, B. M. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts / B. M. Weckhuysen, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford // *Catal. Lett.* – 1998. – V. 52. – P. 31–36.
122. Wang, D. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene / D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek // *J. Catal.* – 1997. – V. 169. – P. 347–358.
123. Ионе, К.Г. Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов / К.Г. Ионе, А.А. Вострикова / *Успехи химии.* – Москва, 1987. – № 3. – Т. 56. – С. 393 – 427.
124. Бокий, Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964. – Т. 1. – 490 с.
125. Haag, W. O. Proceedings Intern / W. A. Haag, R. M. Dessau // *Congress Catal. in Berlin, Germany*, – 1984. – V. II. – P. 305. Dechema-Verlag: Frankfurt am Main, Germany.
126. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин; под ред. Я. С. Уманского. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.
127. Гиллер, Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний / Я. Л. Гиллер. – М.: Изд-во Недра, 1966. – Т. 1, 2. – 726 с.
128. Vostrikova, L. A. Preparation and properties of borosilicates with a zeolite structure / L. A. Vostrikova, A. V. Petrova, V. M. Mastichin, K. G. Ione // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis.* – 1984. – V. 26. – No. 3-4. – P. 291–295.
129. Vostrikova, L. A. Synthesis of crystalline metal silicates having zeolite structure and study of their catalytic properties / L. A. Vostrikova, K. Ione, V. M. Mastichin // *J. Molec. Catal.* – 1985. – V. 31. – P. 355–370.
130. Berlier, G. Evolution of extraframework iron species in Fe silicalite: 1. Effect of Fe content, activation temperature, and interaction with redox agents / G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fisicaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, C. Lamberti // *J. Catal.* – 2002. – V. 208. – P. 64–82.
131. Kumar, M. S. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts: New insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach / M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, A. Bruckner // *J. Catal.* – 2004. – V. 227. – P. 384–397.
132. Ferretti, A. M. Evolution of Extraframework iron species in Fe silicalite: 2. Effect of Steaming / A. M. Ferretti, C. Oliva, L. Forni, G. Berlier, A. Zecchina, C. Lamberti // *J. Catal.* – 2002. – V. 208. – P. 83–88.

133. Hensen, E. J. M. Effect of high-temperature treatment on Fe/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of FeCl<sub>3</sub> I. Physicochemical characterization / E. J. M. Hensen, Q. Zhu, M. Hendrix, A. R. Overweg, P. J. Kooyman, M. V. Sychev, R. A. van Santen // *J. Catal.* – 2004. – V. 221. – P. 560–574.
134. Battiston, A. A. Evolution of Fe species during the synthesis of over-exchanged Fe/ZSM5 obtained by chemical vapor deposition of FeCl<sub>3</sub> / A. A. Battiston, J. H. Bitter, F. M. F. de Groot, A. R. Overweg, O. Stephan, J. A. van Bokhoven, P. J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vanko, D. C. Koningsberger // *J. Catal.* – 2003. – V. 213. – P. 251–271.
135. Dubkov, K. A. Evolution of Iron States and Formation of  $\alpha$ -Sites upon Activation of FeZSM-5 Zeolites / K. A. Dubkov, N. S. Ovanesyan, A. A. Shteinman, E. V. Starokon, G. I. Panov // *J. Catal.* – 2002. – V. 207. – P. 341–352.
136. Millet, J. M. M. Mössbauer spectroscopy in heterogeneous catalysis / J. M. M. Millet // *Adv. Catal.* – 2007. – V. 51. – P. 309–350.
137. Perez-Ramirez, J. Physicochemical Characterization of Isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation / J. Perez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Domenech, A. Ribera, I. Arends // *J. Catal.* – 2002. – V. 207. – P. 113–126.
138. Singh, L. H. Local structure and magnetic properties of cubic iron oxide nanoparticles formed in zeolite as deduced using Mössbauer spectroscopy / L. H. Singh, R. Govindaraj, G. Amarendra, C. S. Sundar // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 193104.
139. Tuel, A. Investigation of structural iron species in Fe-mesoporous silicas by spectroscopic techniques / A. Tuel, I. Arcon, J. M. M. Millet // *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – P. 3501–3510.
140. Zecchina, A. Structure and nuclearity of active sites in Fe-zeolites: comparison with iron sites in enzymes and homogeneous catalysts / A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2007. – V. 9. – P. 3483–3499.
141. Berlier, G. IR spectroscopy of adsorbed NO as a useful tool for the characterisation of low concentrated Fe-silicalite catalysts / G. Berlier, G. Spoto, G. Ricchiardi, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 2002. – V. 182. – P. 359–366.
142. Berlier, G. The role of Al in the structure and reactivity of iron centers in Fe-ZSM-5-based catalysts: a statistically based infrared study / G. Berlier, A. Zecchina, G. Spoto, G. Ricchiardi, S. Bordiga, C. Lamberti // *J. Catal.* – 2003. – V. 215. – P. 264–270.
143. Berlier, G. Anchoring Fe ions to amorphous and crystalline oxides: A means to tune the degree of Fe coordination / G. Berlier, F. Bonino, A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti // *ChemPhysChem.* – 2003. – V. 4. – P. 1073–1078.
144. Berlier, G. Characterization of Fe sites in Fe-zeolites by FTIR spectroscopy of adsorbed



NO: are the spectra obtained in static vacuum and dynamic flow set-ups comparable? / G. Berlier, C. Lamberti, M. Rivallan, G. Mul // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – P. 358–364.

145. Zecchina, A. Infrared studies of the interaction of carbon monoxide and dinitrogen with ferrisilicate MFI-type zeolites / A. Zecchina, F. Geobaldo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Turnes Palomino, C. Otero Areán // *Catal. Lett.* – 1996. – V. 42. – P. 25–33.

146. Bordiga, S. Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods / S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic // *J. Catal.* – 1996. – V. 158. – P. 486–501.

147. Bonino, F. Direct evidence of highly dispersed Iron in Fe-silicate: A raman spectroscopic study / F. Bonino, A. Damin, A. Piovano, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina // *ChemCatChem*. – 2011. – V. 3. – P. 139–142.

148. Полинг, Г. Природа химической связи / Г. Полинг. – М.:Изд-во химической литературы, 1947. – 149 с.

149. Berlier, G. Co-ordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-silicalite upon template removal, activation and interaction with NO: an in situ X-ray absorption study / G. Berlier, G. Spoto, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti // *Microchem. J.* – 2002. – V. 71. – P. 101–116.

150. Berlier, G. Evolution of Extraframework Iron Species in Fe Silicalite 1. Effect of Fe Content, Activation Temperature, and Interaction with Redox Agents / G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fisticaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, C. Lamberti // *J. Catal.* – 2002. – V. 208. – P. 64–82.

151. Berlier, G. Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study / G. Berlier, M. Pourny, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, C. Lamberti // *J. Catal.* – 2005. – V. 229. – P. 45–54.

152. Berlier, G. Behavior of Extraframework Fe Sites in MFI and MCM-22 Zeolites upon Interaction with N<sub>2</sub>O and NO / G. Berlier, C. Prestipino, M. Rivallan, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 22377–22385.

153. Joyner, R. Preparation, Characterization, and Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts / R. Joyner, M. Stockenhuber // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 5963–5976.

154. Choi, S. H. X-ray Absorption Fine Structure Characterization of the Local Structure of Fe in Fe-ZSM-5 / S. H. Choi, B. R. Wood, J. A. Ryder, A. T. Bell // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – P. 11843–11851.

155. Heinrich, F. Fe-ZSM-5 Catalysts for the selective reduction of NO by Isobutane - The

problem of the active sites / F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffler, M. Menzel, W. Grünert // *J. Catal.* – 2002. – V. 212. – P. 157–172.

156. Schwidder, M. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content I. Relations between active site structure and catalytic performance / M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert // *J. Catal.* – 2005. – V. 231. – P. 314–330.

157. Szostak, R. *Handbook of Molecular Sieves* / R. Szostak. – NY.: Van Nostrand Reinhold, 1992. – 584 с.

158. Ионе, К. Г. Синтез углеводородов из метанола на кристаллических силикатах, содержащих В, Ga, Al / К. Г. Ионе, Л. А. Вострикова, Е. А. Паукштис, Э. Я. Юрченко, В. Г. Степанов // *ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР*. – 1998. – Т.26. – №. 5. – С. 1160-1163.

159. Kim, S. H. The physical state of Ga species in Ga-containing mordenite zeolites / S. H. Kim, J. Lee, S. J. Cho, C. H. Shin, N. H. Heo, S. B. Hong // *Microporous Mesoporous Mat.* – 2008. – V. 114. – P. 343–351.

160. Han, B. Structural chemical zoning in the boundary phase zeolite TNU-7 (EON) / B. Han, C. -H. Shin, S. J. Warrender, P. Lightfoot, P. A. Wright, M. A. Camblor, S. B. Hong // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 3023–3033.

161. Engelhardt, G. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley / G. Engelhardt, D. Michel. – New York: Wiley, 1987. – 485 p.

162. Timken, H. K. C. Solid-state gallium-69 and gallium-71 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of gallium analog zeolites and related systems / H. K. C. Timken, E. Oldfield, J. Am // *Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 7669–7673.

163. Bayense C. R. Determination of gallium in H(Ga)ZSM5 zeolites by gallium-71 MAS NMR spectroscopy / C. R. Bayense, A. P. M. Kentgens, J. W. De Haan, L. J. M. van de Ven, J. H. C. van Hoof // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 775–782.

164. Ocelli, M. L. Crystalline galliosilicate molecular sieves with the beta structure / M. L. Ocelli, H. Eckert, A. Woilker, A. Auroux // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 199. – V. 30. – P. 219–232.

165. Cho, H. H. Synthesis and Characterization of Gallosilicate Molecular Sieves with High Gallium Contents: Examples of Structure Direction Exerted by Gallium / H. H. Cho, S. H. Kim, Y. G. Kim, Y. C. Kim, H. Koller, M. A. Camblor, S. B. Hong // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 2292–2300.

166. Kim, D. J. Synthesis and characterization of a gallosilicate analog of zeolite paulingite / D. J. Kim, C. -H. Shin, S. B. Hong // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – V. 83. – P. 319–325.

167. Prieto, C. Characterization of Ga-substituted zeolite Beta by X-ray absorption spectroscopy / C. Prieto, T. Blasco, M. Camblor, J. Perez-Pariente // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P. 1383–1387.

168. Newsam, J. M. Structural Characterization of Zeolite Beta / J. M. Newsam, M. M. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. de Gruyter // *Proc. R. Soc. London A.* – 1988. – V. 420. – P. 375–405.
169. Newsam, J. M. Gallosilicate sodalite—further syntheses and structural details / J. M. Newsam, J. D. Jorgensen // *Zeolites.* – 1987. – V. 7. – P. 569–573.
170. Lamberti, C. EXAFS studies on MFI-type gallosilicate molecular sieves / C. Lamberti, G. Turnes-Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Spano, C. Otero-Arenas // *Catal. Lett.* – 1999. – V. 63. – P. 213–216.
171. Otero-Arenas, C. Characterization of gallosilicate MFI-type zeolites by IR spectroscopy of adsorbed probe molecules / C. Otero-Arenas, G. Turnes-Palomino, F. Geobaldo, A. Zecchina // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 6678–6690.
172. Chapus, T. Synthesis and characterization of a chromium silicalite-1 / T. Chapus, A. Tuel, Y. B. Taarit, C. Naccache // *Zeolites.* – 1994. – V. 14. – P. 349–355.
173. Wang, Y. J. Studies on the Synthesis, Spectroscopy and Catalytic Properties of CrCoBEA Metallosilicate / Y. J. Wang, X. H. Tang, R. Z. Zhu, L. R. Pan // *Chem. J. Chin. Univ.-Chin.* – 2000. – V. 21. – P. 999–1004.
174. Vostrikova, L. A. State of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in crystalline zeolite type silicates / L. A. Vostrikova, N. C. Maksimov, K. G. Ione // *React. Kinet. Catal. Letters.* – 1981. – V. 17. – No. 3-4. – P. 397–400.
175. Blasco, T. The state of Ti in titanoaluminosilicates isomorphous with zeolite .beta. / T. Blasco, M. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Parriente // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 11806–11813.
176. Vayssilov, G. N. Structural and Physicochemical Features of Titanium Silicalites / G. N. Vayssilov // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* – 1997. – V. 39 – P. 209–251.
177. Ratnasamy, P. Active Sites and Reactive Intermediates in Titanium Silicate Molecular Sieves / P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger // *Adv. Catal.* – 2004. – V. 48. – P. 1–169.
178. Bordiga, F. Reactivity of Ti(IV) species hosted in TS-1 towards  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  solutions investigated by ab initio cluster and periodic approaches combined with experimental XANES and EXAFS data: a review and new highlights / S. Bordiga, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2007. – V. 9. – P. 4854–4878.
179. Bordiga, S. Single Site Catalyst for Partial Oxidation Reaction: TS-1 Case Study / S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, C. Lamberti // *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis.* – 2005. – P. 37–68.
180. Sulikowski, B. ChemInform Abstract: Isomorphous Replacement in the Zeolitic Frameworks: Recent Advances and Implications / B. Sulikowski // *Heterogeneous Chem. Rev.* – 1996. – V. 3. – P. 203–268.

181. Gabelica, Z. Synthesis of MFI metallosilicate zeolites using metallic amino complexes as mineralizing agents: an overview / Z. Gabelica, S. Valange // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – V. 30. – P. 57–66.
182. Tuilier, M. H. EXAFS study of germanium-rich MFI-type zeolites / M. H. Tuilier, A. Lopez, J. L. Guth, H. Kessler // *Zeolites.* – 1991. – V. 11. – P. 662–665.
183. Ghosh, A. Synthesis and Characterization of Ge,Al-ZSM-5 Made in Alkaline Media / A. Ghosh, N. G. Vargas, S. F. Mitchell, S. Stevenson, D. F. Shantz // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 12252–12259.
184. Anpo, M. Characterization of the Local Structure of the Vanadium Silicalite (VS-2) Catalyst and Its Photocatalytic Reactivity for the Decomposition of NO into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> / M. Anpo, S. G. Zhang, S. Higashimoto, M. Matsuoka, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Matsumura, Y. Souma // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 9295–9301.
185. Higashimoto, S. Characterization of the VS-1 catalyst using various spectroscopic techniques and its unique photocatalytic reactivity for the decomposition of NO in the absence and presence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> / S. Higashimoto, M. Matsuoka, S. G. Zhang, H. Yamashita, O. Kitao, H. Hidaka, M. Anpo // *Microporous Mesoporous Mat.* – 2001. – V. 48 – P. 329–335.
186. Bhaumik, A. Low temperature, efficient synthesis of new As(V)-silicate molecular sieves with MFI topology and their catalytic properties in oxidation reactions / A. Bhaumik, S. G. Hegde, R. Kumar // *Catal. Lett.* – 1995. – V. 35. – P. 327–334.
187. Cambor, M. A. Synthesis and Characterization of Zincosilicates with the SOD Topology / M. A. Cambor, R. F. Lobo, H. Koller, M. E. Davis // *Chem. Mat.* – 1994. – V. 6. – P. 2193–2199.
188. Katovic, A. Influence of various synthesis parameters on the morphology and crystal size of zeolite Zn-MFI / A. Katovic, G. Giordano, S. Kowalak // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – Elsevier. – 2002. – V. 142. – P. 39–44.
189. Lita, A. Synthesis and Characterization of Phase-Pure Manganese(II) and Manganese(III) Silicalite-2 / A. Lita, X. S. Ma, R. W. Meulenberg, T. van Buuren, A. E. Stiegman // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – P. 7302–7308.
190. Patra, A. K. Synthesis of hierarchical mesoporous Mn-MFI zeolite nanoparticles: A unique architecture of heterogeneous catalyst for the aerobic oxidation of thiols to disulfides / A. K. Patra, A. Dutta, M. Pramanik, M. Nandi, H. Uyama, A. Bhaumik // *ChemCatChem.* – 2014. – V. 6. – P. 220–229.
191. Round, C. I. Thermogravimetric Evidence of Cobalt or Manganese Isomorphously Substituted into a Zeolite / C. I. Round, C. D. Williams, C. V. A. Duke // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1998. – V. 54. – P. 901–911.

192. Tang, X. H. Synthesis and characterization of nano-sized copper-silicate with mel structure / X. H. Tang, J. Z. Wang, H. X. Li // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2004. – V. 154. – P. 782–787.
193. Hadjiivanov, K. Chapter Two - Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy / K. Hadjiivanov // *Advances in Catalysis.* – 2014. – V. 57. – P. 99–318.
194. Zhai, D. A first-principles evaluation of the stability, accessibility, and strength of Brønsted acid sites in zeolites / D. Zhai, Y. Li, H. Zheng, L. Zhao, J. Gao, C. Xu, B. Shen // *Journal of Catalysis.* – 2017. – V. 352. – P. 627–637.
195. Bautista, P. M. Alkylation's of aniline with methanol over AlPO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / P. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas // *Appl. Catal. A: General.* – 1998. – V. 166. – P. 39–45.
196. Bautista, P. M. Anion treatment catalysts. 4. Catalytic performance in the alkylation of phenol with methanol / P. M. Bautista, J. M. Campelo, A. G. D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. A. Navio, M. Macias // *Appl. Catal. A Gen.* – 1993. – V. 99. – P. 161–173.
197. Gutman, V. The donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions / V. Gutman. – New York:Plenum Press, 1978. – 595 p.
198. Szymansky, H. A. Infrared spectra of water sorbed on synthetic zeolites / H. A. Szymansky, D. N. Stamires, G. R. Lynch // *Opt. Soc. Amer.* – 1960. – V. 50. – P. 1323–1328.
199. Rabo, J. A. Molecular sieve catalysis in hydrocarbon reactions / J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J.E. Boyle. // *Act. Deux. Congr. Int.Catalyse.* – 1960. – V. 2. – P. 2055–2075.
200. Kim, J. C. Base catalysis by interaction cesium oxides. / J. C. Kim, H. X. Li, C. Y. Chen, M. E. Davis // *Microporous Mater.* – 1994. – V. 2 – P. 413–423.
201. Jacobs, P. Evidence for the nature of true Lewis sites in faujasite type zeolites / P. Jacobs, H. K. Beyer // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 83. – P. 1174–1177.
202. Zecchina, A. Diatomic molecular probes for mid-IR studies of zeolites / A. Zecchina, C. Otero Arean // *Chem. Soc. Rev.* – 1996. – P. 187–197.
203. Кустов, Л. М. Изучение кислотных центров в цеолитах методом ИК спектроскопии в диффузно-рассеянном свете. IV. Льюисовские кислотные центры в декатионированных цеолитах и их идентификация по спектрам молекулярного водорода, адсорбированного при низких температурах / Л. М. Кустов, В. Ю. Боровков, В. Б. Казанский // *Кинетика и катализ.* – 1984. – Т. 25. – С. 471–477.
204. Боровков, В. Ю. Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете: дис. ... докт. хим. наук: защищена 14.12.1988 / В. Ю. Боровков. – Москва, 1988. – 366 с.

205. Jacobs, P. A. Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites / P. A. Jacobs, R. von Ballmoos // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – P. 3050–3052.
206. Ison, A. The adsorption of methanol and water on H-ZSM-5 / A. Ison, R. J. Gorte // *J. Catal.* – 1984. – V. 89. – P. 150–158.
207. Hatada, K. Infrared spectroscopy study of ZSM-5 zeolites / K. Hatada, Y. Ono, Y. Ushiki // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 117. – P. 37–42.
208. Beran, S. Quantum-chemical study of the physical characteristics of  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$  and  $Al(OH)_2^{+}$  zeolites / S. Beran, P. Juri, B. Wichterlova // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85. – P. 1951–1956.
209. Лазарев, А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1968. – 347 с.
210. Киселев, А. В. ИК-спектры поверхностных соединений / А. В. Киселев, В. И Лыгин. М.: Наука, 1972. – 68 с.
211. Freude, D.  $^1H$  MAS NMR studies on the acidity of zeolites / D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Schwieger // *Chemical Physics Letters.* – 1986. – V. 128. – No. 1. – P. 62–66.
212. Freude, D. Solid state  $^1H$  NMR studies of the structure of the active site in zeolite H-ZSM-5 / D. Freude, J. Klinowski // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1988. – P. 1411–1413.
213. Hunger, M.  $^1H$  MAS NMR studies of ZSM-5 type zeolite / M. Hunger, D. Freude, T. Frohlich, H. Pfeifer, W. Schwieger // *Zeolites.* – 1987. – V. 7. – No. 2. – P. 108–110.
214. Hunger, M. Magic angle spinning nuclear magnetic resonance studies of water molecules adsorbed on Bronsted acid and Lewis acid sites in zeolites and amorphous silica aluminas / M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer // *J Chem Soc Faraday Trans.* – 1991. – V. 87. – P. 657–662.
215. Freude, D. Study of bronsted acidity of zeolites using highresolution proton magnetic-resonance with magicangle spinning / D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 91. – P. 307–310.
216. Coster, D. Lewis-acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites - a high-resolution NMR-study / D. Coster, A. L. Blumenfeld, J. J. Fripiat // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 6201–6211.
217. Datka, J. Dehydroxylation of NaHX zeolites studied by infrared spectroscopy / J. Datka // *J. Chem. Soc. Faraday trans.* – 1981. – V. 77. – P. 2877–2881.
218. Deeba, M. Measurement of catalyst acidity: 1. Titration measurements / M. Deeba, W. K. Hall // *J. Catal.* – 1979. – V. 60. – P. 417–429.
219. Santacesria, E. Catalytic alkylation of phenol with methanol-factors influencing activities and selectivities. I. Effect of different acid sites evaluated by studying the behavior of the catalysts - gamma-alumina, nafion-H, silicaalumina and phosphoric-acid / E. Santacesria, D. Grasso, D.

Gelosa, S. Carra // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 64. – P. 83–99.

220. Jiang, Y. J. Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts / Y. J. Jiang, J. Huang, W. L. Dai, M. Hunger // *Solid State Nucl Magn Reson.* – 2011. – V. 39. – P. 116–141.

221. Ernst, H. Multinuclear solid-state NMR-studies of bronsted sites in zeolites / H. Ernst, D. Freude, L. Wolf // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 212. – P. 588–596.

222. Hunger, M. Multinuclear solid-state NMR studies of acidic and non acidic hydroxyl protons in zeolites / M. Hunger // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* – 1996. – V. 6. – P. 1–29.

223. Lippmaa, E. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR / E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A-R. Grimmer // *J Am Chem Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 4889–4893.

224. Klinowski, J. High-resolution solid-state nuclear magnetic resonance studies of dealuminated zeolite Y / J. Klinowski, C.A. Fyfe, G.C. Gobbi // *J Chem Soc, Faraday Trans I.* – 1985. – V. 81. – P. 3003–3019.

225. Gil, B. Acidic hydroxyl groups in zeolites X and Y: a correlation between infrared and solid-state NMR spectra / B. Gil, E. Broclawik, J. Datka, J. Klinowski // *J Phys Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 930–933.

226. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions / A. Corma // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – N. 3. – P. 559–614.

227. Yushcenco, V. V. A method to calculate density distribution of adsorption centers from temperature-programmed desorption spectra / V.V. Yushcenco, C. J. Vanegas, B.V. Romanovskii // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1989. – V. 40. – P. 235–240.

228. Dima, E. Temperature programmed desorption of sorbates from zeolites: Part 2. New analytical method tested on dehydration of dealuminated Y zeolites / E. Dima, L. V. C. Rees // *Zeolites.* – 1987. – V. 7. – P. 219–227.

229. Hashimoto, K. A method for calculating activation energy distribution of desorption from temperature-programmed desorption spectrum of ammonia / K. Hashimoto, T. Masuda, T. A. Mori // In *New Developments in zeolite Science and Technology* edited by Murakami Y., Iijimaeml A., Ward J.W. (Kodansha & Elsvier, Tokyo & Amsterdam). – 1986. – P. 503.

230. Karge, H. G. Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. I. Dealuminated mordenites / H. G. Karge, V. Dondur // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – No. 2. – P. 765–772.

231. Parrillo, D. J. Amine adsorption in H-ZSM-5 / D. J. Parrillo, A. T. Adamo, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte // *Appl Catal.* – 1990. – V. 67. – P. 107–118.

232. Parrillo, D. J. Characterization of stoichiometric adsorption complexes in H-ZSM-5

using microcalorimetry / D. J. Parrillo, R. J. Gorte // *Catal Lett.* – 1992. – V. 16. – P. 17–25.

233. Parrillo, D. J. Heats of adsorption for ammonia and pyridine in H-ZSM-5: evidence for identical Brønsted-acid sites / D. J. Parrillo, C. Lee, R. J. Gorte // *Appl Catal.* – 1994. – V. 110. – P. 67–74.

234. Lee, C. Relationship between Differential Heats of Adsorption and Brønsted Acid Strengths of Acidic Zeolites: H-ZSM-5 and H-Mordenite / C. Lee, D. J. Parrillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth // *J Am Chem Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 3262–3268.

235. Parrillo, D. G. A calorimetric study of simple bases in H-ZSM-5: a comparison with gas-phase and solution-phase acidities / D. G. Parrillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth // *J Am Chem Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 12441–12445.

236. Mitani, Y. Direct Measurement of the Interaction Energy between Solids and Gases. X. Acidic Properties of Hydroxyl Sites of H-Y Zeolite Determined by High-temperature Calorimetry / Y. Mitani, K. Tsutsumi, H. Takahashi // *Bull Chem Soc Jpn.* – 1983. – V. 56. – No. 7. – P. 1917–1920.

237. He, P. The promoting effect of Pt on the co-aromatization of pentane with methane and propane over Zn-Pt/HZSM-5 / P. He, J. Jarvis, L. J. Liu, H. Song // *Fuel.* – 2019. – V. 239. – P. 946–954.

238. Ihm, S.-K. Aromatization of n-pentane over Ni-ZSM-5 catalysts / S.-K. Ihm, K.-H. Yi, Y.-K. Park // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 84. – P. 1765–1771.

239. Ono, Y. Ag-ZSM-5 as a catalyst for aromatization of alkanes, alkenes, and methanol / Y. Ono, K. Osako, G.-J. Kim, Y. Inoue // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 84. – P. 1773–1780.

240. Kostyniuk, A. Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization / A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdleleni // *J. Saudi. Chem. Soc.* – 2019. – V. 23. – P. 612–626.

241. Hodala, J. L. Aromatization of C5-rich light naphtha feedstock over tailored zeolite catalysts: Comparison with model compounds (n-C5-n-C7) / J. L. Hodala, A. B. Halgeri, G. V. Shanbhag, R. S. Reddy, N. V. Choudary, P. V. C. Rao, M. G. SriGanesh, G. Shah, R. Ravishankar // *ChemistrySelect.* – 2016. – V. 1. – P. 2515–2521.

242. Asaftei, I. V. Aromatization of n-heptane over modified metal-MFI zeolite catalysts / I. V. Asaftei, N. Bilba, I. Sandu // *Rev. Roum. Chim.* – 2013. – V. 64. – P. 838–843.

243. Величкина, Л. М. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (Сообщение 1) / Л. М. Величкина, А. Н. Пестряков, А. В. Восмерилов, И. В. Тузовская, Н. Е. Богданчикова, М. Авалос, М. Фариас, Х. Тизнадо // *Нефтехимия.* – 2008. – Т. 48. – № 3. – С. 201–206.

244. Седельникова, О. В. Влияние способа получения катализатора дегидроароматизации метана на его физико-химические и каталитические свойства / О. В.



Седельникова, А. А. Степанов, В. И. Зайковский, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58. – № 1. – С. 55–61.

245. Al-Yassir, N. Physicochemical properties and catalytic performance of galloaluminosilicate in aromatization of lower alkanes: a comparative study with Ga/HZSM-5 / N. Al-Yassir, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf // *J. Porous. Mater.* – 2012. – V. 19. – P. 943–960.

246. van Mao, R. L. Enhancement of the aromatizing activity of ZSM-5 zeolite induced by hydrogen back-spillover / R. L. van Mao, L. Dufresne // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 52. – P. 1–18.

247. Zhang, C. Light hydrocarbons to BTEX aromatics over Zn-modified hierarchical ZSM-5 combined with enhanced catalytic activity and stability / C. Zhang, G. Kwaka, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, R. Gao, H.-G. Park, S. Kim, J.-E. Min, S. C. Kang, G. F. Guan // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2019. – V. 284. – P. 316–326.

248. Kolyagin, Y. G. Initial stages of propane activation over Zn/MFI catalyst studied by in situ NMR and IR spectroscopic techniques / Y. G. Kolyagin, V. V. Ordonsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Rebrov, F. Fajula, I. I. Ivanova // *J. Catal.* – 2006. – V. 238. – P. 122–133.

249. He, P. Co-aromatization of methane with propane over Zn/ HZSM-5: the methane reaction pathway and the effect of Zn distribution / P. He, J. S. Jarvis, S. Meng, Q. Li, G. M. Bernard, L. J. Liu, X. Mao, Z. Jiang, H. Zeng, V. K. Michaelis, H. Song // *Appl. Catal. B Environ.* – 2019. – V. 250. – P. 99–111.

250. Tamiyakul, S. Generation of reductive Zn species over Zn/HZSM-5 catalysts for n-pentane aromatization / S. Tamiyakul, T. Sooknoi, L. L. Lobban, S. Jongpatiwut // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – V. 525. – P. 190–196.

251. El-Malki, E. M. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites / E. M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 4611–4622.

252. Berndt, H. Zinc promoted II. Nature of H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics the active sites and their activation / H. Berndt, G. Lietz, J. Volter // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – V. 146. – P. 365–379.

253. Yakerson, V. I. The properties of zinc and gallium containing pentasils-the catalysts for the aromatization of lower alkanes / V. I. Yakerson, T. V. Vasina, L. I. Lafer, V. P. Sytnyk, G. L. Dykh, A. V. Mokhov, O. V. Bragin, K. M. Minachev // *Catal. Lett.* – 1989. – V. 3. – P. 339–346.

254. Penzien, J. Generation and Characterization of Well-Defined Zn<sup>2+</sup> Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA / J. Penzien, A. Abraham, J. A. van Bokhoven, A. Jentys, T. E. Müller, C. Sievers, J. A. Lercher // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 4116–4126.

255. Kazansky, V. B. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation / V. B. Kazansky, V. Y.

Borovkov, A. I. Serikh, R. A. van Santen, B. G. Anderson // *Catal. Lett.* – 2000. – V. 66. – P. 39–47.

256. Niu, X. Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics / X. Niu, J. Gao, Q. Miao, M. Dong, G. Wang, W. Fan, Z. Qin, J. Wang // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 197. – P. 252–261.

257. Ni, Y. The preparation of nano-sized H[Zn, Al]ZSM-5 zeolite and its application in the aromatization of methanol / Y. Ni, A. Sun, X. Wu, G. Hai, J. Hu, T. Li, G. Li // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2011. – V. 143. – P. 435–442.

258. Osako, K. The role of cations in the conversion of isobutane into aromatics over mechanical mixtures of ZnO and H-ZSM-5 / K. Osako, K. Nakashiro, Y. Ono // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1993. – V. 66. – P. 755–759.

259. Yakerson, V. I. The properties of zinc and gallium containing pentasils — The catalysts for the aromatization of lower alkanes / V. I. Yakerson, T. V. Vasina, L. I. Lafer, V. P. Sytnyk, G. L. Dykh, A. V. Mokhov, O. V. Bragin, Kh. M. Minachev // *Catal. Lett.* – 1989. – V. 3. – P. 339–345.

260. Kazansky, V. B. On the nature of active sites for dehydrogenation of saturated hydrocarbons in HZSM-5 zeolites, modified by zinc and gallium oxides / V. B. Kazansky, L. M. Kustov, A. Yu. Khodakov // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1989. – V. 49. – P. 1173–1182.

261. Ходаков, А. Ю. О природе электроноакцепторных центров цеолитов HZSM-5, модифицированных оксидом галлия – катализаторов ароматизации низших парафинов / А. Ю. Ходаков, Л. М. Кустов, В. Б. Казанский // *Докл.АН СССР.* – 1989. – Т. 305. – С. 917–920.

262. Gnep, N. S. Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons: II. Role of gallium species in propane transformation on GaZSM5 catalysts / N. S. Gnep, J. Y. Doyemet, A. M. Seco, F. Ramoa Ribeiro, M. Guisnet // *Applied Catalysis.* – 1998. – V. 43. – No. 1. – P. 155–166.

263. Nowak, I. Effect of H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> pre treatments on the state of gallium in Ga/H-ZSM-5 propane aromatisation catalysts / I. Nowak, J. Quartararo, E. G. Derouane, J. C. V'edrine // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – V. 251. – P. 107–120.

264. Ausavasukhi, A. Tunable activity of [Ga]HZSM-5 with H<sub>2</sub> treatment : Ethane dehydrogenation / A. Ausavasukhi, T. Sooknoi // *Catal. Commun.* – 2014. – V. 45. – P. 63–68.

265. Meitzner, G. D. The chemical state of Gallium in working alkane dehydrocyclodimerization catalysts / G. D. Meitzner, E. Iglesia, J. E. Baumgartner, E. S. Huang // *J. Catal.* – 1993. – V. 140. – P. 209–225.

266. Getsoian, A. B. Organometallic model complexes elucidate the active gallium species in alkane dehydrogenation catalysts based on ligand effects in Ga K-edge XANES / A. B. Getsoian, U. Das, J. Camacho-Bunquin, G. Zhang, J. R. Gallagher, B. Hu, S. Cheah, J. A. Schaidle, D. A. Ruddy, J. E. Hensley, T. R. Krause, L. A. Curtiss, J. T. Miller, A. S. Hock // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6. – P. 6339–6353.

267. Fujimoto, K. On the role gallium for the aromatization of lower paraffins with Ga-promoted ZSM-5 catalysts / K. Fujimoto, I. Nakamura, K. Yokata, K. Aimoto // *B. Chem. Soc. Jpn.* – 1991. – V. 64. – P. 2275–2280.
268. Derouane, E. G. Thermodynamic and mechanistic studies of initial stages in propane aromatisation over Ga-modified H-ZSM-5 catalysts / E. G. Derouane, S. B. A. Hamid, I. I. Ivanova, N. Blom, P.-E. Højlund-Nielsen // *J. Mol. Catal.* – 1994. – V. 86. – P. 371–400.
269. Carli, R. Catalytic activity of a mechanically mixed Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-MFI catalyst under distance preservative conditions / R. Carli, V. Ragaini // *Catal. Today.* – 1996. – V. 31. – P. 257–264.
270. Krishnamurthy, G. Identity and chemical function of gallium species inferred from microkinetic modeling studies of propane aromatization over Ga/HZSM-5 catalysts / G. Krishnamurthy, A. Bhan, W. N. Delgass // *J. Catal.* – 2010. – V. 271. – P. 370–385.
271. Dooley, K. M. Effects of pretreatments on state of gallium and aromatization activity of gallium/ZSM-5 catalysts / K. M. Dooley, C. Chang, G. L. Price // *Appl. Catal. A Gen.* – 1992. – V. 84. – P. 17–30.
272. Price, G. L. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 propane aromatization catalysts: formation of active centers via solid-state reaction / G. L. Price, V. Kanazirev // *J. Catal.* – 1990. – V. 126. – P. 267–278.
273. Kazansky, V. B. DRIFTS study of the chemical state of modifying gallium ions in reduced Ga/ZSM-5 prepared by impregnation I. Observation of gallium hydrides and application of CO adsorption as a molecular probe for reduced gallium ions / V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen // *J. Catal.* – 2004. – V. 227. – P. 263–269.
274. Pidko, E. A. A comprehensive density functional theory study of ethane dehydrogenation over reduced extra-framework gallium species in ZSM-5 zeolite / E. A. Pidko, V. B. Kazansky, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen // *J. Catal.* – 2006. – V. 240. – P. 73–84.
275. Bragin, O. V. Structure and Reactivity of Modified Zeolites / O. V. Bragin, T. V. Vasina, Y. I. Isakov, N. V. Palishkina, A. V. Preobrazhensky, B. K. Nefedov, Kh.M. Minachev // (*Stud. Surf. Sci. Catal.*, 18), P.A. Jacobs et al. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 1984, – P. 273.
276. Bragin, O. V. The state of platinum in high-silica zeolites and its catalytic activity in ethane and propane aromatization / O. V. Bragin, E. S. Shpiro, A. V. Preobrazhensky, S. A. Isaev, T. V. Vasina, B. B. Dyusenbina, G. V. Antoshin, Kh. M. Minachev // *Appl. Catal.* – 1986. – V. 27. – P. 219–231.
277. Minachev, Kh. M. Formation of the active surface of zeolite catalysts for hydrocarbon synthesis and conversion / Kh. M. Minachev, E. S. Shpiro // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1987. – V. 35. – P. 195–206.
278. Shpiro, E.S. Catalysis and Adsorption by Zeolites / E. S. Shpiro, R. W. Joyner, G. J. Tuleuova, A. V. Preobrazhensky, O. P. Tkachenko, T. V. Vasina, O. V. Bragin, Kh. M. Minachev //

(Stud. Surf. Sci. Catal., 65), G. Öhlmann et al. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 1991, – P. 357.

279. Shpiro, E. S. Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders. Applications and Innovations / E. S. Shpiro, G. J. Tuleuova, V. I. Zaikovskii, O. P. Tkachenko, T. V. Vasina, O. V. Bragin, Kh. M. Minachev // (Stud. Surf. Sci. Catal., 46), H.G. Karge and J. Weitkamp (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 1989, – P. 143.

280. Reschetilowski, W. Influence of platinum dispersion on the ethane aromatization on Pt/H-ZSM-5 zeolites / W. Reschetilowski, U. Mroczek, K.-H. Steinberg and K.-P. Wendlandt // Appl. Catal. – 1991. – V. 78. – P. 257–264.

281. Зайковский, В. И. Особенности активных центров катализатора MoZSM-5 дегидроароматизации метана и их дезактивации по данным ПЭМВР и ЭПР / В. И. Зайковский, А. В. Восмериков, В. Ф. Ануфриенко, Л. Л. Коробицына, Е. Г. Коденев, Г. В. Ечевский, Н. Т. Васенин, С. П. Журавков, Е. В. Матус, З. Р. Исмагилов, В. Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – № 1. – С. 1–6.

282. Caeiro, G. Activation of C2–C4 alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts / G. Caeiro, R. H. Carvalho, X. Wang, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, M. Guisnet, F. R. Ribeiro // J. Mol. Catal. A Chem. – 2006. – V. 255. – P. 131–158.

283. Carbonium ion formation in zeolite catalysis / J.A. Lercher, Carbonium ion formation in zeolite catalysis, Catal. Lett. – 1994. – V. 27. – P. 91–96.

284. Narbeshuber, T. F. The influence of extraframework aluminum on H-FAU catalyzed cracking of light alkanes / T. F. Narbeshuber, A. Brait, K. Seshan, J. A. Lercher // Appl. Catal. A Gen. – 1996. – V. 146. – P. 119–129.

285. Cheung, T. -K. Propane conversion in the presence of iron and manganese-promoted sulfated zirconia: evidence of Olah carbocation chemistry / T. -K. Cheung, F. C. Lange, B. C. Gates // Catal. Lett. – 1995. – V. 34. – P. 351–358.

286. Engelhardt, J. Contribution to the understanding of the reaction chemistry of isobutane and neopentane over acid catalysts / J. Engelhardt, W. K. Hall // J. Catal. – 1990. – V. 125. – P. 472–487.

287. Haag, W. O. Mechanism of hydrocarbons cracking over zeolites: super-acid concept / W. O. Haag, R. M. Dessau // 8th Int Congr. Catal. Berlin. – 1984. – V. 2. – P. 305.

288. Wannapakdee, W. Aromatization of C5 hydrocarbons over Ga-modified hierarchical HZSM-5 nanosheets / W. Wannapakdee, D. Suttipat, P. Dugkhuntod, T. Yuthalekha, A. Thivasasith, P. Kidkhuntod, S. Nokbin, S. Pengpanich, J. Limtrakul, C. Wattanakit // Fuel. – 2019. – V. 236. – P. 1243–1253.

289. Weitkamp, J. Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite / J. Weitkamp, P. A. Jacobs, J. A. Martens // Appl. Catal. – 1983. – V. 8. – N. 1. –

P. 123–141.

290. Kissin, Y. V. Primary Products in Hydrocarbon Cracking over Solid Acidic Catalysts under Very Mild Conditions: Relation to Cracking Mechanism / Y. V. Kissin // *J. Catal.* – 1998. – V. 180. – No. 1. – P. 101–105.

291. Kazansky, V. B. Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons / V. B. Kazansky // *Catal. Today.* – 1999. – V. 51. – C. 419–434.

292. Dupuy, B. Alkylation of 3- methylthiophene by 2-methyl-1-pentene over HY, HBEA and HMCM-22 acidic zeolites / B. Dupuy, S. Laforge, C. Morais, C. Bachmann, P. Magnoux, F. Richard // *Appl. Catal. A Gen.* – 2012. – V. 413–414. – P. 192–204.

293. Craciun, I. Effects of acid properties of Y zeolites on the liquid -phase alkylation of benzene with 1-octene: A reaction path analysis / I. Craciun, M. Reyniers, G. B. Marin // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2007. – V. 277. – P. 1–14.

294. Williams, B. Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeolite / B. Williams and etc. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 203. – No. 2. – P. 179–190.

295. Anderson, B. An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins / B. Anderson // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – V. 181. – No. 1–2. – P. 291–301.

296. Rahimi, N. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review / N. Rahimi, R. Karimzadeh // *Appl. Catal. A Gen.* – 2011. – V. 398. – No. 1–2. – P. 1–17.

297. Kazansky, V. Quantum chemical study of the electronic structure and geometry of surface alkoxy groups as probable active intermediates of heterogeneous acidic catalysts: What are the adsorbed carbenium ions? / V. Kazansky // *J. Catal.* – 1989. – V. 119. – No. 1. – P. 108–120.

298. Senchenya, I. N. Quantum chemical studies of ethylene interaction with zeolite OH-groups / I. N. Senchenya, V. B. Kazansky // *Catal. Letters.* – 1991. – V. 8. – P. 317–325.

299. Bhan, A. DFT Investigation of Alkoxide Formation from Olefins in H-ZSM-5 / A. Bhan and etc. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – No. 38. – P. 10476–10487.

300. Frash, M. V. Cracking of Hydrocarbons on Zeolite Catalysts: Density Functional and Hartree–Fock Calculations on the Mechanism of the  $\beta$ -Scission Reaction / M. V. Frash and etc. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – No. 12. – P. 2232–2238.

301. Rigby, A. M. Mechanisms of Hydrocarbon Conversion in Zeolites: A Quantum Mechanical Study / A. M. Rigby, G. J. Kramer, R. A. van Santen // *J. Catal.* – 1997. – V. 170. – No. 1. – P. 1–10.

302. Blaszkowski, S. R. Quantum chemical studies of zeolite proton catalyzed reactions / S. R. Blaszkowski, R. A. van Santen // *Top. Catal.* – 1997. – V. 4. – P. 145–156.
303. Arzumanov, S. S. In Situ  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Kinetic Study of the Mechanism of H/D Exchange for Propane on Zeolite H-ZSM-5 / S. S. Arzumanov and etc. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – No. 42. – P. 19748–19757.
304. Фролов, М. П. Физико-химические особенности превращения алканов  $\text{C}_3 - \text{C}_7$  на поверхности элементоалюмосиликатсодержащих систем / М. П. Фролов // Дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04: защищена 23.06.2011. Саратов СГУ. – 2011. – С. 165.
305. Lukyanov, D. B. Kinetic modeling of propane aromatization reaction over HZSM-5 and GaHZSM-5 / D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – V. 34. – P. 516–523.
306. Pidko, E. A. Activation of light alkanes over  $\text{Cd}^{2+}$  ions in ZSM-5 zeolite: a theoretical study / E. A. Pidko, R. A. van Santen // *Mendeleev Commun.* – 2007. – V. 17. – P. 68–70.
307. Li, Y. Promoted metal utilization capacity of alkali-treated zeolite: preparation of Zn/ZSM-5 and its application in 1-hexene aromatization / Y. Li, S. Liu, S. Xie, L. Xu // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – V. 360. – P. 8–16.
308. Song, C. Influence of the state of Zn species over Zn-ZSM-5/ZSM-11 on the coupling effects of cofeeding n-butane with methanol / C. Song, X. Li, X. Zhu, S. Liu, F. Chen, F. Liu, L. Xu // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – V. 519. – P. 48–55.
309. Tshabalala, T. E. Aromatization of n-hexane over Ga, Mo and Zn modified H-ZSM-5 zeolite catalysts / T. E. Tshabalala, M. S. Scurrrell // *Catal. Commun.* – 2015. – V. 72. – P. 49–52.
310. Frash, M. V. Activation of ethane in Zn-exchanged zeolites : a theoretical study / M. V. Frash, R. A. van Santen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 1085–1089.
311. Kazansky, V. B. On two alternative mechanisms of ethane activation over ZSM-5 zeolite modified by  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ga}^{1+}$  cations / V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, N. Rane, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 3088–3092.
312. Kazansky, V. B. Intensities of ir stretching bands as a criterion of polarization and initial chemical activation of adsorbed molecules in acid catalysis. ethane adsorption and dehydrogenation by zinc ions in ZnZSM-5 zeolite / V. B. Kazansky, E. A. Pidko // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 2103–2108.
313. Berndt, H. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics II. Nature of the active sites and their activation / H. Berndt, G. Lietz, J. Völter // *Appl. Catal. A.* – 1996. – V. 146. – P. 365–379.
314. El-Malki, E. M. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites / E. M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler // *J. Phys. Chem. B.* –

1999. – V. 103. – P. 4611–4622.

315. Barbosa, L. A. M. M. Study of the activation of C-H and H-H chemical bonds by the [ZnOZn]<sup>2+</sup> oxyocation: influence of the zeolite framework geometry / L. A. M. M. Barbosa, R. A. van Santen // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 14342–14349.

316. Liu, R. -L. Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts / R. -L. Liu, H. -Q. Zhu, Z. -W. Wu, Z. -F. Qin, W. -B. Fan, J. -G. Wang // *J Fuel Chem and Tech.* – 2015. – V. 43. – P. 961–969.

317. Mehdad, A. Ethane and ethylene aromatization on zincontaining zeolites / A. Mehdad, R.F. Lobo // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – V. 7. – P. 3562–3572.

318. Mehdad, A. Effect of steam and CO<sub>2</sub> on ethane activation over Zn-ZSM-5 / A. Mehdad, N. S. Gould, B. Xu, R. F. Lobo // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – V. 8. – P. 358–366.

319. Almutairi, S. M. T. Structure and reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: the importance of clustered cationic Zn complexes / S. M. T. Almutairi, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – P. 71–83.

320. Pidko, E. A. Activation of light alkanes over zinc species stabilized in ZSM-5 zeolite: a comprehensive DFT study / E. A. Pidko, R. A. van Santen // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 2643–2655.

321. Barbosa, L. A. M. M. The activation of H<sub>2</sub> by zeolitic Zn(II) cations / L. A. M. M. Barbosa, R. A. van Santen // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 8337–8348.

322. Long, H. Effect of lanthanum and phosphorus on the aromatization activity of Zn/ZSM-5 in FCC gasoline upgrading / H. Long, F. Jin, G. Xiong, X. Wang // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 198. – P. 29–34.

323. Kazansky, V. B. Unusual localization of zinc cations in MFI zeolites modified by different ways of preparation / V. B. Kazansky, A. I. Serykh // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 3760–3764.

324. Heemsoth, J. Generation of active sites for ethane aromatization in ZSM-5 zeolites by a solid-state reaction of zinc metal with Bronsted acid sites of the zeolite / J. Heemsoth, E. Tegeler, F. Roessner, A. Hagen // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V. 46. – P. 185–190.

325. Sun, Y. Catalytic cracking, dehydrogenation, and aromatization of isobutane over Ga/HZSM-5 and Zn/HZSM-5 at Low pressures / Y. Sun, T.C. Brown // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2002. – V. 34. – P. 467–480.

326. Liu, J. Isobutane aromatization over complete Lewis-acid Zn/HZSM-5 zeolite catalyst: performance and mechanism / J. Liu, N. He, W. Zhou, L. Lin, G. Liu, C. Liu, J. Wang, Q. Xin, G. Xiong, H. Guo // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – V. 8. – P. 4018–4029.

327. Gnep, N. S. Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons II. Role of gallium

species in propane transformation on GaHZSM5 catalysts / N. S. Gnep, J. Y. Doyemet // *Appl. Catal.* – 1988. – V. 43. – P. 155–166.

328. Kwak, B. S. Catalytic conversion of propane to aromatics: effects of adding Ga and/or Pt to HZSM-5 / B. S. Kwak, W. M. H. Sachtler, W. O. Haag // *J. Catal.* – 1994. – V. 149. – P. 465–473.

329. Keipert, O. P. Kinetics of ethane aromatization over a gallium-doped H-ZSM-5 catalyst / O. P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns // *Appl. Catal. A Gen.* – 1995. – V. 131. – P. 347–365.

330. Pereira, M. S. Theoretical study on the dehydrogenation reaction of alkanes catalyzed by zeolites containing nonframework gallium species / M. S. Pereira, M. A. C. Nascimento // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 3231–3238.

331. Joshi, Y. V. The roles of gallium hydride and Brønsted acidity in light alkane dehydrogenation mechanisms using Ga-exchanged HZSM-5 catalysts: a DFT pathway analysis / Y. V. Joshi, K. T. Thomson // *Catal. Today.* – 2005. – V. 105. – P. 106–121.

332. Pidko, E. A. Dehydrogenation of light alkanes over isolated gallyl ions in Ga/ZSM-5 zeolites / E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, R.A. van Santen // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 13068–13075.

333. Ono, Y. Transformation of Butanes over ZSM-5 Zeolites / Y. Ono, K. Kanae // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – V. 87. – P. 669–675.

334. Gnep, N. S. Role of gallium species on the dehydrocyclodimerization of propane on ZSM5 catalysts / N. S. Gnep, J. Y. Doyement, M. Guisnet // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 1998. – V. 45. – P. 281–284.

335. Guisnet, M. Aromatization of propane over GaHMF1 catalysts. Reaction scheme, nature of the dehydrogenating species and mode of coke formation / M. Guisnet, N. S. Gnep // *Catal. Today.* – 1996. – V. 31. – P. 275–292.

336. M'eriaudeau, P. Gallium based MFI zeolites for the aromatization of propane / P. M'eriaudeau, C. Naccache // *Catal. Today.* – 1996. – V. 31. – P. 265–273.

337. van Mao, R. L. Hybrid catalysts containing zeolite ZSM-5 and supported gallium oxide in the aromatization of n-butane / R. L. van Mao, J. Yao, L. A. Dufresne, R. Carli // *Catal. Today.* – 1996. – V. 31. – P. 247–255.

338. Buckles, G. Propane conversion over zeolite catalysts: comments on the role of Ga / G. Buckles, G. J. Hutchings, C. D. Williams // *Catal. Lett.* – 1991. – V. 8. – P. 115–124.

339. Pidko, E. A. A comprehensive density functional theory study of ethane dehydrogenation over reduced extra framework gallium species in ZSM-5 zeolite / E. A. Pidko, V. B. Kazansky, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen // *J. Catal.* – 2005. – V. 240. – P. 73–84.

340. Frash, M. V. Activation of small alkanes in Ga-exchanged zeolites: a quantum chemical study of ethane dehydrogenation / M. V. Frash, R. A. van Santen // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104.



– P. 2468–2475.

341. Pereira, M. S. Theoretical study of the dehydrogenation reaction of ethane catalyzed by zeolites containing non-framework gallium species: the 3-step mechanism vs 1-step concerted mechanism / M. S. Pereira, M. A. C. Nascimento // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 406. – P. 446–451.

342. Joshi, Y. V. The roles of gallium hydride and Brønsted acidity in light alkane dehydrogenation mechanisms using Ga-exchanged HZSM-5 catalysts: a DFT pathway analysis / Y. V. Joshi, K. T. Thomson // *Catal. Today.* – 2005. – V. 105. – P. 106–121.

343. Schreiber, M. W. Lewis-Brønsted acid pairs in Ga/H-ZSM-5 to catalyze dehydrogenation of light alkanes / M. W. Schreiber, C. P. Plaisance, M. Baumgartl, K. Reuter, A. Jentys, R. Bermejo Deval, J. A. Lercher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – P. 4849–4859.

344. Kazansky, V. B. DRIFTS study of the chemical state of modifying gallium ions in reduced Ga/ZSM-5 prepared by impregnation I. Observation of gallium hydrides and application of CO adsorption as a molecular probe for reduced gallium ions / V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen // *J. Catal.* – 2004. – V. 227. – P. 263–269.

345. Gnep, N. S. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: 1-dehydrocyclodimerization of propane on PtHZSM-5 catalysts / N. S. Gnep, J. Y. Doyemet, A. M. Seco, F. Ramoa Ribeiro, M. Guisnet // *Appl. Catal.* – 1987. – V. 35. – P. 93–108.

346. Steinberg, K. H. Aromatization of ethane on platinum containing ZSM-5 zeolites / K. H. Steinberg, U. Mroczek, F. Roessner // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 66. – P. 37–44.

347. Chetina, O. V. Aromatization of ethane over Pt,Ga/HZSM-5 catalyst and the effect of intermetallic hydrogen acceptor on the reaction / O. V. Chetina, T. V. Vascina, V. Lunin // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1995. – V. 131. – P. 7–14.

348. R.C.P. Bittencourt, M. Schmal, Y.L. Lam, *Anais. Ass. Bras. Quim.* 40 (1991) 13

349. Ono, Y. Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites / Y. Ono // *Catal. Rev. -Sci. Eng.* – 1992. – V. 34. – P. 179–226.

350. Salguero, C. C. Propane transformation over H-ZSM5 zeolite modified with germanium / C. C. Salguero, Y. L. Lam, M. Schmal // *Catal. Lett.* – 1997. – V. 47. – P. 143–154.

351. Krogh, A. Re/HZSM-5: a new catalyst for ethane aromatization with improved stability / A. Krogh, A. Hagen, T. W. Hansen, C. H. Christensen, I. Schmidt // *Catal. Comm.* – 2003. – V. 4. – P. 627–630.

352. Solymosi, F. Conversion of ethane into benzene on Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5 catalyst / F. Solymosi, A. Szoke // *Appl. Catal. A: Gen.* – 1998. – V. 166. – P. 225–235.

353. Степанов, А. А. Влияние условий приготовления Мо-содержащих цеолитов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана / А. А. Степанов, В. И. Зайковский, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов // *Нефтепереработка и*

нефтехимия. – 2018. – № 9. – С. 18–23.

354. Asaftei, I. V. Conversion of light hydrocarbons from petroleum refining processes over Zn-HZSM-5 (nitrate) and Zn-HZSM-5 (acetate) / I. V. Asaftei, N. C. Lungu, L. M. Birsa, L. G. Sarbu, M. Ignat, I. G. Sandu // *Catalyst Rev. Chim.* – 2016. – V. 5. – P. 1523–1528.

355. Delmon, B. Characterization of catalyst deactivation: Industrial and laboratory time scales / B. Delmon // *Appl. Catal.* – 1985. – V. 15. – P. 1–16.

356. Dejaifve, P. Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite, and mordenite zeolites: a comparative study of the formation and stability of coke deposits / P. Dejaifve, A. Auroux, P. C. Gravelle, J. C. V'edrine // *J. Catal.* – 1981. – V. 70. – P. 123–136.

357. W.-H. Chen, W. – H. Effects of surface modification on coking, deactivation and para-selectivity of H-ZSM-5 zeolites during ethylbenzene disproportionation / W. -H. Chen, T. -C. Tsai, S. -J. Jong, Q. Zhao, C. -T. Tsai, I. Wang, H. -K. Lee, S. -B. Liu // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – V. 181. – P. 41–55.

358. Самахов, А. А. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации / А. А. Самахов, Н. М. Зайдман, М. Д. Чижик и др. – Новосибирск: Наука. – 1976. – 108 с.

359. Буянов, Р. А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК / Р. А. Буянов. – Новосибирск: Наука. – 1967. – 64 с.

360. Буянов, Р. А. Закоксование катализаторов / Р. А. Буянов // *Кинетика и катализ.* 1980. – Т. 21. – №. 1. – С. 23–244.

361. Руденко, А. П. Продукты уплотнения в органическом катализе / А. П. Руденко. – Докт.Дис. М: Изд-во МГУ. – 1971. – 660 с.

362. Guisnet, M. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts / M. Guisnet, F.R. Ribeiro // *Catalytic Science Series.* – 2011. – V.9. – 360 p.

363. Bartholomew, C. Catalyst Deactivation and Regeneration / C. Bartholomew. – Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Wiley: Hoboken, NJ. – 2003. – P. 382.

364. Argyle, M. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. / M. Argyle, C. Bartholomew // *Catalysts.* – 2015. – V. 5. – P.145–269

365. Guisnet, M. Prevention of zeolite deactivation by coking / M. Guisnet, L. Costa, F. R. Ribeiro // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2009. – V. 305. – P. 69–83.

366. Guisnet, M. Organic chemistry of coke formation / M. Guisnet, P. Magnoux // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 212. – P. 83–96.

367. Ochoa, A. Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review / A. Ochoa, J. Bilbao, A. G. Gayubo, P. Castaño // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2020. – V. 119. – P. 109600.

368. Parker, G. D. Effects of coke formation on the acidity of ZSM-5 / G. D. Parker, D. M.

Bibby // *J. Catal.* – 1986. – V. 99. – P. 486–491.

369. Almutairi, S. M. T. Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite / S. M. T. Almutairi, B. Mezari, E. A. Pidko, P. C. M. M. Magusin, E. J. M. Hensen // *J. Catal.* – 2013. – V. 307. – P. 194–203.

370. Maijanen, A. FT-IR and solid-state NMR investigation of surface hydroxyl groups on dealuminated ZSM-5 / A. Maijanen, E. G. Derouane, J. B. Nagy // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 75. – P. 204–212.

371. Berndt, H. Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion propane to aromatics I. Acidity and activity / H. Berndt, G. Lietz, B. Lücke, J. Volter // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – V. 146. – P. 351–363.

372. Шкуропатов, А. В. Синтез иерархических цеолитов структуры mww и их каталитические свойства в процессах нефтехимии (обзор) / А. В. Шкуропатов, Е. Е. Князева, О. А. Пономарева, И. И. Иванова // *Нефтехимия.* – 2018. – Т. 58. – №. 5. – С. 529–542.

373. Lopez-Orozco, S. A. Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures / S. A. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schwieger // *Advanced Materials.* – 2011. – V. 23. – P. 2602–2615.

374. Степанов, А. А. Получение и исследование свойств Mo/ZSM-5 катализаторов неокислительной конверсии метана на основе цеолитов с микро- и мезопористой структурой / А. А. Степанов, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 300–305.

375. Bjørngen, M. Coke precursor formation and zeolite deactivation: Mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion / M. Bjørngen, U. Olsbye, S. Kolboe // *J. Catal.* – 2003. – V. 215. – P. 30–44.

376. Guo, X. Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil / X. Guo, Y. Zheng, B. Zhang, J. Chen // *Biomass Bioenergy.* – 2009. – V. 33. – P. 1469–1473.

377. Ibáñez, M. Nature and Location of Carbonaceous Species in a Composite HZSM-5 Zeolite Catalyst during the Conversion of Dimethyl Ether into Light Olefins / M. Ibáñez, P. Pérez-Urriarte, M. Sánchez-Contador, T. Cordero-Lanzac, A. T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño // *Catalysts.* – 2017. – V. 7. – P. 254.

378. Karimi, H. Modelling coke formation in an industrial ethane-cracking furnace for ethylene production / H. Karimi, B. Olayiwola, H. Farag, K. B. McAuley // *Can. J. Chem. Eng.* – 2020. – V. 98. – P. 158–171.

379. Guisnet, M. Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure / M. Guisnet, P. Magnoux // *Appl. Catal.* – 1989. – V. 54. – P. 1–27.

380. Froment, G. F. Deactivation of zeolite catalysts by coke formation / G. F. Froment, J. D. Meyer, E. G. Derouane // *J. Catal.* – 1990. – V. 124. – P. 391–400.
381. Câmara, L. D. T. The effects of pore structure on catalyst deactivation by coke formation / L. D. T. Câmara, K. Rajagopal, D. A. G. Aranda // In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Spivey, J.J., Roberts, G.W., Davis, B.H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2001. – P. 61–68.
382. Bibby, D. M. Coke formation in zeolite ZSM-5 / D. M. Bibby, N. B. Milestone, J. E. Patterson, L. P. Aldridge // *J. Catal.* – 1986. – V. 97. – P. 493–502.
383. Marcilla, A. Effect of regeneration temperature and time on the activity of HUSY and HZSM5 zeolites during the catalytic pyrolysis of polyethylene / A. Marcilla, M. I. Beltrán, R. Navarro // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2005. – V. 74. – P. 361–369.
384. Doka Nassionou, G. A. Comparative study of coking and regeneration of HEMT and HFAU zeolites / G. A. Doka Nassionou, P. Magnoux, M. Guisnet // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1998. – V. 22. – P. 389–398.
385. Magnoux, P. Coking, ageing and regeneration of zeolites: VI. Comparison of the Rates of Coke Oxidation of HY, H-Mordenite and HZSM-5 / P. Magnoux, M. Guisnet // *Appl. Catal.* – 1988. – V. 38. – P. 341–352.
386. Pinard, L. Impact of the Framework Type on the Regeneration of Coked Zeolites by Non-Thermal Plasma in a Fixed Bed Dielectric Barrier Reactor / L. Pinard, A. Astafan, A. Sachse, C. Dupeyrat // *Catalysts.* – 2019. – V. 9. – P. 985.
387. Moljord, K. Evidence for a participation of zeolite acid sites in the coke removal through oxidative treatment / K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet // *Catal. Lett.* – 1994. – V. 25. – P. 141–147.
388. Pieck, C. L. Differences in coke burning-off from Pt–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with oxygen or ozone / C. L. Pieck, C. R. Vera, C. A. Querini, J. M. Parera // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 278. – P. 173–180.
389. Triantafillidis, C. S. Dealuminated H–Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H–Y Zeolites / C. S. Triantafillidis, A. G. Vlessidis, N. P. Evmiridis // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – P. 307–319.
390. dos Santos, L. T. Mechanistic insights of CO<sub>2</sub>-coke reaction during the regeneration step of the fluid cracking catalyst / L. T. dos Santos, F. M. Santos, R. S. Silva, T. S. Gomes, P. M. Esteves, R. D. M. Pimenta, S. M. C. Menezes, O. R. Chamberlain, Y. L. Lam, M. M. Pereira // *Appl. Catal. A Gen.* – 2008. – V. 336. – P. 40–47.
391. Zhang, Y. Regeneration Kinetics of Spent FCC Catalyst via Coke Gasification in a Micro Fluidized Bed / Y. Zhang, G. Sun, S. Gao, G. Xu // *Procedia Eng.* – 2015. – V. 102. – P. 1758–

1765.

392. Tian, G. Gasification of the Coke on Spent-Residue-Pretreating Catalysts with Steam and Steam–O<sub>2</sub> Mixtures / G. Tian, G. Wang, C. Xu, J. Gao // *Energy Fuels*. – 2014. – V. 28. – P. 1372–1379.

393. Ferella, F. Spent FCC E-Cat: Towards a Circular Approach in the Oil Refining Industry / F. Ferella, I. D'Adamo, S. Leone, V. Innocenzi, I. De Michelis, F. Vegliò // *Sustainability*. – 2019. – V. 11. – P. 113.

394. Bauer, F. Reactivation of Coked H-ZSM-5 by Treatment with Hydrogen and Alkanes / F. Bauer, H. Ernst, E. Geidel, R. Schödel // *J. Catal.* – 1996. – V. 164 – P. 146–151.

395. Marecot, P. Regeneration by hydrogen treatment of bifunctional catalysts deactivated by coke deposition / P. Marecot, S. Peyrovi, D. Bahloul, J. Barbier // *Appl. Catal.* – 1990. – V. 66. – P. 181–190.

396. Walker, P. L. Catalysis of gasification of coal-derived cokes and chars / P. L. Walker, S. Matsumoto, T. Hanzawa, T. Muira, I. M. K. Ismail // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – P. 140–149.

397. Josl, R. Regeneration of zeolite catalysts deactivated in isobutane/butene alkylation: An in situ FTIR investigation at elevated H<sub>2</sub> pressure / R. Josl, R. Klingmann, Y. Traa, R. Gläser, J. Weitkamp // *Catal. Commun.* – 2004. – V. 5. – P. 239–241.

398. Klingmann, R. Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation / R. Klingmann, R. Josl, Y. Traa, R. Gläser, J. Weitkamp // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – V. 281. – P. 215–223.

399. Aguayo, A. T. Coke Aging and Its Incidence on Catalyst Regeneration / A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Ereña, A. Atutxa, J. Bilbao // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – P. 3914–3921.

400. Gnep, N. S. Toluene Disproportionation and Coke Formation over Fluorinated alumina and hydrogen-mordenite / N. S. Gnep, M. L. M. de Armando, M. Guisnet // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1980. – V. 13. – P. 183–189.

401. Jong, S. -J. On the Regeneration of Coked H-ZSM-5 Catalysts / S. -J. Jong, A. R. Pradhan, J. -F. Wu, T. -C. Tsai, S. -B. Liu // *J. Catal.* – 1998. – V. 174 – P. 210–218.

402. Alvarez, A. G. Structural changes on deactivation of ZSM-5. A study by X-ray powder diffraction / A. G. Alvarez, H. Viturro, R. D. Bonetto // *Mater. Chem. Phys.* – 1992. – V. 32. – P. 135–140.

403. Weitkamp, J. Critical Evaluation of Catalytic Testing of Zeolites / J. Weitkamp // *In Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1988. – P. 515–534.

404. Minh, C. L. Temperature-Programmed Oxidation of Coke Deposited on Cracking Catalysts: Combustion Mechanism Dependence / C. L. Minh, R. A. Jones, E. I. Craven, T. Brown // *Energy Fuels*. – 1997. – V. 11. – P. 463–469.

405. Guisnet, M. Catalyse Hétérogène: Désactivation et Régénération des Catalyseurs / M. Guisnet, L. Pinard // Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés Catalytiques [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/catalyse-heterogene-desactivation-et-regeneration-des-catalyseurs-j1265>
406. Миначев, Х.М. Превращение пропилена и изобутилена в присутствии декатионированной формы сверхвысококремнеземного цеолита / Х.М. Миначев, Д.А. Кондратьев, Б.К. Нефедов, А.А. Дергачев, Т.Н. Бондаренко, Т.В. Алексеева, Т.Б. Боровинская // Известия АН СССР. – Сер. хим. – 1980. – С. 2509–2543.
407. Коваль, Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов / Л.М. Коваль, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов – Томск: Изд-во ТГУ, 2001 – 50 с.
408. Коробицына, Л.Л. Синтез и свойства сверхвысококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 / Л.Л. Коробицына, Л.М. Величкина, А.В. Восмерилов, В.И. Радомская, Е.С. Астапова, Н.В. Рябова, О.А. Агапцова // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53. – № 2. – С. 169–173.
409. Shukla, D.V. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolite by Infrared Spectroscopy / D.V. Shukla, V. P. Pandya // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1989. – № 44. – P. 147–154.
410. Сборник методик «Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов» / Под ред. Никонова Е.М. М.: «Наука», 1986. – Ч. 3. – 224 с.
411. Chao Kuei-Jung. Kinetic studies of the formation of zeolite ZSM-5 / Chao Kuei-Jung, Tasi Tseng Chang., Chen Mei-Shu., Wang J Kai // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1981. – V. 77. – No 3. – P. 547–555.
412. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава – М.: Техносфера, 2006 – 256 с.
413. Фульц, Б. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, Дж. Хови – Шпрингер, 2007 – 748 с.
414. Reimer, L. Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation. Springer / L. Reimer, H. Kohl. – Germany: Springer, 2008. – 651 с.
415. The International Centre for Diffraction Data, Database PCPDFWIN, (1997), JCPDS-ICDD.
416. Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben. – Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. – 260 с.
417. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.

Справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

418. Paukshtis, E. A. Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy / E. A. Paukshtis, N. Y. Evgenii // Russ. Chem. Rev. – 1983. – V. 52. – N. 3. – P. 242–258.

419. Солтанов, Р. И. Исследование термодинамических характеристик взаимодействия окиси углерода с поверхностью некоторых окисных адсорбентов методом ИК-спектроскопии / Р. И. Солтанов, Е. А. Паукштис, Э. Н. Юрченко // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23. – № 1. – С. 164–170.

420. Токтарев, А. В. Влияние условий термообработки на кислотные свойства цеолита ВЕТА / А. В. Токтарев, Л. В. Малышева, Е. А. Паукштис // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 2. – № 51. – С. 336–343.

421. Cairon, O. Bronsted acidity of extra framework debris in steamed Y zeolites from the ftir study of CO adsorption / O. Cairon, Th. Chevreau, L. Jean-Claude // J. Chem. Sos. Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – P. 3039–3047.

422. Вигдергауз, М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти / М. С. Вигдергауз. – М.: Наука, 1973. – 256 с.

423. Джеффри, П. Анализ газов методами газовой хроматографии / П. Джеффри, П. Киппинг. – М.: Мир, 1976. – 256 с.

424. Вяхирев, Д. А. Руководство по газовой хроматографии / Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова. – М.: Высшая школа, 1987. – 336 с.

425. Гольберт, К. А. Введение в газовую хроматографию / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. – М. Химия, 1990. – 352 с.

426. Восмерикова, Л. Н. Превращение этана в ароматические углеводороды на кристаллических галлоалюмосиликатах / Л. Н. Восмерикова, А. В. Восмерилов // Газохимия. – 2011. – № 1. – С. 24–27.

427. Зайковский, В. И. Ароматизация этана на галлоалюмосиликате, модифицированном платиной и палладием / В. И. Зайковский, Л. Н. Восмерикова, А. В. Восмерилов // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 778–784.

428. Восмерикова, Л. Н. Ароматизация этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах / Л. Н. Восмерикова, А. В. Восмерилов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 9. – С. 26–29.

429. Vosmerikova L.N. Effect of the nature of a structure-forming additive on the physicochemical properties of zeolites and the activity of Zn-containing catalysts based on them in ethane aromatization / L.N. Vosmerikova, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Т. 88. – No. 3. – С. 397–401.

430. Vosmerikova L.N. Catalytic aromatization of ethane on zinc-modified zeolites of various framework types / L.N. Vosmerikova, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // *Petroleum Chemistry*. – 2014. – Т. 54. – No. 6. – С. 420-425.
431. Восмерикова, Л. Н. Исследование дезактивации Zn-содержащего цеолита в процессе ароматизации этана / Л. Н. Восмерикова, В. И. Зайковский, Я. Е. Барбашин А. В. Восмериков // *Кинетика и катализ*. – 2014. – Т. 55. – № 6. – С. 748–755.
432. Readman, J. E. Cationic zinc-cadmium alloy clusters in zeolite A / J. E. Readman, I. Gameson, J. A. Hriljac, P. A. Anderson // *Microporous and mesoporous materials*. – 2007. – V.104. – № 1-3. – P. 83–88.
433. Асаченко, Е. В. Особенности дезактивации кислотных и Zn-содержащих катализаторов ароматизации пропана / Е. В. Асаченко, О. В. Родина, В. В. Ордомский, Ю. В. Гурьев, И. И. Иванова // *Нефтехимия*. – 2008. – Т. 48. – № 2. – С. 100–104.
434. Восмериков, А. В. Дезактивация Mo-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана / А. В. Восмериков, Г. В. Ечевский, Л. Л. Коробицына, Я. Е. Барбашин, Н. В. Арбузова, Е. Г. Коденев, С. П. Журавков // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 769–772.
435. Восмерикова, Л. Н. Синтез, кислотные и каталитические свойства кристаллических галлоалюмосиликатов / Л. Н. Восмерикова, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков // *Журнал прикладной химии*. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 951–956.
436. Matus, E.V. Study of methane dehydroaromatization on impregnated MO/ZSM-5 catalysts and characterization of nanostructured molybdenum phases and carbonaceous deposits / E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, V. I. Zaikovskii, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov, J. A. Moulijn // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 4063-4074.
437. Baker, R. T. K. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel-catalyzed decomposition of acetylene / R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. J. Waite // *J. Catal.* – 1972. – V. 26. – P. 51–62.
438. Зайковский, В. И. Закономерности образования нитевидного углерода из бутадиена-1,3 на катализаторе Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В. И. Зайковский, В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, Л. М. Плясова // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41. – №4. – С. 593–600.
439. Hidalgo, C. V. Measurement of the acidity various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia / C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami // *J. Catal.* – 1984. – V.85. – №2. – P.362–369.
440. Клячко, А. Л. Корреляция кислотности и каталитической активности цеолитов / А. Л. Клячко, Г. И. Капустин, Г. О. Глонти, Т. Р. Бруева, А. М. Рубинштейн // *Кинетика и катализ*. – 1985. – В.3. – Т.24. – С.706–710.



441. Meier, W. M. Atlas of Zeolite Structure Types / W. M. Meier, D. H. Olson, and Ch. Baerlocher Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1996. – p. 278.
442. Скорникова, С. А. Влияние природы структурообразующего компонента на свойства цеолитов ZSM-5 / С. А. Скорникова, А.Ф. Гизетдинова, С.С. Колесников и др. // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2011. – Т. 53. – № 6. – С. 107–112.
443. Коробицына, Л.Л. Физико-химические свойства и активность Мо-содержащих цеолитных катализаторов неокислительной конверсии метана / Л. Л Коробицына., Н. В. Арбузова, А. В. Восмериков // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 6. – С. 941–945.
444. Лимова, Т. В. Закономерности и особенности синтеза молекулярных сит пентасиловых структур / Т. В. Лимова // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 2. – С. 10–13.
445. Thomson, R. W. Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis / R. W. Thomson. – Synthesis. Molecular Sieves Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. – V. 1, – P. 1–33.
446. Ren, N. Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products/ N. Ren, J. Bronić, B. Subotić, X. C. Lv, Z. J. Yang and Y. Tang // Microporous Mesoporous Materials. – 2011. – V. 139. – P. 197–206.
447. Otomo, R. Development of a post-synthetic method for tuning the Al content of OSDA-free Beta as a catalyst for conversion of methanol to olefins / R. Otomo, U. Müller, M. Feyen, B. Yilmaz, X. Meng, F.-S. Xiao, H. Gies, X. Bao, W. Zhang, D. De Vos and T. Yokoi // Catal. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 6. – P. 713–721.
448. Diaz, Y. Characterization of bifunctional Pt/H [Ga] ZSM5 and Pt/H [Al] ZSM5 catalysts: II. Evidences of a Pt–Ga interaction / Y. Diaz, L. Melo, M. Mediavilla, A. Albornoz, J. L. Brito // J. Mol. Catal. A. Chemical. – 2005. – V. 227. – P. 7–15.
449. Melo, L. Preparation and characterization of bifunctional catalysts of the Pd, Pt/H[Ga]MFI types / L. Melo, Y. Diaz, M. Mediavilla, A. Llanos, A. Albornoz, J.L. Brito // Catal. Today. – 2008. – V. 133–135. – P. 99–105.
450. Mediavilla, M. MIBK from acetone on Pd/H-[Ga]ZSM5 catalysts: Effect of metal loading / M. Mediavilla, L. Melo, Y. Diaz, A. Albornoz, A. Llanos, J.L. Brito // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – V. 116. – P. 627–632.
451. Mikhailov, M.N. Structure and reactivity of Pt/GaZSM-5 aromatization catalyst / M. N. Mikhailov, I. V. Mishin, L. M. Kustov, A. L. Lapidus // Micropor. Mesopor. Mater. – 2007. – V. 104. – P. 145–150.
452. Миначев, Х. М. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических

пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов / Х. М. Миначев, А. А. Дергачев // Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – № 6. – С. 1018.

453. Васильева, Е. А. Проблемы утилизации попутного нефтяного газа / Е. А. Васильева, Г. Ф. Мурзакаева, Э. М. Мухаметова, Г. В. Кириллова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 8. – С. 54–57.

454. Vosmerikova, L. N. Synthesis of ZSM-5 galloalumosilicate and investigation of their physicochemical and catalytic properties in the course of conversion of propane into aromatic hydrocarbons / L. N. Vosmerikova, A. N. Volynkina, A. V. Vosmerikov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27. – 012045.

455. Восмери́кова, Л. Н. Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах структурного типа ZSM-5 / Л. Н. Восмери́кова, А. Н. Волынкина А. В. Восмери́ков В. И. Зайковский // Нефтегазохимия. – 2015. – № 1. – С. 37–41.

456. Vosmerikova, L. N. The effect of the method of gallium introduction into a zeolite on its physicochemical properties and reactivity in the course of propane aromatization / L. N. Vosmerikova, A. N. Volynkina, A. V. Vosmerikov, V. I. Zaikovskii // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 15–20.

457. Восмери́кова, Л. Н. Особенности ароматизации пропана на Ga-содержащих цеолитах, полученных различными способами / Л. Н. Восмери́кова, А. Н. Волынкина, А. В. Восмери́ков, В. И. Зайковский // Нефтегазохимия. – 2016. – № 1. – С. 19–23.

458. Восмери́кова, Л. Н. Особенности ароматизации пропана на Zr-алюмосиликатных катализаторах структурного типа ZSM-5 / Л. Н. Восмери́кова, А. Н. Волынкина, А. В. Восмери́ков, В. И. Зайковский // НефтеГазоХимия. – 2016. – № 4. – С. 62–66.

459. Vosmerikova L.N. Deactivation features of gallium-containing zeolites in the propane aromatization process / L.N. Vosmerikova, A.N. Volynkina, A.V. Vosmerikov, V.I. Zaikovskii // Petroleum Chemistry. – 2017. – Т. 57. – No. 1. – С. 85–92.

460. Восмери́кова, Л. Н. Физико-химические и каталитические свойства Ga и In-содержащих пентасилов в реакции ароматизации пропана / Л. Н. Восмери́кова, А. Н. Волынкина, В. И. Зайковский, А. В. Восмери́ков // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 5. – С. 814–820.

461. Zaikovskii V.I. Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type / V. I. Zaikovskii, L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – No 4. – P.689–695.

462. Восмери́ков, А. А. Особенности ароматизации пропана на Zn-пентасилах, синтезированных с использованием различных структурообразователей / А. А. Восмери́ков, В. И. Зайковский, Л. Н. Восмери́кова, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмери́ков // НефтеГазоХимия. –

2019. – № 3-4. – С. 46–52.

463. Vosmerikova, L. N. Kinetic features of the process of conversion of propane to aromatic hydrocarbons / L. N. Vosmerikova, A. A. Vosmerikov, Ya. E. Barbashin, A. V. Vosmerikov // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2021. – V. 14. – No. 1. – P. 21–29.

464. Vosmerikov, A. A. Synthesis of ZSM-5 zincalumosilicate and investigation of their acides and catalytic properties in the course of conversion of propane into aromatic hydrocarbons / A. A. Vosmerikov, L. N. Vosmerikova, I. G. Danilova, A. V. Vosmerikov // *AIP Conference Proceedings.* – 2022. – V. 2509. – 020207.

465. Vosmerikova, L.N. Synthesis of Zn Aluminosilicates and Their Physicochemical and Catalytic Properties in the Aromatization of Propane / L.N. Vosmerikova, A.A. Vosmerikov, V.I. Zaikovskii, A.V. Vosmerikov // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2022. – V. 96. – No. 3. – P. 535–541.

466. Vosmerikov, A.A. Effect of the nature of silicon source on the physicochemical properties of Zn-aluminosilicate and its activity in the course of propane aromatization / A.A. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, S.V. Perevezentsev, A.V. Vosmerikov // *Chemistry for Sustainable Development.* – 2021. – T. 29. – № 2. – С. 123-129.

467. Vosmerikova, L.N. Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5 / L.N. Vosmerikova, Z.M. Matieva, Yu.M. Snatenkova, N.V. Kolesnichenko, V.I. Zaikovskii, A.V. Vosmerikov // *Fuel.* – 2022. – V. 320. – 123959.

468. Vosmerikov, A.A. Aromatization of propane over Zn-containing zeolites with a micro-mesoporous structure / A.A. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // *Kinetics and Catalysts.* – 2022. – V. 63. – No. 4. – P. 422–430.

469. Бахарев, М. С. Технические процессы и оборудование для переработки углеводородов: справочник / М. С. Бахарев. - Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. - 420 с.

470. Wan, H. Catalytic conversion of propane to BTX over Ga, Zn, Mo and Re impregnated ZSM-5 catalysis / H. Wan, C. Pallavi // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2016. – Vol. 121. – P. 369–375.

471. The International Centre for Diffraction Data, Database PCPDFWIN. 1997.

472. Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben. – Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. – 260 с.

473. Vankoningsveld, H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5 / H. Vankoningsveld, J. Jansen, H. Vanbekkum // *Zeolites.* – 1990. – V. 10. – No. 4. – P. 235–242.

474. Chen, C. ZnO Nanoclusters Supported on Dealuminated Zeolite  $\beta$  as a Novel Catalyst for Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene / C. Chen and etc. // *ChemCatChem.* – 2019. – V.

11. – No. 2. – P. 868–877.

475. Bordiga, S. Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods / S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, and G. Vlaic // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 158. – P. 486–501.

476. Ratnasamy, P. Ferrisilicate analogs of zeolites / P. Ratnasamy, R. Kumar // *Catalysis Today*. – 1991. – V. 9. – P. 329–416.

477. Rasouli, M. Synthesis and Characterization of Platinum Impregnated Zn-ZSM5 Nanocatalysts for Xylene Isomerization Reactions / M. Rasouli, N. Yaghobi // *Catalysis Letters*. – 2018. – V. 148. – P. 2325–2336.

478. Chen, J. ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies // J. Chen, Z. Feng, P. Ying and C. Li // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 12669–12676.

479. Engelhardt, G. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites / G. Engelhardt, D. Michel // J. Wiley & Sons. – Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore. – 1987. – 485 p.

480. Jacobs, P. A. Framework Hydroxyl Groups of H-ZSM-5 Zeolites / P. A. Jacobs, R. Von Ballmoos // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – P. 3050–3052.

481. Zecchina, A. Low-temperature Fourier-transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite / A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, C. Otero Arean // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 2959–2969.

482. Busca, G. Acidity and Basicity of Zeolites: A Fundamental Approach / G. Busca // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 254. – P. 3–16.

483. Kotrel, S. Characterizing Zeolite Acidity by Spectroscopic and Catalytic Means: A Comparison / S. Kotrel, J.H. Lunsford, H. Knözinger // *J. Phys. Chem.* – 2001. – V. 105. – P. 3917–3921.

484. Astorino, E. Spectroscopic characterization of silicalite-1 and titanium silicalite-1 / E. Astorino, J. B. Peri, R.J. Willey, G. Busca // *Journal of Catalysis*. – 1995. – V. 157. – P. 482–500.

485. Gabrienko, A.A. Strong acidity of silanol groups of zeolite beta: Evidence from the studies by IR spectroscopy of adsorbed CO and  $^1\text{H}$  MAS NMR / A.A. Gabrienko, I.G. Danilova, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, D. Freude, A.G. Stepanov // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 131. – P. 210–216.

486. Jentys, A. Nature of hydroxy groups in MCM-41 / A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1996. – V. 92. – P. 3287–3291.

487. Tsyganenko, A.A. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides / A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov // *Journal of Molecular Structure*. – 1973. – V. 19. – P. 579-589.
488. Tsyganenko, A.A. Infrared study of lateral interactions between carbon monoxide molecules adsorbed on oxide catalysts / A.A. Tsyganenko, L.A. Denisenko, S.M. Zverev, V.N. Filimonov // *Journal of Catalysis*. – 1985. – V. 94. – P. 10–15.
489. Kustov, L. M. Adsorption of carbon monoxide on ZSM-5 zeolites: infrared spectroscopic study and quantum-chemical calculations / L. M. Kustov, V.B. Kazanskii, S. Beran, L. Kubelkova, P. Jiru // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91. – P.5247–5251.
490. Mole, T. The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts / T. Mole, J.R. Anderson // *J. Creer Appl. Catal.* – 1985. V. 17. – P. 141–154.
491. Hadjiivanov, K.I. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as IR Probe molecules / K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov // *Advances in Catalysis*. – 2002. – V. 47. – P. 307–511.
492. Восмери́ков, А. А. Ароматизация  $C_3$ ,  $C_4$ -алканов на Zn-пентасиле структурного типа MFI / А. А. Восмери́ков, Л. Н. Восмери́кова, В. И. Зайковский, А. В. Восмери́ков // *НефтеГазоХимия*. – 2018. – № 2. – С. 28–32.
493. Vosmerikova, L. N. Aromatization of propane and butane over galloaluminosilicate catalyst modified by platinum / L. N.Vosmerikova, A. A. Vosmerikov, V. I. Zaikovskii, and A. V. Vosmerikov // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – 2051. – P. 020326-1–020326-4.
494. Vosmerikov, A.V. Study of the Stability of the Gallium-Containing Catalyst in the course of Conversion of Gaseous  $C_1$ - $C_6$  Hydrocarbons into Aromatic Compounds / A.V. Vosmerikov, Ya.E. Barbashin, L.N. Vosmerikova, A.I. Vagin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1611. – No. 1. – 012035.
495. Восмери́ков, А. А. Получение ароматических углеводородов из  $C_3$ ,  $C_4$ -алканов на цеолитных катализаторах / Восмери́ков А. А., Л. Н. Восмери́кова, И. Г. Данилова, А. В. Восмери́ков // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 144–154.
496. Восмери́кова, Л. Н. Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах / Л. Н. Восмери́кова, А. А. Восмери́ков, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмери́ков // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 236–245.