

На правах рукописи



Восмери́кова Людмила Николаевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АРОМАТИЗАЦИИ АЛКАНОВ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> С УЧАСТИЕМ  
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

1.4.12. Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный консультант: **Восмериков Александр Владимирович**,  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Максимов Антон Львович**, доктор химических наук,  
профессор, член-корреспондент РАН, Федеральное  
государственное бюджетное учреждение науки Ордена  
Трудового Красного знамени Институт нефтехимического  
синтеза им. А.В.Топчиева РАН, директор

**Лавренов Александр Валентинович**, доктор химических  
наук, доцент, Центр новых химических технологий  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии  
наук», директор

**Ламберов Александр Адольфович**, доктор технических наук,  
профессор, Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования «Казанский  
(Приволжский) федеральный университет», Химический  
институт им. А.М. Бутлерова, главный научный сотрудник  
лаборатории сорбционных и каталитических процессов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской  
академии наук, г. Уфа

Защита состоится «01» ноября 2023 г. в 14-00 ч на заседании диссертационного совета  
24.1.146.01 на базе ИХН СО РАН по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской  
академии наук (<http://petroleum.su/wp-content/uploads/2023/05/Dissertaciya.pdf>)

Автореферат разослан «    » сентября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Коваленко Елена Юрьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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. Вопросы использования и утилизации ПНГ актуальны для всех нефтедобывающих стран, но в России эта проблема стоит более остро, так как по данным Всемирного Банка наша страна фигурирует в числе лидеров списка государств с самыми высокими показателями сжигания ПНГ на факелах. Сжигание попутного газа наносит не только непоправимый вред окружающей среде, нарушает экологическую обстановку в районах месторождений, но и приводит к значительным экономическим потерям в размере сотен миллиардов рублей в год. Поэтому необходимо разработать эффективные подходы для решения проблемы рационального использования ресурсов попутного газа и исключения загрязнения окружающей среды продуктами его сжигания, в частности, за счет реализации инновационных технологий. Разрабатываемые для переработки газообразных углеводородов процессы должны обладать несколькими неперенными условиями: быть не слишком дорогими и быстро окупаемыми, давать продукты, которые можно использовать на месте (высокооктановый бензин и низкозастывающее дизтопливо), или дорогостоящие продукты, транспортировка которых на большие расстояния будет выгодна. К последним можно отнести ценное нефтехимическое сырье: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол и другие ароматические углеводороды. На этом фоне широкое внимание исследователей привлекают новые направления получения ценных химических продуктов из ПНГ, среди которых особое место занимает каталитическая конверсия легких алканов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды. При этом в процессе разработки современных катализаторов возникают три основные задачи – поиск высокоэффективных каталитически активных компонентов, формирование определенной структуры и обеспечение максимальной активности, селективности и стабильности работы катализаторов. Среди каталитических систем, с применением которых связаны многие достижения нефтепереработки и основного органического синтеза, особое место принадлежит высококремнеземным цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств, таких как уникальная кристаллическая структура, переменный химический состав, высокая термостабильность и кислотность поверхности. 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 металлосодержащих 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 газодифракционирующих 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., Лавренев 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.

**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 выявления 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 газобразной 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 работы.** 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 металлосодержащих пентасилов в ходе протекания процесса ароматизации алканов  $C_2-C_4$ , структура и локализация коксовых отложений.

**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.

**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.

**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.

**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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна работы и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором приведены общие сведения о цеолитных катализаторах, природе активных центров немодифицированных и модифицированных пентасилов. Освещены вопросы синтеза цеолитов и способов их модифицирования. Подробно проанализированы основные закономерности превращения углеводородов  $C_2-C_4$  на цеолитных катализаторах. Рассмотрены вопросы, касающиеся дезактивации металлосодержащих цеолитов в процессе конверсии алканов  $C_2-C_4$ . На основе проведенного анализа литературных данных определены основные направления настоящего исследования.

**Во второй главе** описаны использованные в работе способы синтеза и модифицирования цеолитных катализаторов, методы исследования их физико-химических и каталитических свойств.

В качестве исходного катализатора использовали синтезированный высококремнеземный цеолит (ВКЦ) типа ZSM-5 (MFI) с силикатным модулем  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ . Синтез цеолита осуществляли гидротермальным способом. В качестве исходных компонентов использовали жидкое стекло  $Na_2SiO_3$  состава: 29 %  $SiO_2$ , 9 %  $Na_2O$ , 62 %  $H_2O$  и раствор 9-водного азотнокислого алюминий ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), а в качестве структурообразующих компонентов – гексаметилендиамин (ГМДА), бикарбонат аммония (БКА), мочевины и бутанол. Выбор структурообразующих добавок при синтезе цеолитов основан на способности их молекул взаимодействовать с исходными реагентами и ориентировать рост кристаллов в нужном направлении, а также обусловлен их доступностью и невысокой стоимостью. Использование данных структурообразователей позволяет получать цеолит типа MFI (ZSM-5) с высокой степенью кристалличности и фазовой чистоты. Модифицирование цеолитов в H-форме различными металлами проводили методами ионного обмена, пропитки и механического смешения с оксидами металлов или их солью. Элементоалюмосиликаты структурного типа ZSM-5 получали путем частичного изоморфного замещения алюминия в каркасе цеолита на другой элемент на стадии гидротермального синтеза. Для модифицирования цеолитов использовали цинк, галлий, цирконий, кадмий, платину, палладий и индий. Анализ литературных источников и ранее полученные в лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН результаты показывают, что введение соответствующих промоторов приводит к изменению

физико-химических свойств цеолитов (кислотности, кристаллической структуры, размера и объёма пор, электронного состояния активных центров и др.) и к повышению их активности в ароматизации низших алканов за счет увеличения скорости лимитирующей стадии процесса – дегидрирование алканов.

Физико-химические свойства цеолитов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализов. Определение формы и размеров частиц цеолитов проводили с помощью электронного микроскопа SEM LEO-1420 с разрешением 15 Å при увеличении от 1000 до 5000. Тестирование кислотных свойств катализаторов проводили методами температурно-программированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул. Определение каркасного соотношения Si/Al и координационной и локальной структуры центров алюминия в цинкалюмосиликатах проводили методом ЯМР-спектроскопии. Удельную поверхность и параметры пористой структуры цеолитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Микроструктуру и состав металлсодержащих цеолитов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и спектроскопии характеристического рентгеновского излучения (EDX).

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 250-1200 ч<sup>-1</sup>. При определении длительности стабильной работы катализаторов процесс вели непрерывно в течение определенного времени, анализ образующихся продуктов осуществляли через равные промежутки времени. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

В качестве исходного сырья при превращении низших алканов использовали: этан, пропан, н-бутан, пропан-бутановую фракцию (ПБФ-1) (пропан – 77,4; и-бутан – 5,8, н-бутан – 16,8 об. %), пропан-бутановую фракцию (ПБФ-2) (этан – 17,5; пропан – 49,3; изобутан – 15,0; н-бутан – 18,2 об. %), а также природный газ (ПГ) (метан – 83,2; этан – 7,9; пропан – 5,0; изобутан – 2,0; н-бутан – 1,9 об. %).

**В третьей главе** приведены результаты исследований физико-химических и каталитических свойств Me-содержащих цеолитных катализаторов в процессе конверсии этана.

***Превращение этана на немодифицированном цеолите и Zn-содержащих цеолитных катализаторах.*** Немодифицированный цеолит в H-форме проявляет невысокую активность в процессе превращения 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 1). Введение в цеолит методом пропитки 0,5 % Zn приводит к заметному увеличению конверсии этана и выхода ароматических углеводородов. Так, при температуре 600 °С для образца цеолита 0,5 % Zn/ВКЦ конверсия и выход ароматических углеводородов повышаются соответственно в 3,4 и 9 раз. При 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 %. Увеличение концентрации цинка в цеолите выше 3,0 % не приводит к значительному изменению его каталитических свойств в процессе ароматизации этана. Для всех

исследуемых образцов с ростом температуры процесса наблюдается увеличение степени превращения этана и выхода ароматических углеводородов (таблица 1). Селективность образования ароматических углеводородов на Zn-содержащих цеолитах при температуре реакции 600 °С и объемной скорости 500 ч<sup>-1</sup> составляет более 50 %. С увеличением объемной скорости подачи сырья от 500 до 1200 ч<sup>-1</sup> происходит снижение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов, образующихся на катализаторе 3,0 % Zn/ВКЦ, при этом селективность их образования уменьшается незначительно (от 51,8 до 43,0 %).

Таблица 1 – Влияние концентрации цинка в цеолите и температуры процесса на основные показатели ароматизации этана на Zn/ВКЦ ( $W = 500 \text{ ч}^{-1}$ )

Концентрация Zn, %	T, °C	X, %	Y <sub>АpУв</sub> , %	S <sub>АpУв</sub> , %	S <sub>СН4</sub> , %	S <sub>С2Н4</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
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>АpУв</sub> – выход аренов; S<sub>АpУв</sub>, S<sub>СН4</sub>, S<sub>С2Н4</sub> – селективность образования ароматических углеводородов, метана и этилена, соответственно.

По данным ТЕМ частицы катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ имеют форму с размерами в несколько микрон, характерную для ВКЦ. По своей ориентации и периодичности полосы решетки соответствуют внутренней канальной структуре цеолита, при этом отдельных частиц цинка не обнаружено (рисунок 1а, б). Вместе с тем, спектры EDX (рисунок 2А), полученные от участков цеолита, показывают нахождение цинка в образцах до и после испытаний в процессе конверсии этана, что даёт основание предполагать о присутствии катионной формы цинка с внедрением в структуру цеолита. 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 1в). 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 2Б). 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.

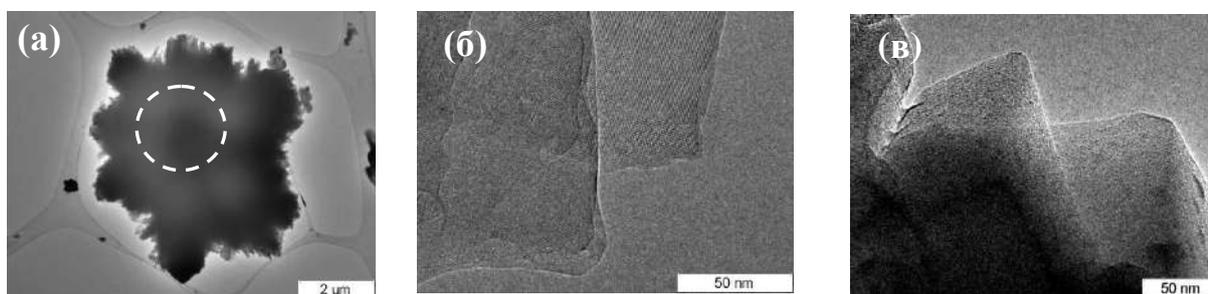


Рисунок 1 – Микроснимки кристалла цеолита 3,0 % Zn/ВКЦ (а) и (б); островки на поверхности катализатора 7,0 % Zn/ВКЦ (в)

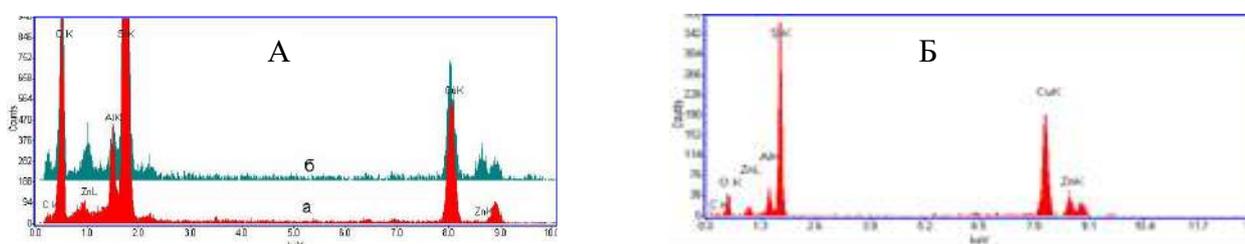


Рисунок 2 – Спектры EDX образца 3,0 % Zn/ВКЦ (А), показывающие полное отсутствие цинка в одном кристалле (а) и присутствие цинка в другом кристалле цеолита (б), и образца 7,0 % Zn/ВКЦ (Б)

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 (рисунок 2А). Обнаружено также, что в дефектных кристаллах цеолита концентрация цинка, как правило, выше.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что оптимальная концентрация цинка в цеолите составляет 3,0 % мас. Дальнейшее повышение содержания цинка в цеолите является нецелесообразным, т.к. не приводит к улучшению его каталитических свойств.

Наряду с активностью и селективностью важными показателями эффективности работы катализаторов ароматизации низших алканов являются их стабильность и устойчивость к дезактивации. В качестве объекта исследования выступал катализатор 3,0 % Zn/ВКЦ, полученный методом пропитки. На рисунке 3 представлены данные об изменении каталитических свойств Zn-содержащего цеолита в ходе ароматизации этана. Видно, что в течение первых 5 ч работы катализатора наблюдается заметное снижение его общей (оцениваемой по степени превращения этана) и ароматизирующей активности. Так, конверсия этана через 5 ч работы составила 23,7 %, что почти в 2,4 раза меньше, чем в начале процесса, а выход ароматических углеводородов снизился более чем в 4 раза. При дальнейшем протекании процесса снижение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов замедляется. За последующие 5 ч работы конверсия этана уменьшилась с 23,7 до 16,6 %, а выход аренов – с 7,4 до 2,3 %.

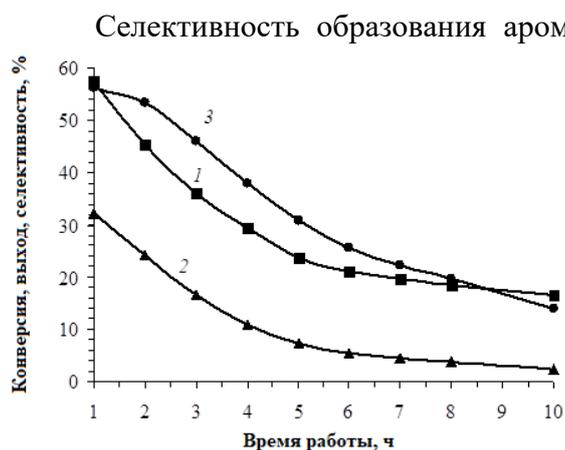


Рисунок 3 – Изменение конверсии (1) этана, выхода (2) и селективности (3) образования аренов со временем работы катализатора

образца 3,0 % Zn/ВКЦ, проработавшего в процессе конверсии этана различное время, показало, что в ходе реакции наблюдается снижение концентрации кислотных центров обоих типов (таблица 2). В начале процесса наиболее существенным изменением является уменьшение концентрации слабых кислотных центров. 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 работы конверсия этана падает с 57,3 до 16,6 %, а выход ароматических углеводородов – с 32,2 до 2,3 %.

С ростом продолжительности работы катализатора растет количество образующегося на нем кокса (таблица 3). Однако эта зависимость носит нелинейный характер: 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 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.

Селективность образования ароматических углеводородов за 10 ч работы катализатора снижается с 56,2 до 13,9 %. В составе газообразных продуктов конверсии этана с увеличением времени реакции уменьшается содержание водорода, метана, алканов  $C_3-C_4$  и несконденсированных углеводородов  $C_5-C_7$ . Зависимость концентрации образующихся олефинов  $C_2-C_4$  в течение первых 3 ч работы увеличивается, а затем начинает снижаться. В составе жидких продуктов по мере увеличения продолжительности работы катализатора снижается концентрация бензола и одновременно возрастает доля нафталина.

Исследование кислотных характеристик

Таблица 2 – Кислотные характеристики Zn/ВКЦ, обработанного этаном в течение различного времени

Время работы, ч	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	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.* 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.

По мере нарастания количества кокса температурные максимумы выгорания кокса и температура конца его горения смещаются в высокотемпературную область, что свидетельствует о постепенном образовании все более плотных углеродных отложений. В то же время

Таблица 3 – Изменение массы катализатора 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.* 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.

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.

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 4а), вторая – нитевидные структуры, образующиеся в незначительном количестве на примесном железе (рисунок 4б), в которых углерод находится в виде сильно искривленных графитоподобных слоев (рисунок 4в). Рост углеродных нитей связан, очевидно, с наличием примеси железа в цеолите и его взаимодействием с углеводородом в ходе реакции. 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. По данным EDX анализа обнаружено, что все частицы цеолита обладают одинаковым элементным составом. Очевидно, в ходе превращения этана происходит выравнивание концентрации цинка по кристаллам носителя.

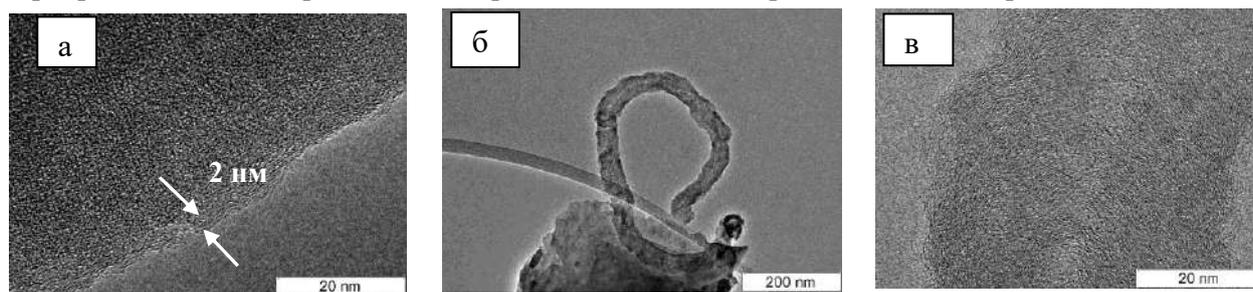


Рисунок 4 – Снимки электронной микроскопии катализатора 3,0 % Zn/ВКЦ, после обработки этаном: а – форма углеродного отложения в виде наслоения на поверхности цеолита; б – нитевидная форма углерода на поверхности; в – структура углеродной нити

Таким образом, интенсивное образование на поверхности Zn-содержащего цеолитного катализатора в процессе ароматизации этана продуктов уплотнения, вызывающих дезактивацию большого количества активных центров, происходит в первые часы работы. На более поздних стадиях реакции скорость образования продуктов уплотнения замедляется из-за снижения активности катализатора, в результате чего он работает гораздо стабильнее.

Структура исходного цеолита также оказывает определенное влияние на эффективность каталитической системы. Поэтому изучение структурных особенностей различных цеолитов и установление их влияния на каталитические свойства получаемых модифицированных форм представляет большой научный интерес и имеет важное практическое значение. Методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей получены цеолиты структурного типа ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 и ZSM-12, которые модифицировались цинком методом пропитки. Концентрация цинка (в пересчете на металл) в них составляла 3,0 % мас.

Результаты исследования кислотных и текстурных свойств Zn-содержащих цеолитов различного структурного типа представлены в таблице 4. Образец Zn/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 другими образцами смещение максимумов обоих пиков в низкотемпературную область. 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. Кроме того, катализатор Zn/ZSM-11 содержит наименьшее количество слабых и сильных кислотных центров, их суммарная концентрация составляет 344 мкмоль/г. 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. Образец Zn/ZSM-12 содержит поры, характеризующиеся самым большим средним диаметром – 5 нм, что может быть обусловлено сращиванием кристаллов различных размеров в глобулы цеолита, при этом суммарный объем пор невысок – 0,08 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 4 – Кислотные и текстурные свойства Zn-содержащих цеолитных катализаторов

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>			
Zn/ZSM-5	170	420	496	137	633	265	0,08	2,6
Zn/ZSM-8	175	сглажен	337	97	434	326	0,19	2,3
Zn/ZSM-11	180	сглажен	295	49	344	393	0,19	2,6
Zn/ZSM-12	180	450	737	119	856	309	0,08	5,0

*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> – концентрация слабых и сильных кислотных центров и их сумма, соответственно, S<sub>уд.</sub> – удельная поверхность.

На рисунке 5 представлены зависимости активности и селективности Zn-содержащих катализаторов от структурного типа цеолита. Наиболее высокую каталитическую активность в процессе ароматизации этана проявляет модифицированный цинком цеолит 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 по общей и ароматизирующей активности. Так, на образце Zn/ZSM-8 выход ароматических углеводородов составляет всего 13,8 %, что почти в 2 раза меньше, чем на модифицированном цеолите типа ZSM-5, при этом конверсия этана составляет 38,1 %. Наименьшую активность в процессе ароматизации

этана проявляет катализатор Zn/ZSM-12. В продуктах реакции, образующихся на нем, преобладают олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, в основном этилен, селективность образования которых достигает почти 80 %.

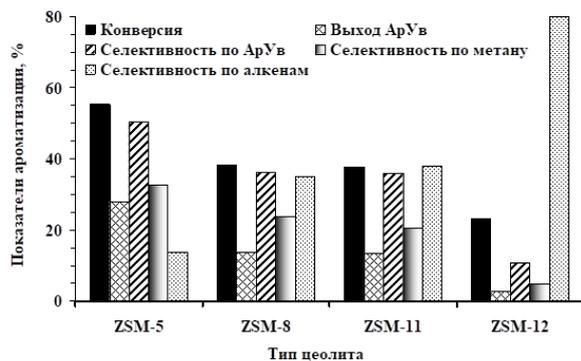


Рисунок 5 – Влияние структурного типа цеолита на основные показатели процесса ароматизации этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах

обладает двумерной системой каналов со средним диаметром около 5 Å. Цеолит типа ZSM-11 имеет тетрагональную кристаллическую решетку и характеризуется двумерной пористой структурой, которая включает прямые пересекающиеся перпендикулярно каналы с размером 5,1 x 5,5 Å, образованные 10-членными кольцами. В цеолите структурного типа ZSM-12 прямолинейные каналы образованы 12-членными кольцами с диаметром входных окон 5,5 x 6,2 Å.

На рисунке 6 приведены результаты исследований по влиянию времени работы Zn-содержащих цеолитов различного структурного типа на их каталитические свойства в процессе ароматизации этана. Конверсия этана и выход ароматических углеводородов, образующихся на образце 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 активностью, но отличаются ароматизирующей способностью. Для катализатора Zn/ZSM-8 выход ароматических углеводородов в течение 120 мин 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.

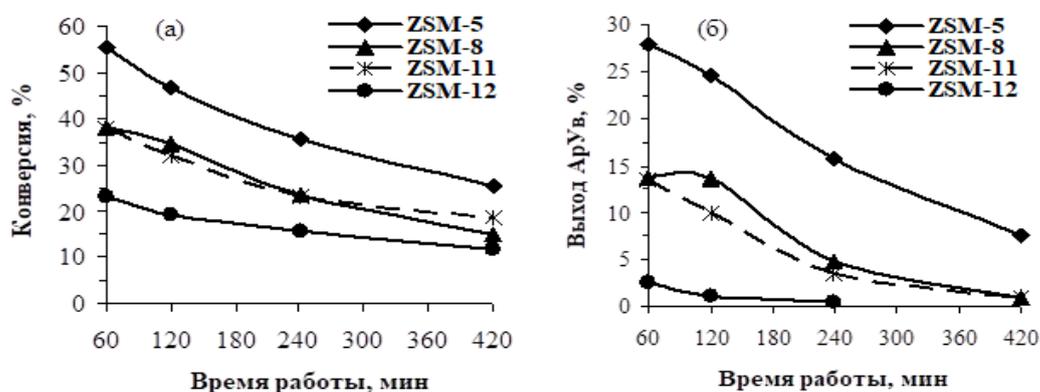


Рисунок 6 – Изменение конверсии этана (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на Zn-содержащих цеолитах, со временем их работы (T = 650 °C)

Таким образом, установлено, что в образовании ароматических углеводородов из этана наиболее эффективным катализатором процесса является цеолит структурного типа ZSM-5, модифицированный цинком.

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 структурообразующая добавка, используемая при их синтезе. Синтезированы цеолиты типа ZSM-5 с использованием в качестве структурообразующих добавок ГМДА, бутанола и мочевины. На основе полученных цеолитов методом пропитки раствором азотнокислого цинка приготовлены Zn-содержащие 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 7). 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, полученного с бутанолом, имеют неоднородный состав, встречаются как мелкие, так и крупные частицы.

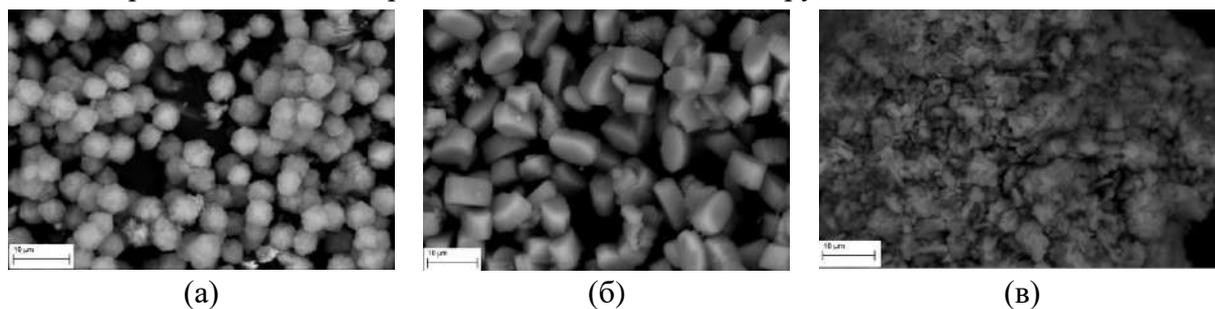


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические снимки цеолитов, синтезированных с использованием гексаметилендиамина (а), мочевины (б) и бутанола (в)

Таким образом, приведенные выше данные по морфологии кристаллов цеолитов свидетельствуют о важной роли структурообразующего агента в синтезе цеолита и о разных механизмах синтеза. При этом все цеолиты независимо от структурообразующего агента принадлежат к одному структурному типу.

Основные показатели процесса превращения этана на катализаторах, приготовленных с использованием цеолитных носителей, синтезированных с разными темплатами, представлены на рисунке 8. Видно, что наиболее высокую активность в процессе ароматизации этана проявляет катализатор Zn/ВКЦ, полученный на основе цеолита, синтезированного с использованием ГМДА. Конверсия этана на нем при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $800\text{ ч}^{-1}$  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.

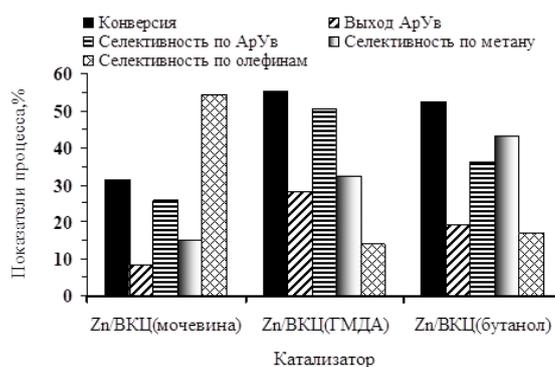


Рисунок 8 – Влияние природы структурообразователя цеолитного носителя на показатели процесса превращения этана на Zn-содержащих катализаторах

структурообразующей добавкой, существенно отличаются (таблица 6). 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 6 – Состав жидких продуктов превращения этана на Zn-содержащих цеолитах, синтезированных с различной структурообразующей добавкой

Добавка	Содержание ароматических углеводородов, % мас.				
	Бензол	Толуол	Алкилбензолы C <sub>8</sub> –C <sub>10</sub>	Нафталин	Алкилнафталины
ГМДА	15,7	19,4	7,9	28,2	28,8
Бутанол	11,0	16,9	4,1	31,0	37,0
Мочевина	0,5	15,0	14,6	32,4	37,5

Каталитические свойства цеолитов связаны с наличием на их поверхности кислотных центров различной природы. Исследования кислотных свойств полученных катализаторов показали, что природа структурообразующей добавки оказывает влияние на распределение кислотных центров по силе и на их концентрацию. 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 1,3 раза больше, чем для цеолитов, синтезированных с ГМДА и бутанолом. В результате этого получают катализаторы, отличающиеся по активности в процессе ароматизации этана.

Результаты исследований по влиянию времени работы Zn-содержащих цеолитов, полученных с различной структурообразующей добавкой, на их каталитические свойства приведены на рисунке 9. 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 его 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 модифицированного цеолита, полученного с

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 %.

По количественному соотношению ароматические углеводороды, образующиеся на Zn-содержащих цеолитах, полученных с различной

мочевинной, характерна значительная потеря активности в первые 120 мин работы, после чего она изменяется незначительно, при этом выход ароматических углеводородов за 240 мин реакции снижается практически до нуля.

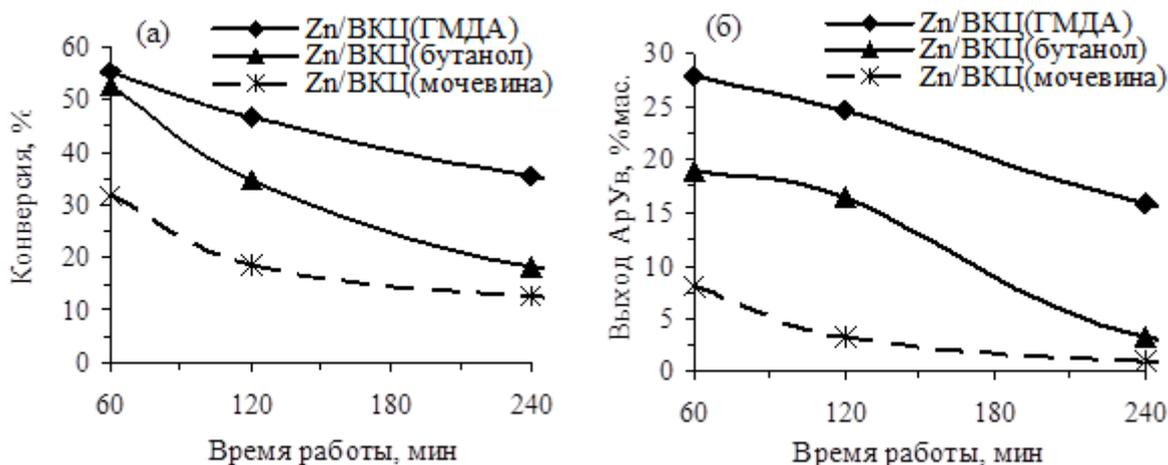


Рисунок 9 – Изменение конверсии этана (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на Zn-содержащих цеолитах со временем их работы ( $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Таким образом, Zn-содержащие цеолитные катализаторы, приготовленные на основе цеолитов, синтезированных из щелочных алюмокремнегелей с использованием различных структурообразующих добавок, различаются по своим физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе ароматизации этана. Наибольшей каталитической активностью и стабильностью обладает Zn-содержащий катализатор, приготовленный на основе цеолита, синтезированного с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина, что обусловлено размерами и морфологией его цеолитных кристаллов, а также оптимальным сочетанием кислотных центров различной природы.

**Превращение этана в ароматические углеводороды на моно- и биметаллических цеолитных катализаторах.** Добавление модификатора непосредственно в процессе гидротермального синтеза цеолита является перспективным методом модифицирования цеолитных катализаторов. Введение в состав цеолита на стадии гидротермального синтеза галлия

приводит к существенному повышению степени превращения этана и селективности образования ароматических углеводородов (рисунок 10). Проведенные исследования показали, что силикатный модуль (M) галлоалюмосиликата (Ga-AC) несущественно влияет на качественный состав продуктов реакции, но определяет общую и ароматизирующую активность катализатора. С ростом силикатного модуля активность и селективность образца Ga-AC заметно снижается. Так, при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  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.

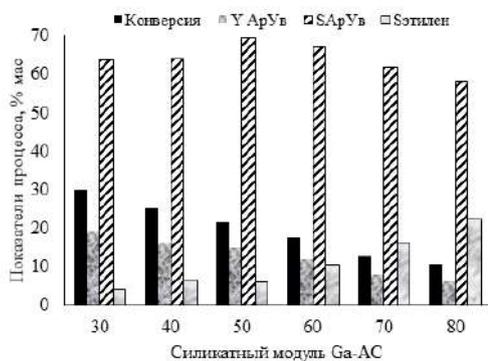


Рисунок 10 – Зависимость основных показателей ароматизации этана от силикатного модуля Ga-AC ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

В продуктах реакции, образующихся на Ga-AC с силикатным модулем 70-80, преобладает этилен, селективность образования которого, например,

на катализаторе Ga-AC-80 при 600 °С достигает 22,2%. Таким образом наиболее эффективным катализатором ароматизации этана является галлоалюмосиликат с мольным отношением  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3)$ , находящимся в пределах 30-40.

Среди активных промотирующих добавок для повышения селективности цеолитных катализаторов по отношению к целевому продукту являются металлы платиновой группы. В связи с этим были проведены исследования влияния добавок платины и палладия на кислотные и каталитические свойства Ga-AC в процессе ароматизации этана. Для приготовления катализаторов использовали образец Ga-AC с силикатным модулем 40 ( $[\text{Ga}_2\text{O}_3]=1,85$  % мас.). Платину и палладий вводили методом пропитки галлоалюмосиликата растворами, соответственно, платинохлористоводородной кислоты и хлористого палладия. Концентрацию платины и палладия в катализаторах варьировали от 0,05 до 0,5 % мас.

В результате модифицирования образца Ga-AC платиной увеличилась общая и ароматизирующая активность катализатора. Так, введение в Ga-AC 0,05 % Pt приводит к росту в ~2 и 1,7 раза соответственно конверсии этана и выхода ароматических углеводородов (таблица 7). При повышении содержания платины до 0,3 % наблюдалось дальнейшее увеличение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов. При 600 °С на образце 0,3 % Pt/ Ga-AC конверсия этана и выход аренов достигли соответственно 63,1 и 43,6 %, а селективность образования ароматических углеводородов – 69,1 %. При этом снижается селективность образования метана и этилена. Повышение концентрации платины в катализаторе Ga-AC до 0,5 % приводит к снижению общей и ароматизирующей активности катализатора.

Таблица 7 – Влияние концентрации платины в галлоалюмосиликате на состав продуктов превращения этана (Т = 600 °С)

Катализатор	X, %	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , %	Y <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>АрУв</sub> , %	Состав АрУв, мас. %			
						Бензол	Толуол	АрУв <sub>C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub></sub>	АрУв <sub>C<sub>10</sub>+</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<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> – селективность образования метана и этилена, соответственно; Y<sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов; S<sub>АрУв</sub> – селективность образования ароматических углеводородов.

Исследование превращения этана на Pd-содержащем галлоалюмосиликате показало, что добавка палладия не приводит к столь существенному повышению ароматизирующей активности катализатора, как в случае с введением платины. Наибольший выход аренов (19,7 %) получен на образце 0,3 % Pd/Ga-AC при 600 °С и степени превращения этана 29,7 %.

Результаты исследования кислотных характеристик полученных катализаторов представлены в таблице 8. Все образцы содержат кислотные центры двух типов, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на кривых термопрограммируемой десорбции. Добавка 0,1 % Pt к образцу Ga-AC приводит к увеличению силы его сильнокислотных центров, на что указывает смещение высокотемпературного максимума в область более высоких

температур; при этом сила слабокислотных центров не изменяется. С ростом в катализаторе содержания платины до 0,3 % концентрация кислотных центров обоих типов снижается. Для

Таблица 8 – Кислотные характеристики Pt- и Pd-Ga-AC

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	405	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. 2

образца 0,3 % Pt/ Ga-AC количество слабых кислотных центров составляет 354 мкмоль/г, очень близкая концентрация слабокислотных центров у исходного галлоалюмосиликата. В то же время концентрация сильных кислотных центров у образца 0,3 % Pt/ Ga-AC на 71 мкмоль/г ниже, чем для немодифицированного Ga-AC. Повышение содержания Pt в цеолите до 0,5 % приводит к снижению силы высокотемпературных центров и концентрации кислотных центров обоих типов. При добавлении к галлоалюмосиликату 0,1 % Pd повышается суммарная концентрация кислотных центров за счет увеличения количества слабокислотных центров. С ростом содержания палладия в Ga-AC до 0,3 % наблюдается незначительное снижение концентрации и силы кислотных центров. При дальнейшем повышении концентрации Pd в цеолите количество сильных кислотных центров существенно уменьшается.

По данным электронной микроскопии частицы галлоалюмосиликата, используемого для нанесения платины, имеют морфологию блочных кристаллов со ступенчатой поверхностью и размерами ~1 мкм (рисунок 11А). Полосы решетки на снимке ПЭМВР соответствуют по своей ориентации и периодичности внутренней канальной структуре цеолита (рисунок 11Б). Спектр EDX содержит, наряду с линиями Si и Al, сигнал Ga. Цеолит по своей внутренней структуре характеризуется однородностью, инородных частиц на поверхности его кристаллов не обнаружено. Полученные данные свидетельствуют о катионно-дисперсном состоянии галлия в галлоалюмосиликате.

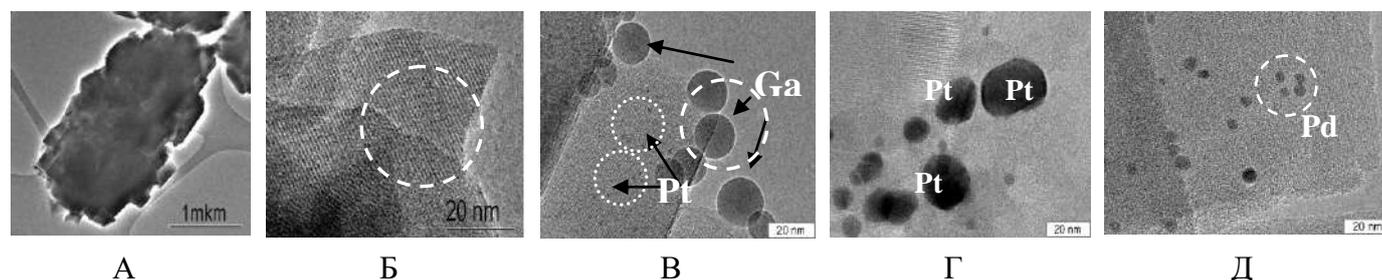


Рисунок 11 – Снимки электронной микроскопии: А – морфология частицы исходного галлоалюмосиликата; Б – снимок ПЭМВР решетки цеолита; В – кластеры Pt в каналах цеолита с размерами ~1 нм и частицы Ga на поверхности цеолита в образце 0,2 % Pt/ГАС; Г – крупные частицы Pt на поверхности цеолита в образце 0,3 % Pt/ГАС; Д – частицы Pd на поверхности цеолита в образце 0,5 % Pd/ Ga-AC

На снимках ПЭМВР образцов Pt/ГАС наблюдаются Pt-содержащие кластеры с размерами не более 1 нм. Обнаружено, что на внешней поверхности частиц образцов ГАС, содержащих 0,2-0,3 % Pt, появляются круглые аморфные частицы с диаметрами в диапазоне 5–20 нм и средним диаметром около 13 нм, представляющие собой металлический Ga (рисунок 11В). В образцах с

содержанием 0,05-0,1 % Pt такие частицы не были обнаружены, что дает основание предположить о вытеснении Ga из каналов цеолита при введении в галлоалюмосиликат более 0,1 % Pt. Добавление платины к галлоалюмосиликату приводит, по-видимому, к образованию сложного активного центра, включающего как галлий, так и платину. В условиях реакции разложение адсорбированных комплексов Ga и Pt может привести к миграции Ga из каналов цеолита на внешнюю поверхность его кристаллов. Вместе с тем, в образцах ГАС с содержанием платины 0,1-0,3 % наблюдаются и крупные частицы Pt, имеющие огранку и размеры до 20 нм (рисунок 11Г).

Снимок ПЭМВР образца 0,5 % Pd/ Ga-АС, приведенный на рисунке 11Д, показывает, что Pd локализован на поверхности цеолита в виде частиц металла круглой формы. Распределение по размерам частиц Pt и Ga в катализаторе 0,2 % Pt/ГАС приведено на рисунке 12а, б, из данных которого 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 Ga-АС. Распределение по размерам частиц Pd очень узкое – от 3 до 6 нм, а средний размер частиц составляет ~4 нм (рисунок 12в). Вместе с тем, галлий в виде частиц в нанесенных палладиевых катализаторах не обнаружен. Тем не менее, EDX-спектр от участка цеолита с наночастицами Pd содержит сигнал Ga, что указывает на стабильность ионного состояния галлия в системах Pd/Ga-АС, 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 малом количестве.

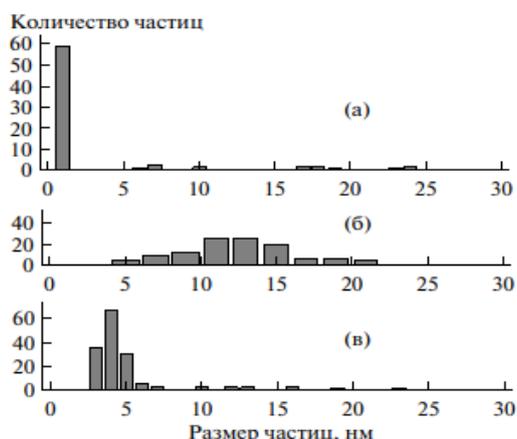


Рисунок 12 – Гистограммы распределения по размерам: а – частиц Pt в образце 0,2 % Pt/Ga-АС; б – частиц Ga в образце 0,2 % Pt/Ga-АС; в – частиц Pd в образце 0,5 % Pd/Ga-АС

Таким образом, введение платины и палладия в Ga-АС приводит к ускорению ключевой стадии процесса превращения 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 конверсии этана. Наиболее высокой активностью и селективностью в образовании ароматических углеводородов обладает Ga-АС с добавкой 0,3 % Pt, что, по-видимому, связано с увеличением концентрации Pt в самой дисперсной форме и оптимизацией состава

и соотношения активных центров различной природы. Более низкая дисперсность палладия является одной из причин, что его добавка не приводит к существенному повышению ароматизирующей активности катализатора, наблюдаемому для платиновых систем.

**Четвертая глава** посвящена исследованию процесса превращения пропана на цеолитных катализаторах, модифицированных различными металлами, и установление особенностей его превращения на их активных центрах. Для введения металлов в цеолит использовались методы пропитки, ионного обмена и механического твердофазного смешения, а также способ введения металла непосредственно на стадии гидротермального синтеза цеолита.

**Влияние модифицирования цеолитов на состав и выход образующихся на них продуктов превращения пропана.** Результаты исследований превращения пропана на цеолитных катализаторах представлены в таблице 9. На немодифицированном катализаторе превращение пропана начинается при температуре 400 °С, а при 500 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном, этаном и олефинами C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, а также присутствует водород. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов, которые при 600 °С достигают соответственно 99 и 28,8 %. Таким образом, на немодифицированном цеолите основным направлением превращения пропана является крекинг, при этом селективность образования аренов не превышает 30 %.

Активность цеолита в образовании ароматических углеводородов существенно повышается при его модифицировании различными металлами. Для этой цели использовали цинк, галлий, кадмий, цирконий, платину и индий. Цинк, кадмий, цирконий и платину вводили методом пропитки цеолита водными растворами солей соответствующих металлов, а также платинохлористоводородной кислоты. Концентрация Zn, Zr и Cd в цеолите составляла 3,0 % мас., а концентрацию платины варьировали от 0,05 до 0,3 % мас. Как видно из представленных на рисунке 13 данных, введение в цеолит Zr не приводит к увеличению конверсии пропана, но повышает ароматизирующую активность катализатора. При температуре реакции 600 °С на данном образце выход ароматических углеводородов достигает 40,0 %, что значительно выше, чем

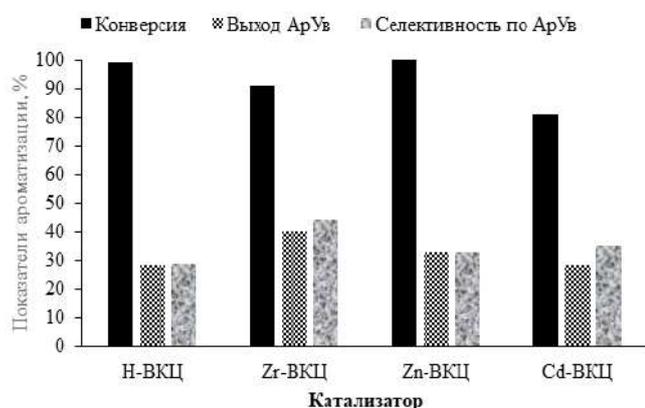


Рисунок 13 – Сравнительные показатели каталитической активности модифицированных пентасилов в конверсии пропана (T= 600 °C)

для H-VKЦ при этой же температуре реакции. Это свидетельствует о перспективности применения Zr-содержащих цеолитных катализаторов в процессе ароматизации пропана. При добавлении Zn к цеолиту наблюдается повышение общей активности катализатора. В то же время на Zn-содержащем цеолите образуется близкое количество ароматических углеводородов, что и на исходном цеолите. Cd-содержащий цеолит проявляет невысокую активность в процессе ароматизации пропана. При температуре реакции 600 °С выход ароматических углеводородов на нем составляет 28,4 % при конверсии пропана 81 %. Это связано с низкой стабильностью химического состава Cd-содержащих цеолитов из-за легкого уноса активного компонента продуктами реакции в ходе протекания процесса.

Введение в состав цеолита платины приводит к резкому повышению общей активности катализатора в процессе ароматизации пропана. Так, на образце 0,3 % Pt/VKЦ уже при 450 °С конверсия пропана достигает 93 % (таблица 9). В то же время по ароматизирующей активности Pt-содержащие цеолиты не отличаются от немодифицированного цеолита. Основными продуктами превращения пропана на образце Pt/VKЦ являются метан и этан, селективность образования которых при 550 °С достигает более 70 %. По-видимому, в полученных катализаторах платина в большей степени играет роль гидрирующего компонента.

Таблица 9 – 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
0,1	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.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при превращении пропана добавка в цеолит Zn, Zr и Cd приводит к повышению ароматизирующей активности цеолита, а введение Pt к повышению общей и гидрирующей активности.

**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 ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – обозначение Ga-ВКЦ-П;
2. ионным обменом с использованием водного раствора азотнокислого галлия ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – обозначение Ga-ВКЦ-И;
3. механическим смешением порошка цеолита с солью азотнокислого галлия ( $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) – обозначение Ga-ВКЦ-С;
4. гидротермальной кристаллизацией смеси, содержащей Ga, Al и Si – обозначение Ga-АС-Г.

Для приготовления катализаторов методами 1-3 использовали водородную форму цеолита типа ZSM-5 с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ . 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  $[\text{Ga}_2\text{O}_3] = 1,85$  % мас.

Результаты исследований превращения пропана на Ga-содержащих цеолитных катализаторах представлены на рисунке 14. Видно, что все полученные катализаторы характеризуются практически одинаковой общей каталитической активностью, но отличаются по ароматизирующей активности. Наибольшей активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов обладает катализатор, полученный методом пропитки цеолита. Конверсия пропана и выход ароматических углеводородов на нем при 550 °С составляют соответственно 95 и 44,5 %.

Цеолит, полученный методом гидротермального синтеза, незначительно отличается по

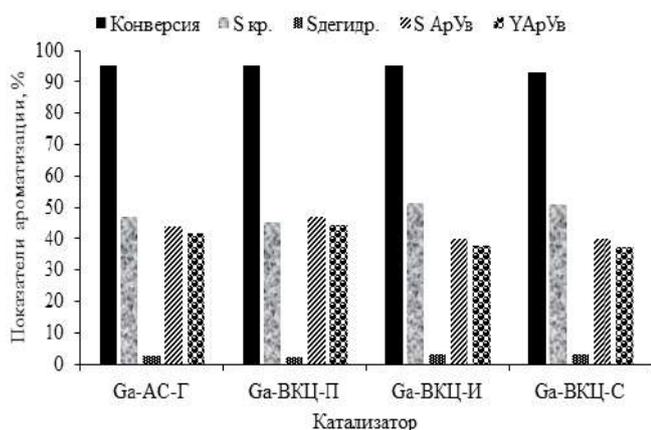


Рисунок 14 – Состав продуктов превращения пропана на Ga-содержащих катализаторах (T = 550°C)

селективности образования ароматических углеводородов от образца, приготовленного методом пропитки. Это свидетельствует о том, что оба способа приводят к формированию в цеолите примерно одинакового количества активных центров близкой природы, осуществляющих активацию молекул пропана и их дальнейшее превращение в ароматические углеводороды. Наименьшую активность в ароматизации пропана проявляют цеолиты, модифицированные галлием методом ионного обмена и механического смешения. Например, выход ароматических углеводородов на образце Ga-

ВКЦ-И при 550 °C составляет 37,8 %, а конверсия пропана – 95 %.

Исследования времени стабильной работы катализаторов показали, что способ введения галлия в цеолит не оказывает существенного влияния на стабильность работы каталитических систем, но определяет их общую и ароматизирующую активности (таблица 10). Все образцы показали стабильную работу в течение 8 ч, после чего наблюдается снижение 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 °C 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 15). Первый пик в области температур 83-93 °C соответствует эндотермическому эффекту и обусловлен удалением адсорбированных паров воды и газообразных примесей, что приводит к уменьшению массы образцов. Наименьшая потеря массы в этой области наблюдается для образца Ga-AC-Г, а наибольшая зафиксирована для Ga-содержащего цеолита, полученного методом пропитки, и составляет 2,7 %. Интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДСК при температуре выше 450 °C соответствуют выгоранию кокса.

Таблица 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-ВКЦ-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-ВКЦ-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-ВКЦ-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

*Примечание.* Обозначение см. табл. 9.

Сравнительный анализ показывает наличие наибольшего количества кокса (11,35 %) на катализаторе, полученном изоморфным замещением, что объясняется несколько бóльшим сроком его непрерывной работы. На образцах Ga-ВКЦ-П и Ga-ВКЦ-С содержится 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 °C), свидетельствующие об образовании кокса с невысокой степенью конденсации, что позволяет относительно легко провести их окислительную регенерацию.

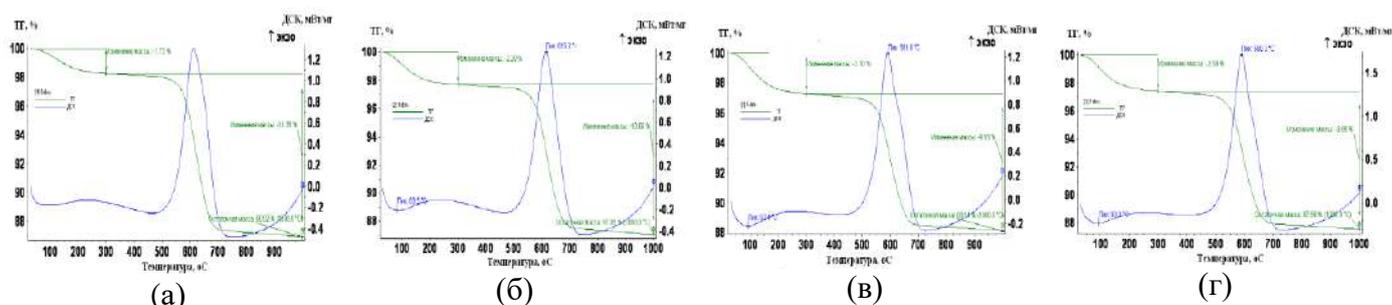


Рисунок 15 – Термограммы зауглероженных катализаторов: Ga-AC-Г (а), Ga-ВКЦ-И (б), Ga-ВКЦ-П (в), Ga-ВКЦ-С (г)

Кислотные и текстурные свойства Ga-содержащих цеолитов представлены в таблице 11. Катализаторы, полученные пропиткой и механическим смешением, характеризуются наличием кислотных центров одинаковой силы, при этом для Ga-ВКЦ-П наблюдается более высокое содержание слабых кислотных центров. Образец Ga-ВКЦ-И содержит более высокую концентрацию слабых кислотных центров, имеющих существенно меньшую силу по сравнению с другими образцами. Введение галлия на стадии 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 Ga-ВКЦ-И и Ga-AC-Г наблюдается сглаживание максимумов высокотемпературных пиков, что не позволяет с высокой точностью определить их положение. Кроме того, для этих образцов после проведения процесса характерно наиболее существенное уменьшение концентрации кислотных центров обоих типов, что обусловлено интенсивным образованием на их поверхности более конденсированных продуктов уплотнения, что подтверждается данными термогравиметрических исследований. Наименьшие изменения кислотных характеристик наблюдаются для образца Ga-ВКЦ-С. Суммарная концентрация его кислотных центров снижается в 1,8 раза.

Таблица 11 – Кислотные и текстурные свойства Ga-содержащих цеолитных катализаторов до и после обработки пропаном

Катализатор	$T_{\text{макс.}} \text{ } ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г			$S_{\text{уд.}} \text{ } \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$			
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. 4  
\* – образцы после обработки пропаном.

Для всех образцов после реакции наблюдается снижение величины удельной поверхности, объема пор и увеличение среднего диаметра пор вследствие образования коксовых отложений. Наиболее существенное уменьшение величины удельной поверхности после проведения реакции

наблюдается для Ga-AC-Г, удельная поверхность которого снижается в 4,5 раза, в то время как для образца Ga-ВКЦ-С она снижается в 1,4 раза, при этом суммарный объем пор практически не изменяется.

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 16а, 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 16а). По данным EDX содержание Ga здесь составляет 2,8 ат.%. На снимках ПЭМВР исходного образца Ga-ВКЦ-И частиц GaOx гораздо меньше (рисунок 16в). Напротив, на поверхности образца Ga-ВКЦ-С обнаружены крупные агрегаты GaOx неупорядоченной структуры (рисунок 16д), и содержание галлия для отдельных участков этого образца очень высоко. 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 16ж). После обработки исследуемых образцов пропаном структура Ga-содержащих цеолитных катализаторов становится практически идентичной. Частиц GaOx в этих образцах не наблюдается (рисунок 16б, з), что указывает на переход галлия в катионно-дисперсное состояние. 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.

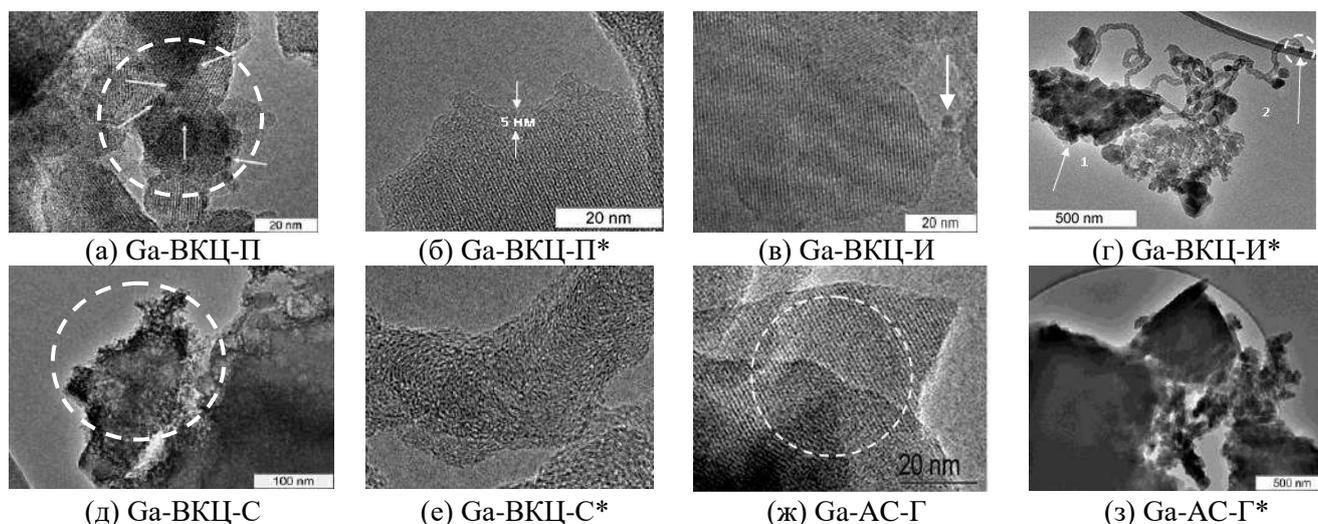


Рисунок 16 – Микроснимки Ga-содержащих цеолитов (\* – образцы после обработки пропаном)

Во всех образцах после 18 ч их работы обнаружены отложения углерода двух видов. Первый вид – небольшое количество графитированного углерода в виде слоя с толщиной до 5 нм, дезактивирующего поверхность цеолита (рисунок 16б). Как следует из данных таблицы 11, это приводит к уменьшению удельной поверхности. Второй вид – волокнистый углерод с толщиной волокон 20-30 нм и частицами Fe размерами ~20 нм, расположенными на концах волокон. Накопление большого количества волокнистого углерода приводит к фрагментированию и распаду агрегатов частиц цеолита, однако поверхность цеолита остается доступной для реакции. Из данных таблицы 11 видно, что средний диаметр пор в отработавших катализаторах

увеличивается, несмотря на уменьшение их удельной поверхности. На снимке образца Ga-BKЦ-И\* (рисунок 16г) представлены фрагменты цеолита (1), вынесенные углеродом, и частица железа (2).

Для количественного описания процесса очень важно установить область, в которой протекает реакция. Обычно условия эксперимента при исследовании каталитических свойств контактов выбирают таким образом, чтобы процессы транспорта не являлись лимитирующими, а скорость всего процесса определялась бы только скоростью химической реакции. В связи с этим была проведена серия экспериментов с варьированием высоты слоя катализатора и с 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,  $m^3$ ;  $W_0$  – объемная скорость потока реакционной массы,  $m^3/c$ ). Изменение или постоянство основных показателей процесса ароматизации в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения.

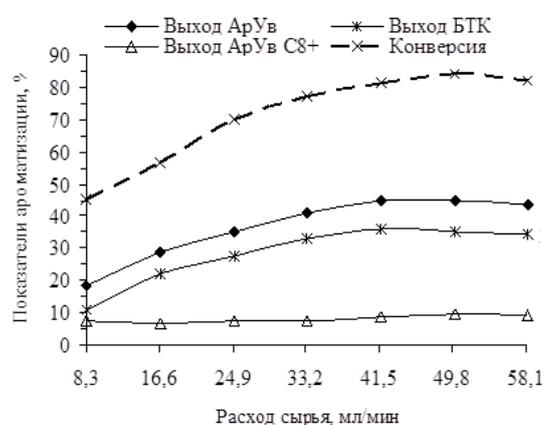


Рисунок 17 – Зависимость конверсии пропана и выхода ароматических углеводородов от расхода пропана (время контакта 3,60 сек)

Из приведенных на рисунке 17 данных видно, что при увеличении расхода пропана выход ароматических углеводородов растет до определенного уровня, при достижении которого затем практически не изменяется с увеличением скорости подачи сырья. Таким образом, при небольших значениях расхода пропана (до 41,5 мл/мин) процесс протекает во внешнедиффузионной области, а при дальнейшем увеличении расхода пропана – в кинетической области. Поэтому при проведении исследований скорость подачи пропана подбиралась таким образом, чтобы снять внешнедиффузионное торможение и вести процесс в кинетической области.

В таблице 12 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. 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 галлоалюмосиликате. 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, которые приводят к образованию аренов.

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. Содержание алкилбензолов проходит через максимум, свидетельствующий о том, что они подвергаются в ходе реакции различным превращениям. С увеличением времени контакта концентрация нафталинов во всем исследуемом интервале монотонно возрастает. Следовательно, нафталин и его гомологи не являются первичными продуктами реакции, а образуются из моноциклических ароматических углеводородов в результате реакций конденсации, которые более интенсивно протекают при малых объемных скоростях.

Таблица 12 – Состав продуктов превращения пропана на галлоалюмосиликате при различном времени контакта (Т = 550 °С)

Выход продуктов (% мас.)	Время контакта (с)								
	0,60	0,72	1,20	1,44	2,40	2,88	3,60	4,80	7,20
<b>Газообразные продукты</b>									
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 <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	71,1	64,5	53,4	48,9	38,2	28,6	16,1	12,9	6,5
Алкены C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	6,8	7,7	9,4	9,0	7,3	6,2	5,5	5,3	3,1
<b>Жидкие продукты</b>									
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

Исходя из экспериментальных кинетических данных, можно предложить наиболее вероятный маршрут превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе: пропан → олефины C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> (диеновые и ацетиленовые соединения) → олефины C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub> → арены. При этом, 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 низших алканов на металлсодержащих цеолитах типа ZSM-5 по сравнению с немодифицированными образцами.

**Особенности ароматизация пропана на элементалюмосиликатах структурного типа пентасила.** Методом гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на металл в исходном алюмокремнегеле (SiO<sub>2</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) = 40 получены

элементоалюмосиликаты, содержащие в своем составе наряду с атомами кремния и алюминия, атомы индия, цинка и циркония. Данные о составе и степени кристалличности элементоалюмосиликатов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристика кристаллических элементоалюмосиликатов

Катализатор	Концентрация, %		Мольное отношение		Степень кристалличности, %
	Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	
0,82 % Zn-AC	0,82	3,04	53	160	100
1,89 % Zn-AC	1,89	1,7	96	69	92
2,16 % Zn-AC	2,16	1,36	120	60	86
0,81 % Zr-AC	0,81	3,37	48	240	100
2,03 % Zr-AC	2,03	2,35	69	96	95
2,43 % Zr-AC	2,43	2,02	80	80	94
3,64 % Zr-AC	3,64	1,01	160	53	80
0,91 % In-AC	0,91	3,69	44	480	100
1,82 % In-AC	1,82	3,34	48	240	100
3,60 % In-AC	3,6	2,64	60	120	98

Исследования каталитических свойств элементоалюмосиликатов показали, что по общей и ароматизирующей активности в конверсии пропана катализаторы отличаются друг от друга. В присутствии цирконийалюмосиликата заметное образование ароматических углеводородов наблюдается при температуре 550 °С и выше (таблица 14).

Таблица 14 – Показатели ароматизации пропана на цирконийалюмосиликатах

Катализатор	Т, °С	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.

С ростом температуры процесса ароматизирующая активность катализатора 0,81 % Zr-AC увеличивается, а при 600 °С выход ароматических углеводородов достигает 35,0 %. Увеличение концентрации оксида циркония в катализаторе приводит к снижению как общей, так и ароматизирующей активности, и на образце 3,64 % Zr-AC селективность образования

ароматических углеводородов при 600 °С составляет 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 %.

Индийалюмосиликаты проявляют низкую активность в процессе ароматизации пропана. Селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,91 % In-AC при 600 °С составляет 34,3 % (рисунок 18). Повышение содержания оксида индия в катализаторе до 1,82 % не приводит к заметным изменениям его каталитических свойств. При дальнейшем увеличении концентрации оксида индия наблюдается снижение как общей активности катализатора (конверсия составляет 53 %), так и селективности образования ароматических углеводородов, которая на образце 3,6 % In-AC составляет всего 8,3 %, что почти в 4 раза меньше, чем на образце 0,91 % In-AC.

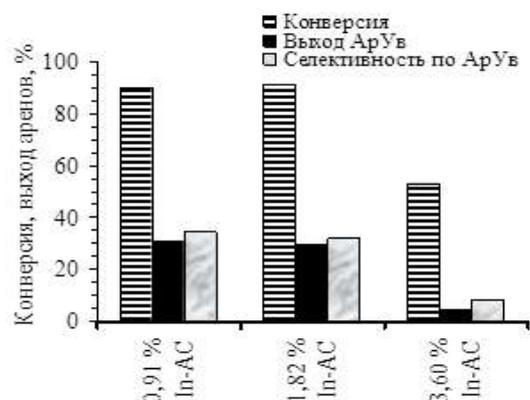


Рисунок 18 – Показатели ароматизации пропана на In-AC (T = 600 °С, W = 500 ч<sup>-1</sup>)

Исследования образцов Zn-AC показали, что заметное превращение на них пропана начинается при температуре реакции 450 °С, а при 550 °С и выше происходит образование ароматических углеводородов (таблица 15). С ростом температуры процесса происходит увеличение конверсии пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре 600 °С селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,82 % Zn-AC достигает 40,2 % при полном превращении пропана. 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 600 °С уменьшается на 4,7 % по сравнению с их выходом на образце 0,82 % Zn-AC.

Таблица 15 – Основные показатели ароматизации пропана на Zn-AC (W = 250 ч<sup>-1</sup>)

Катализатор	T, °С	X, %	Y <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>АрУв</sub> , %	S <sub>кр</sub> , %	S <sub>дег</sub> , %	S <sub>H<sub>2</sub></sub> , %
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.* Обозначение см. табл. 9.

Результаты исследования кислотных свойств синтезированных элементоалюмосиликатов приведены в таблице 16. Видно, что с повышением содержания оксидов металлов в элементоалюмосиликатах происходит снижение концентрации слабых и сильных кислотных

центров, а также уменьшение силы кислотных центров обоих типов, о чем свидетельствует смещение низко- и высокотемпературных максимумов пиков в область более низких температур.

Таблица 16 – Кислотные свойства элементоалюмосиликатов

Катализатор	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_{\text{I}}$	$T_{\text{II}}$	$C_{\text{I}}$	$C_{\text{II}}$	$C_{\Sigma}$
0,82 % 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
0,81 % Zr-AC	185	440	665	339	1004
2,03 % Zr-AC	180	435	549	267	816
3,64 % Zr-AC	170	400	396	143	539
0,91 % In-AC	195	435	686	264	950
1,82 % In-AC	190	425	669	252	921
3,60 % In-AC	185	415	612	246	858

*Примечание.* Обозначение см. табл.2.

По данным ТЕМ частицы образца 0,82 % Zn-AC имеют глобулярную форму с шероховатостями поверхности и размерами около 5 мкм (рисунок 19А). Эта морфология типична для частиц данного образца. Для образца с большим содержанием оксида цинка (1,89 % Zn-AC) обнаружены 2 вида частиц катализатора: преобладающая фракция – кристаллы цеолита с размерами 1-3 мкм (рисунок 19Б), а также поликристаллические частицы в форме вытянутых эллипсоидов с размерами 100 × 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 19В, Г), т.е. структура цеолита второго вида более дефектна. Результаты локального элементного анализа образцов с разной концентрацией оксида цинка показали, что в образце 0,82 % Zn-AC видны лишь «следы» присутствия цинка, а для катализатора 1,89 % Zn-AC в крупных кристаллах цеолита концентрация цинка больше, чем в мелких частицах цеолита эллипсоидной формы. Но, несмотря на обнаруженные морфологические различия в составе Zn-AC, внутри частиц каждой из форм распределение элементов однородно, зафиксировано 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.

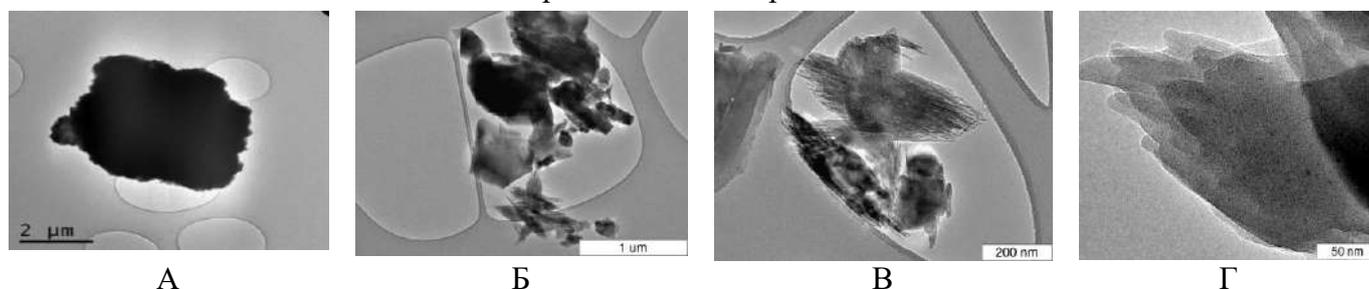


Рисунок 19 – Снимки ТЕМ: А – морфология цеолитового агрегата образца 0,82 % Zn-AC; Б – кристалл цеолита и агрегаты мелких частиц образца 1,89 % Zn-AC; В – агрегированные частицы цеолита в форме эллипсоидов образца 1,89 % Zn-AC; Г – расщепленный край эллипсоидной частицы образца 1,89 % Zn-AC

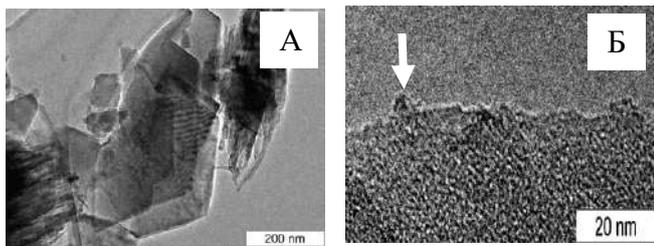


Рисунок 20 – Образец 1,89 Zr-AC после катализа; А – морфология кристаллов АС; Б – «шапочки», экранирующие активные центры на поверхности кристаллов АС (одна из них отмечена стрелкой) цеолита, так и на внешней поверхности.

После обработки пропаном морфология и структура частиц Zr-AC не претерпевают изменений (рисунок 20А). Можно лишь отметить образование небольшого количества шероховатостей на поверхности кристаллов АС (1-го вида) в виде «шапочек» на контрастных центрах (рисунок 20Б). Можно предположить, что проведение реакции конверсии пропана приводит к блокировке углеродом активных центров, как в каналах

На основании данных структурно-морфологического исследования Zr-AC 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 21А, 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 21В). В то же время на кристаллах Zr-AC образование Zr-содержащих кластеров менее выражено (рисунок 21Г). По данным EDX-анализа обнаружено, что в губчатых частицах Zr-AC содержится более чем на порядок больше циркония по сравнению с крупными кристаллами, хотя содержание Al очень близкое.

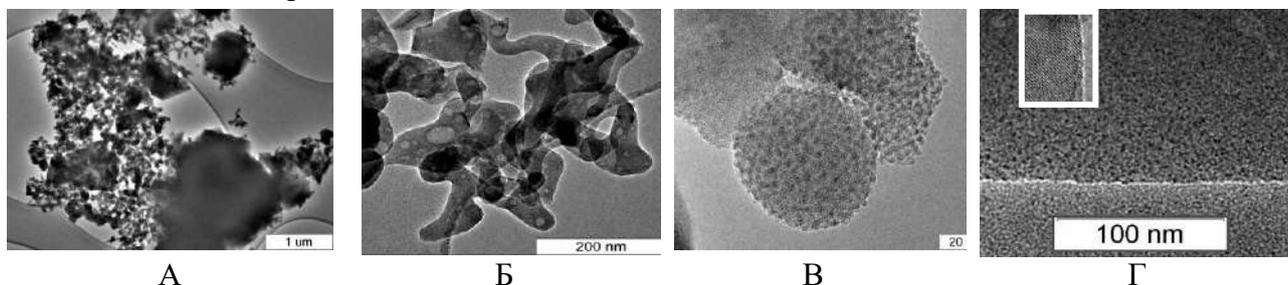


Рисунок 21 – Образец 2,03 % Zr-AC: А – смешанные агрегаты кристаллов и губчатых частиц Zr-AC; Б – агрегат губчатых частиц Zr-AC; В – снимок ТЕМ губчатой частицы Zr-AC после нагрева «in situ» пучком электронов; Г – снимок ТЕМ кристалла Zr-AC после нагрева пучком электронов (на вставке – каналная структура)

Снимки электронной микроскопии показывают, что в образце 3,6 % In-AC-40 преобладают кристаллы цеолита с размерами 1–3 мкм (рисунок 22А), а также присутствуют рыхлые агрегаты микронных размеров, состоящие из аморфных наночастиц с размерами не более 10 нм (рисунок 22Б). Следует отметить, что на поверхности цеолита присутствуют кластеры окисленного In с размерами до 1 нм (усиленный контраст) (рисунок 22В). В некоторых случаях размеры этих частиц достигают 10 нм и более (рисунок 22Г). 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 22Д). 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 22Д).

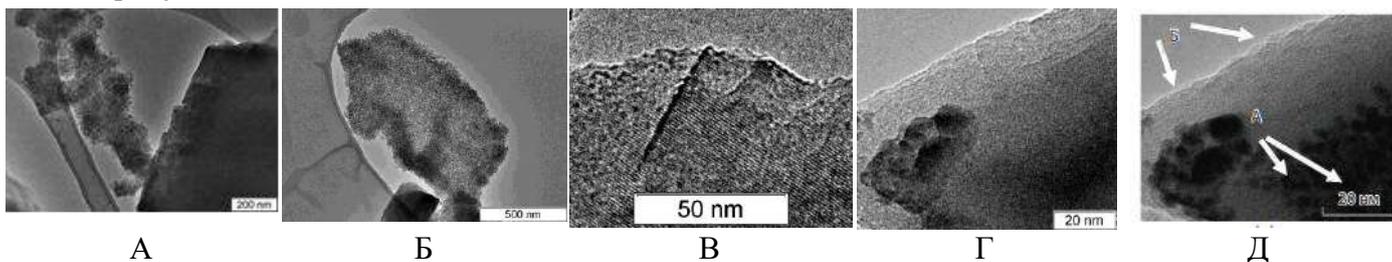


Рисунок 22 – Образец 3,6 % In-AC-40: А – кристалл цеолита и агрегаты мелких частиц; Б – отдельный агрегат частицы мелких частиц; В – решетка цеолита и кластеры окисленного In; Г – исходное состояние In-AC; Д – частицы In на поверхности AC («А»), In-содержащие кластеры на фоне цеолита с размерами 5–10 нм («Б»)

По данным EDX анализа установлено, что 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.

Спектры РФЭС элементоалюмосиликатов представлены на рисунке 23. Калибровка спектров РФЭС была сделана по кремнию, энергии связи Si 2p = 103.3эВ (рисунок 23е). Для образца Zr-AC энергия связи (BE) Zr3d составляет 183,4 эВ, что в точности соответствует

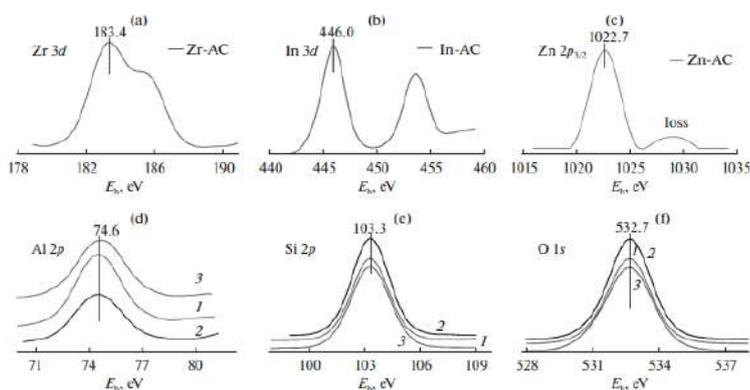


Рисунок 23 – РФЭС-спектры образцов: а – 2,03 % Zr-AC, линия Zr3d; б – 3,6 % In-AC, линия In3d; в – 1,89 % Zn-AC, линия Zn2p3/2; д, е, ф – линии Al2p, Si2p, O1s

для образца Zn-AC энергия связи Zn3d составляет 1022,7 эВ, что соответствует Zn<sup>2+</sup> в оксиде ZnO.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой активности и селективности элементоалюмосиликатов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, обусловленные своеобразием их физико-химических свойств и локализацией атомов промоторов в различных элементах цеолитной структуры.

Выше было показано, что цинкалюмосиликаты, полученные с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина, проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессе ароматизации пропана. Поэтому представляло интерес сравнить каталитические свойства цинкалюмосиликатов, содержащих одинаковое количество оксида цинка, но синтезированных с использованием различных структурообразователей (ГМДА, БКА, бутанол). Основные характеристики синтезированных цинкалюмосиликатов представлены в таблице 17. Согласно анализу спектров ЯМР MAS <sup>29</sup>Si и <sup>27</sup>Al соотношение Si/Al получилось равным 35, 27 и 25 для образцов Zn-AC (ГМДА), Zn-AC (БКА) и Zn-AC (бутанол), соответственно.

Обнаружено, что содержание вне решеточных частиц  $Al_{окт}$  в образце Zn-AC (ГМДА) является минимальным. Цинкалюмосиликаты, синтезированные с использованием бикарбоната аммония и бутанола в качестве темплатов, содержат большее количество вне решеточных октаэдрически координированных атомов алюминия  $Al_{окт}$ .

Таблица 17 – Физико-химические свойства цинкалюмосиликатов

Катализатор	Степень кристалличности <sup>1</sup> , %	Распределение алюминия	
		Отношение Si/Al <sup>2</sup>	Количество вне решеточных 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
<i>Примечание.</i> 1 – По данным ИК-спектроскопии; 2 – По данным ЯМР <sup>29</sup> Si MAS; 3 – По данным ЯМР <sup>27</sup> Al MAS			

Исследование кислотных свойств синтезированных цинкалюмосиликатов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO показало, что образец, 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 по сравнению с Zn-AC (бутанол), но последний образец характеризуется максимальной концентрацией внекаркасных групп Al–OH (таблица 18).

Таблица 18 – Тип и концентрация OH-групп и концентрация кислотных центров в цинкалюмосиликатах по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO

Тип OH-группы и кислотных центров	Полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Катализатор		
		Zn-AC (ГМДА)	Zn-AC (БКА)	Zn-AC (бутанол)
		Концентрация кислотных центров (интегральная интенсивность ИК-полос, см <sup>-1</sup> )		
Мостиковые Si–O(H)–Al	$\nu_{OH}$ 3611–3616	2,79	4,39	3,78
Внутренние терминальные Si–OH	$\nu_{OH}$ 3738–3746	0,38	0,24	0,18
Дефектные Si–OH	$\nu_{OH}$ 3725–3730	0,36	0,20	0,15
Вне решеточные Al–O(H)–Al	$\nu_{OH}$ 3665–3710	0,80	0,78	0,84
Вне решеточные терминальные Al–OH	$\nu_{OH}$ 3775–3790	0,07	0,06	0,08
Сильные БКЦ в каналах	$\nu_{O-H...CO}$ 3300–3308	8,50	10,80	9,40
Сильные ЛКЦ	$\nu_{CO}$ = 2225–2235	0,02	0,10	0,05
Слабые ЛКЦ	$\nu_{CO}$ = 2190–2210	0,02	0,06	0,04

По данным УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения в спектрах синтезированных цинкалюмосиликатов наблюдаются три основные полосы поглощения при 210–220; 270 и 360 нм (рисунок 24). 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 в 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.

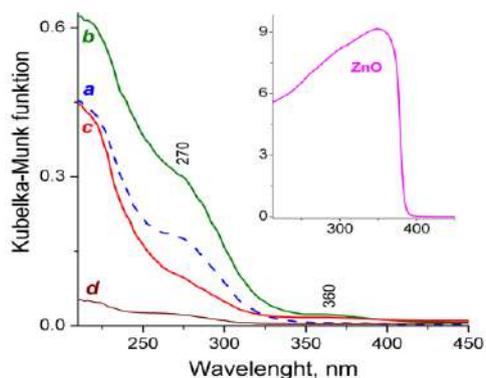


Рисунок 24 – УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения образцов Zn-АС (ГМДА) (a); Zn-АС (БКА) (b); Zn-АС (бутанол) (c); Zn-АС (d) и макрокристаллического ZnO

Результаты каталитических испытаний цинкалюмосиликатов, синтезированных с использованием различных темплатов, показали, что они проявляют сравнительно высокую активность в процессе ароматизации пропана (конверсия пропана составляет более 75 %) (рисунок 25). В то же время катализаторы существенно отличаются по выходу образующихся на них ароматических углеводородов. Наиболее высокую ароматизирующую активность проявляет катализатор Zn-АС (БКА). Селективность образования ароматических углеводородов на нем при 550 °С составляет 50,9 % при конверсии пропана 94 %. Цинкалюмосиликат, синтезированный с использованием ГМДА, незначительно отличается по общей каталитической активности от образца, приготовленного с БКА, но существенно уступает ему по ароматизирующей активности. Наименьшую ароматизирующую активность из всех исследуемых катализаторов проявляет Zn-алюмосиликат, полученный с использованием бутанола.

Результаты исследований по влиянию продолжительности работы цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, на их активность в процессе ароматизации пропана приведены на рисунке 26. Видно, что цинкалюмосиликаты, полученные с ГМДА и БКА, характеризуются практически одинаковой первоначальной активностью, но с увеличением времени работы для катализатора, синтезированного с БКА, наблюдается более резкое снижение активности. Степень превращения пропана на цинкалюмосиликате, полученном с

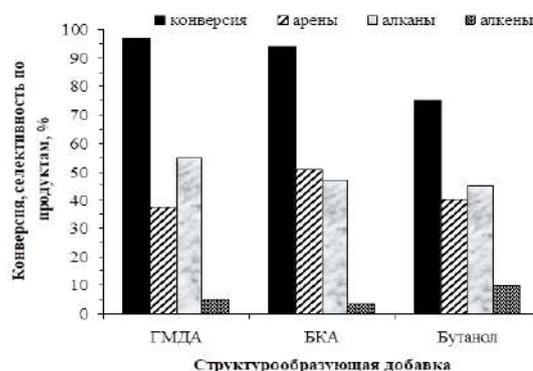


Рисунок 25 – Показатели процесса превращения пропана на Zn-алюмосиликатах, полученных с различными темплатами (T = 550 °С)

Результаты исследований по влиянию продолжительности работы цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, на их активность в процессе ароматизации пропана приведены на рисунке 26. Видно, что цинкалюмосиликаты, полученные с ГМДА и БКА, характеризуются практически одинаковой первоначальной активностью, но с увеличением времени работы для катализатора, синтезированного с БКА, наблюдается более резкое снижение активности. Степень превращения пропана на цинкалюмосиликате, 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 его активности с ростом времени работы, при этом выход ароматических углеводородов за 300 мин реакции падает с 26,9 до 4,4 % .

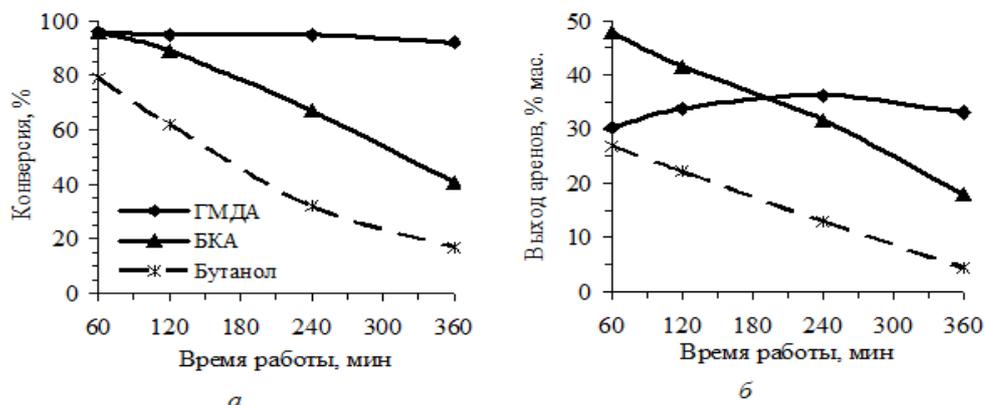


Рисунок 26 – Изменение конверсии пропана (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на Zn-содержащих цеолитах, со временем их работы ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

По данным термического анализа наибольшее количество кокса образуется на показавшем максимальную ароматизирующую активность в процессе конверсии пропана цинкалюмосиликате, полученном с БКА (рисунок 27). 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-АС (БКА). Пики ДТГ и ДТА (с экзоэффектом при  $605\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 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  $605\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

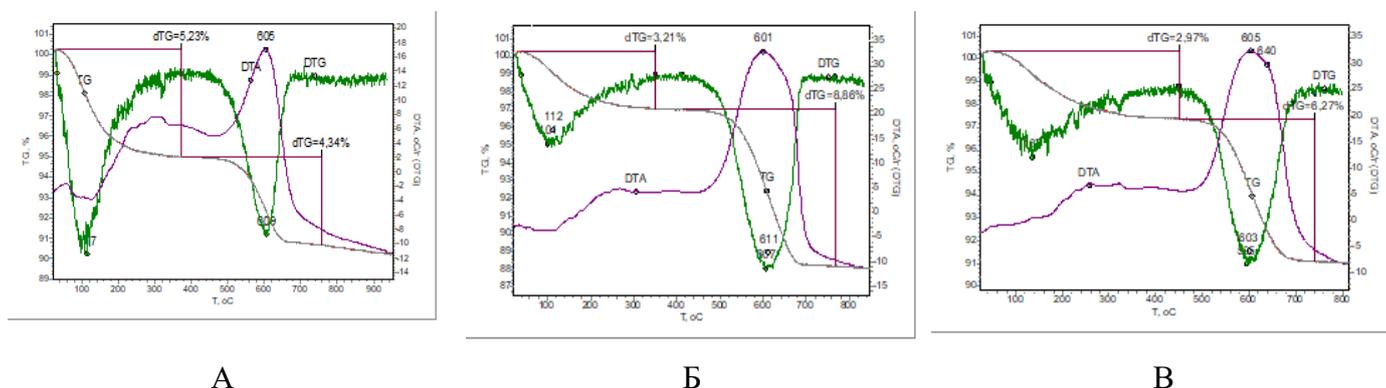


Рисунок 27 – Термограммы Zn-алюмосиликатов, синтезированных с использованием гексаметилендиамина (А), БКА (Б) и бутанола (В), проработавших при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  в процессе превращения пропана в течение 6 ч

Таким образом, Zn-алюмосиликаты, синтезированные с использованием различных структурообразующих добавок, отличаются по каталитическим свойствам в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, что обусловлено локальными

неоднородностями в распределении цинка по объему цеолитных образцов и разной их кислотностью. Наибольшей ароматизирующей активностью обладает Zn-алюмосиликат, синтезированный с БКА, а максимальную стабильность работы проявляет Zn-алюмосиликат, приготовленный с использованием гексаметилендиамина.

**В пятой главе** представлены результаты исследований по превращению компонентов природного и попутного нефтяного газов на цеолитных катализаторах, содержащих добавки различных металлов. Объектами исследований выступали: немодифицированный цеолит (Н-ВКЦ); цеолит, модифицированный методом пропитки цинком из расчёта его содержания 3,0 % мас. (Zn-ВКЦ); галлоалюмосиликат ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 = 40$ , содержание в реакционной смеси  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  составляло 1,85 % мас., а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,01 % мас.) (Ga-AC). В качестве исходной газообразной углеводородной смеси, моделирующей состав попутного нефтяного газа, использовали пропан-бутановую фракцию различного состава (ПБФ-1, ПБФ-2), а также природный газ (ПГ).

В таблице 19 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения природного газа на цеолитных катализаторах. Видно, что 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 %.

Таблица 19 – 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>		
<b>Катализатор Н-ВКЦ</b>											
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
<b>Катализатор Zn-ВКЦ</b>											
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
<b>Катализатор Ga-AC</b>											
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
<i>Примечание.</i> Т – температура процесса; Х – конверсия газа; Y <sub>АрУв</sub> – выход ароматических углеводородов; S <sub>АрУв</sub> – селективность образования ароматических углеводородов.											

Модифицирование цеолита цинком приводит к повышению конверсии 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 увеличивается концентрация водорода и уменьшается количество низших алканов и алкенов. Галлоалюмосиликат проявляет более низкую 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 20. Как видно из представленных данных, на образце Zn-ВКЦ заметное превращение ПФБ-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 доля бензола, метил- и диметилнафталинов, снижается концентрация ксилолов и алкилбензолов C<sub>8+</sub>, а содержание толуола проходит через максимум при температуре 550 °С.

Таблица 20 – Показатели процесса превращения пропан-бутановой фракции различного состава на модифицированных цеолитных катализаторах

Катализатор	Сырьё	T, °С	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-АС	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

*Примечание.* 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.

Исходное газообразное сырьё ПБФ-2, содержащее относительно большое количество этана, подвергается превращению несколько хуже, чем 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. В то же время при температуре 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-АС

заметное превращение ПФБ-1 начинается так же при температуре 450 °С, при этой температуре образуется достаточно большое количество ароматических углеводородов – 17,9 %. С ростом температуры процесс выход ароматических углеводородов увеличивается, достигая при 600 °С 44,1 %. При превращении ПФБ-2 на галлоалюмосиликате образуется меньшее количество ароматических углеводородов, чем в случае использования газообразной смеси ПФБ-1. Это объясняется присутствием в исходной смеси этана, ароматизация которого протекает значительно труднее, чем пропана и бутана (из-за более высокой термодинамической устойчивости молекулы этана), поэтому требуется более высокая температура.

Проведены исследования по влиянию продолжительности работы катализаторов на их активность и селективность в процессе превращения пропан-бутановой фракции разного состава (таблица 21). Для корректного сопоставления результатов испытания катализаторов процесс проводили в течение одинаковой временной продолжительности – 20 и 16 часов непрерывной работы для образцов соответственно Zn-ВКЦ и Ga-АС. Из приведенных в таблице 21 данных видно, что катализатор Zn-ВКЦ в процессе превращения ПФБ-1 при температуре 550 °С сохраняет свою активность практически постоянной 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 ч работы катализатора не приводит к достижению его первоначальной общей и ароматизирующей активностей. За 20 ч работы катализатора Zn-ВКЦ выход образующихся на нем ароматических углеводородов снижается до 8,5 %, а конверсия до 38 %. При превращении ПФБ-2 на этом образце в течение всего реакционного цикла конверсия меняется незначительно, в то время как выход АрУв постепенно снижается и после 16 ч 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 ПФБ-1 наблюдается практически линейное снижение конверсии и выхода ароматических углеводородов с увеличением времени работы катализатора (таблица 21). За 12 ч непрерывной работы при 550 °С степень превращения и селективность образования ароматических углеводородов на катализаторе снижаются на 45 и 17,7 %, соответственно. Аналогичные зависимости основных показателей процесса от времени работы галлоалюмосиликата наблюдаются при превращении исходного сырья ПФБ-2.

По данным термического анализа наибольшее количество кокса образуется на галлоалюмосиликате в процессе превращения ПФБ-2. Общая масса коксовых отложений для данного образца после 16 ч его работы составляет 12,51 %, температура начала и максимум выгорания кокса для катализатора находятся в области достаточно высоких температур, что свидетельствует об образовании на нем более конденсированных углеродных отложений (таблица 22). В процессе превращения ПФБ-1 на галлоалюмосиликате образуется немного меньше кокса, чем при превращении ПФБ-2, однако максимум выгорания кокса смещен в область более высоких температур. Коксовые отложения характеризуются меньшей однородностью, что подтверждается наличием плеча на кривой ДТА в высокотемпературной области после максимума при 658 °С.

Таблица 21 – Изменение каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов в процессе превращения пропан-бутановой фракции разного состава со временем их работы

Катализатор	Сырьё	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

*Примечание.* t – время работы; T – температура; 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.

На образцах катализатора Zn-ВКЦ после его обработки 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-ВКЦ при превращении ПБФ-2 и составляет 11,08 %. Для данного образца наблюдаются более узкие пики на кривых ДТГ и ДТА (с экзоэффектом при 608 °C), что свидетельствует об однородности образующихся углеродных отложений.

Таблица 22 – Изменение массы катализаторов, проработавших в процессе превращения пропан-бутановой фракции разного состава

Катализатор (сырьё)	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.* Обозначение см. табл. 3

На рисунке 28 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 %).

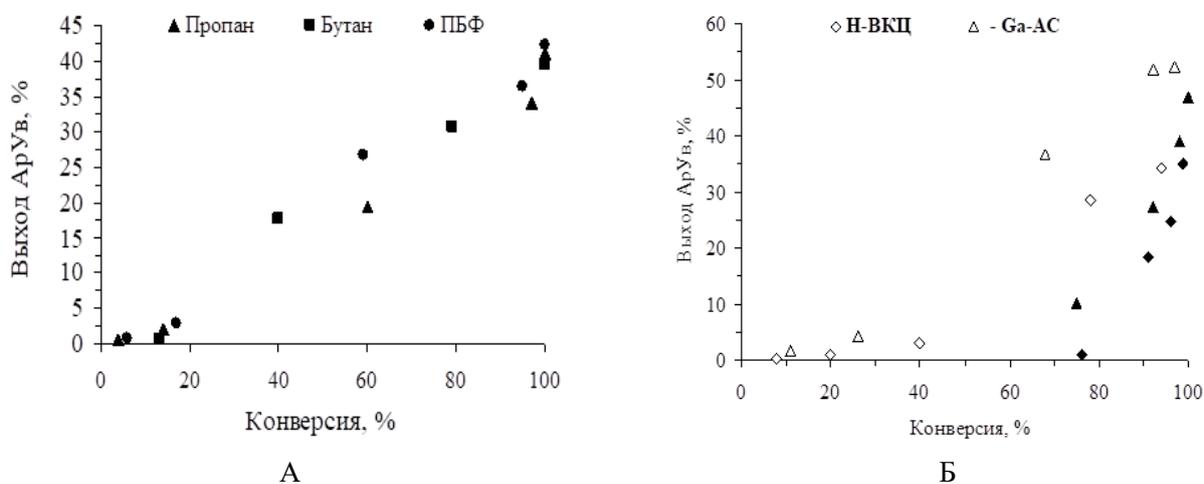


Рисунок 28 – Зависимость выхода аренов, образующихся на цеолитных катализаторах, от конверсии исходного газообразного сырья: А – Zn-ВКЦ; Б – Ga-АС и H-ВКЦ (светлые значки – пропан, темные значки – бутан)

Анализ полученных данных позволяет заключить, что оба катализатора проявляют высокую активность в процессе ароматизации низших алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Селективность образования ароматических углеводородов при 550 °С на образцах Ga-АС 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 %.

На гистограмме, представленной на рисунке 29, приведена сравнительная каталитическая

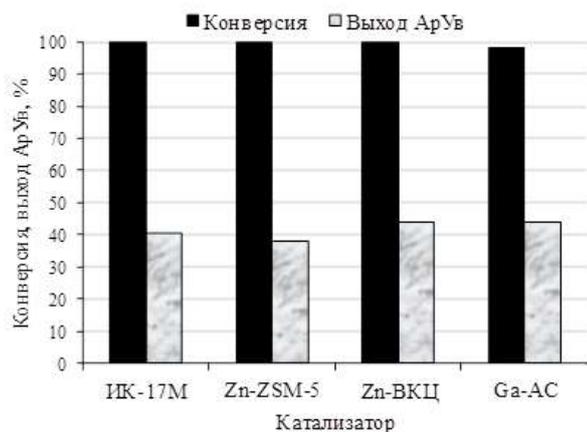


Рисунок 29 – Сравнительная каталитическая активность цеолитных катализаторов в процессе ароматизации ПБФ-1 ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

работы доступным отечественным и зарубежным аналогам.

активность исследуемых катализаторов и известных промышленно производимых цеолитсодержащих катализаторов (ИК-17М (ПАО «НЗХК», г. Новосибирск) и Zn-ZSM-5 (Китай)) в процессе ароматизации ПБФ-1. Видно, что все исследуемые катализаторы проявляют высокую активность в ароматизации ПБФ-1. Выход ароматических углеводородов на них при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет 38,2-44,2 % в зависимости от состава катализатора при практически полном превращении исходного сырья. На основании проведенных исследований можно заключить, что разработанные катализаторы не уступают по эффективности

## ВЫВОДЫ

1. Для усовершенствования процесса получения ароматических углеводородов из попутного нефтяного газа изучены закономерности превращения алканов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  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-АС.

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 электро-акцепторные 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<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, 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 °С 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 °С. Наибольшую активность в отношении образования ароматических углеводородов из н-бутана проявляет галлоалюмосиликат, выход которых при 550 °С 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<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>.

#### Список основных публикаций по теме исследования

*Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК России:*

1. **Восмерикова, Л.Н.** Синтез, кислотные и каталитические свойства элементоалюмосиликатов в процессе ароматизации низших алканов / Л.Н. Восмерикова, Н.В. Рябова, А.В. Восмериков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 2. – С. 35–39.
2. Зайковский, В.И. Ароматизация этана на галлоалюмосиликате, модифицированном платиной и палладием / В.И. Зайковский, **Л.Н. Восмерикова**, А.В. Восмериков // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 778–784.
3. **Восмерикова, Л.Н.** Ароматизация этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах / Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмериков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 9. – С. 26–29.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **Восмерикова, Л.Н.** Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах структурного типа ZSM-5 / Л.Н. Восмерикова, А.Н. Волынкина А.В. Восмериков В.И. Зайковский // НефтеГазоХимия. – 2015. – № 1. – С. 37–41.
8. **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.
9. **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.

10. **Восмерикова, Л.Н.** Особенности ароматизации пропана на Ga-содержащих цеолитах, полученных различными способами / Л.Н. Восмерикова, А.Н. Волынкина, А.В. Восмериков, В.И. Зайковский // НефтеГазоХимия. – 2016. – № 1. – С. 19–23.
11. **Восмерикова, Л.Н.** Особенности ароматизации пропана на Zr-алюмосиликатных катализаторах структурного типа ZSM-5 / Л.Н. Восмерикова, А.Н. Волынкина, А.В. Восмериков, В.И. Зайковский // НефтеГазоХимия. – 2016. – № 4. – С. 62–66.
12. **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.
13. **Восмерикова, Л.Н.** Физико-химические и каталитические свойства Ga и In-содержащих пентасилов в реакции ароматизации пропана / Л.Н. Восмерикова, А.Н. Волынкина, В.И. Зайковский, А.В. Восмериков // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 5. – С. 814–820.
14. Восмериков, А.А. Ароматизация C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-алканов на Zn-пентасиле структурного типа MFI / А.А. Восмериков, **Л.Н. Восмерикова**, В.И. Зайковский, А.В. Восмериков // НефтеГазоХимия. – 2018. – № 2. – С. 28–32.
15. **Vosmerikova L.N.** Influence of Steaming of Gallium-Containing Zeolite on Its Acid and Catalytic Properties in the Propane Aromatization Process / L.N. Vosmerikova, I.G. Danilova, A.A. Vosmerikov, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // Petroleum Chemistry. – 2018. – V. 58. – No. 3. – P. 237–244.
16. 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.
17. **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.
18. Восмериков, А.А. Получение ароматических углеводородов из C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-алканов на цеолитных катализаторах / Восмериков А.А., **Л.Н. Восмерикова**, И.Г. Данилова, А.В. Восмериков // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 144–154.
19. Восмериков, А.А. Особенности ароматизации пропана на Zn-пентасилах, синтезированных с использованием различных структурообразователей / А.А. Восмериков, В.И. Зайковский, **Л.Н. Восмерикова**, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмериков // НефтеГазоХимия. – 2019. – № 3-4. – С. 46–52.
20. **Восмерикова, Л.Н.** Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах / Л.Н. Восмерикова, А.А. Восмериков, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмериков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 236–245.
21. Vosmerikov, A.V. Study of the Stability of the Gallium-Containing Catalyst in the course of Conversion of Gaseous C1-C6 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.
22. **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.
23. 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. – Т. 29. – № 2. – С. 123-129.
24. 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.

25. **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.

26. **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.

27. 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 Catalysis. – 2022. – V. 63. – No. 4. – P. 422–430.

**Патенты на изобретения:**

28. Патент № 2333035, Российская Федерация. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения алифатических углеводородов  $C_2-C_{12}$  в ароматические углеводороды или высокооктановый компонент бензина / Восмери́ков А.В., Вагин А.И., **Восмери́кова Л.Н.**, Величкина Л.М., Юркин Н.А., Ли И.А., Будюк Н.А., Булавко С.Н. – № 2006130340; Заявл. 22.08.2006; Опубл. 27.02.2008, Бюл. № 25.

29. Патент № 2672665, Российская Федерация. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения смеси низкомолекулярных парафиновых и олефиновых углеводородов в концентрат ароматических углеводородов или высокооктановый компонент бензина (варианты) / Терентьев А.И., Хлытин А.Л., Буймов С.А., Струков А.В., Восмери́ков А.В., **Восмери́кова Л.Н.**, Коробицына Л.Л., Юркин Н.А. – № 2018117021; Заявл. 07.05.2018; Опубл. 19.11.2018., Бюл. № 32.

*Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному консультанту д-ру хим. наук, профессору А.В. Восмери́кову за ценные советы, рекомендации и помощь на протяжении всей научной работы; сотрудникам лабораторий каталитической переработки легких углеводородов и физико-химических методов исследования ИХН СО РАН; сотрудникам Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» канд. хим. наук И.Г. Даниловой и канд. хим. наук В.И. Зайковскому за помощь в проведении совместных исследований и плодотворное обсуждение полученных результатов.*