



9-ая ВСЕРОССИЙСКАЯ ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ЦЕОЛИТЫ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

IX ВСЕРОССИЙСКАЯ
ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Грозный, 5-9 октября 2021 г.

Оглавление

<u>Пленарные доклады</u>		стр
ПЛ-01	Максимов А.Л. Цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки и нефтехимии: вклад школы С.Н.Хаджиева	15
ПЛ-02	Иванова И.И. Мониторинг синтеза цеолитов методом спектроскопии ЯМР in situ	16
ПЛ-03	Jean-Pierre Gilson, Svetlana Mintova, Valentin Valtchev Zeolite Crystal Engineering - Multiscale Aspects	18
ПЛ-04	Дыбцев Д.Н., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Федин В.П. Металл-органические координационные полимеры: улучшение сорбционных характеристик	20
ПЛ-05	Wilhelm Schwieger Hierarchically-ordered zeolites: Concepts and preparation strategies	22

<u>Ключевые лекции</u>		стр
КЛ-01	Кадиев Х.М. Перспективы переработки тяжелых нефтяных остатков для получения моторных топлив и продукции нефтехимии	26
КЛ-02	Герзелиев И.М., Максимов А.Л. Достижения ГрозНИИ и ИНХС РАН в алкилировании изобутана и бензола олефинами на цеолитных катализаторах	28
КЛ-03	Ечевский Г.В. Классические принципы создания бифункциональных катализаторов гидрокрекинга и гидроизодепарафинизации на основе цеолитов и силикоалюмофосфатов	30
КЛ-04	Травкина О.С., Куватова Р.З., Кутепов Б.И. Гранулированные цеолиты высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Синтез, свойства и применение	32
КЛ-05	Колягин Ю.Г., Засухин Д.С. ЯМР-кристаллография в исследованиях структуры цеолитов ВЕА: полиморфный состав и локализация активных центров	34

КЛ-06	Степанов А.Г., Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Токтарев А.В. Влияние природы частиц цинка на активацию и превращение С3-С4 алканов на цинк- модифицированных цеолитах	36
КЛ-07	Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Влияние состояния катионов Cu(II) в Cu-ZSM-5 на их характеристики в DeNOX аммиаком	38
КЛ-08	Капустин В.М., Чернышева Е.А. Новые возможности цеолитов в каталитических процессах нефтепереработки	40
КЛ-09	Коннов С.В., Дюбрэй Ф., Коста И., Жильсон Ж.-П., Нестеренко Н.С., Минтова С. Прямая неокислительная конверсия метана: возможности и вызовы	42
КЛ-10	Глотов А.П., Рубцова М.И., Демихова Н.Р., Засыпалов Г.О., Вутолкина А.В., Пимерзин А.А. Структурированные функциональные наноккомпозиты на основе природных и синтетических алюмосиликатов: стратегии синтеза и применение в катализе	44

Устные доклады

стр

Секция М: Новые цеолитные и мезопористые материалы. Синтез, модифицирование.

УД-М01	Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В., Исаева Е. А., Дедов А.Г. Синтез микро-мезопористого композита HMFI/SiC гидротермально-микроволновым методом	48
УД-М02	Андриако Е.П., Бок Т.О., Иванова И.И. Направленный дизайн морфологии цеолита ВЕА при парофазной кристаллизации с использованием затравочных кристаллов	50
УД-М03	Бок Т.О., Андриако Е.П., Князева Е.Е. , Иванова И.И. Влияние механизма синтеза на формирование активных центров и каталитические свойства цеолита ВЕА	52
УД-М04	Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Аллагузин И.Х., Тухбатуллин А.А., Мещерякова Е.С., Забиров А.Р., Исхаков Д.И., Яковенко Р.Е. Роль промежуточных фаз в управление морфологией и дисперсностью силикоалюмофосфата SAPO-11	54

УД-М05	Шаманаева И.А. , Никулин М.В., Овчинников К.А., Пархомчук Е.В. Особенности синтеза молекулярных сит SAPO-34 и SAPO-5 при использовании триэтиламина в качестве темплата	56
УД-М06	Пирютко Л.В., Парфенов М.В. , Лысиков А.И., Герасимов Е.Ю., Носков А.С. Цеолит ZSM-23: влияние типа органического темплата и условий синтеза на свойства продукта	58
УД-М07	Аглиуллин М.Р., Хайруллина З.Р., Аллагузин И.Х. , Тухбатуллин А.А., Мещерякова Е.С., Забиров А.Р., Кудашева И.А., Яковенко Р.Е. Синтез гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой	60
УД-М08	Брутер Д.В. , Павлов В.С., Иванова И.И. Влияние источника кремния на физико-химические и каталитические свойства цеолитов MFI, полученных во фторидной среде	62
УД-М09	Лузина Е.В. , Шаманаева И.А., Никулин М.В., Овчинников К.А., Пархомчук Е.В. Синтез композитов типа «ядро-оболочка» на основе цеолитов структурных типов BEA и MFI	64
УД-М10	Devos J., Borms R., Ivanushkin G. , Khalil I., Dusselier M. Optimization of low temperature activation of zeolites using ozone	66
УД-М11	Калашникова Г.О. , Житова Е.С., Тимофеева М. Н., Самбуров Г.О., Грязнова Д.В., Селиванова Е.А., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н. Минералы группы линтисита как основа для создания наноконструктора, сорбента и катализатора	68

Секция К: Каталитические процессы на основе цеолитов и мезопористых материалов.

УД-К01	Старожицкая А.В. , Магомедова М.В., Максимов А.Л., Кравцов М.С. Разработка математического описания конверсии диметилового эфира в низшие олефины на цеолитных катализаторах типа HZSM-5/Al ₂ O ₃	70
УД-К02	Темникова В.А. , Герзелиев И.М., Максимов А.Л. Восстановление активности цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутиленами	72
УД-К03	Яковенко Р.Е. , Аглиуллин М.Р., Аллагузин И.Х., Савостьянов А.П. Изодепарафинизация дизельной фракции GTL на гранулированном силикоалюмофосфате SAPO-11 с иерархической пористой структурой	74

УД-К04	Мытарева А.И., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. Цеолитсодержащие гибридные системы для селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком	76
УД-К05	Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Иерархические цеолиты в олигомеризации амиленов	78
УД-К06	Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Новая стратегия синтеза базовых N-гетероциклических соединений в присутствии цеолитных катализаторов	80
УД-К07	Стариченкова Е.Д., Смирнов А.В. Активация метана на системах Cu-MOR: характеристика активного кислорода	82

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

УД-Ф01	Павлов В.С., Коннов С.В., Иванова И.И. Механизмы дезактивации молекулярно-ситовых катализаторов конверсии метанола в реакторах различного типа	84
УД-Ф02	Никифоров А.И., Соколов К.В., Воробкало В.А., Чесноков Е.А., Чистов Д.Л. Машинно-обучаемый анализ литературных данных для оптимизации методик синтеза цеолитов типа MFI	86
УД-Ф03	Булыгина А.И., Попов А.Г., Смирнов А.В. Создание и характеристика различных Cu- и Zn- содержащих металлических активных центров на цеолитах типа MFI	88
УД-Ф04	Засухин Д.С., Костюков И.А., Булыгина А.И., Касьянов И.А. Кислотность цеолитов ВЕА по данным спектроскопии ³¹ P ВМУ ЯМР адсорбированных оксидов триалкилфосфинов	90
УД-Ф05	Енбаев З.С., Попов А.Г., Касьянов И.А. Встраивание атомов титана в структуру крупнокристаллического силикалита-1 по данным ИК-спектроскопии	92

Секция А: Адсорбция, диффузия, ионный обмен, концентрирование, разделение.

УД-А01	Атякшева Л.Ф., Ибрагимзаде Т.И., Касьянов И.А. Адсорбция и каталитическая активность ферментов на поверхности силикалита-1	94
УД-А02	Гариева Г.Ф., Павлова И.Н., Абдрашитов Я.М. Синтез и адсорбционные свойства Na, Li, K и Ca- форм дисперсных цеолитов LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности	96

УД-А03	Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. Использование синтетических и природных цеолитов для очистки радиоактивных природных и сточных вод	98
---------------	--	-----------

Стендовые доклады

СД-К01	Воробкало В.А., Попов А.Г., Князева Е.Е. , Иванова И.И. Влияние морфологии и локализации брёнстодовских кислотных центров цеолитов MEL и MFI на их каталитические свойства в реакции олигомеризации бутиленов	102
СД-К02	Назарова В.И., Шапошник П.А., Пономарева О.А., Засухин Д. С., Добрякова И.В., Попов А.Г., Иванова И.И. Влияние размера кристаллов на степень ионного обмена и каталитические свойства CsNaFAU(Y)	104
СД-К03	Бубеннов С.В., Филиппова Н.А., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Цеолиты Y с различной пористой структурой в синтезе 2-метил-5-этилпиридина	106
СД-К04	Пономарева О.А., Матвеева О.Д., Никифоров А.И., Добрякова И.В., Касьянов И.А., Шкуропатов А.В., Иванова И.И. Получение бутадиена из формальдегида и пропилена на цезиевых солях кремневольфрамовой гетерополикислоты	108
СД-К05	Дрожжин В.Р., Попов А.Г. Каталитический крекинг гексена-1 на цеолитах со структурой TON и MFI	110
СД-К06	Артемьева А.С., Ивлев А.К., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Синтез хинолинов на модифицированных иерархических цеолитах реакцией анилина с 1-пропанолом	112
СД-К07	Кузнецова Д.В., Дементьев К.И., Паланкоев Т.А. Маршруты превращения карбонильных соединений при крекинге на цеолитных катализаторах совместно с углеводородами	114
СД-К08	Маркова Е.Б., Кравченко Г.В., Муштаков А.Г., Кузьмичёва Г.М., Чередниченко А.Г. Алюмосодержащие цеолиты HZSM-5 (тип MFI) как каталитические системы в конверсии пропана	116

Заочное участие

ЗУ-01	Фурда Л.В., Лебедева О.Е. Мезопористые молекулярные сита MCM-41 как катализаторы деструкции полиолефинов	118
--------------	--	------------

Пленарные доклады

МОНИТОРИНГ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР *IN SITU*

Иванова^{1,2} И.И.

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический
факультет, Москва*

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

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

Создание современных цеолитных материалов, повышение их эффективности и усовершенствование технологий их получения требуют глубокого понимания механизмов их синтеза. Знание механизма открывает совершенно новые перспективы для создания научных основ приготовления этих материалов, направленного регулирования их свойств, а, следовательно, разработки высокоэффективных катализаторов и адсорбентов на их основе для широкого круга химических процессов.

В настоящее время выдвинуто множество гипотез о механизмах синтеза цеолитов. Предложенные механизмы включают в себя рост цеолитного кристалла посредством транспорта растворенных мелких частиц аморфного геля, агрегацию и перестройку образующихся строительных блоков и твердофазное превращение твердых частиц гидрогеля. Однако большинство этих гипотез сделано на основе косвенных «*ex-situ*» методов исследования.

Для получения прямой достоверной информации о процессах, происходящих при синтезе молекулярных сит, требуются методы, обеспечивающие непосредственный мониторинг реакционной смеси в ходе гидротермального синтеза «*in situ*». Поэтому в последние годы значительные усилия ученых были сосредоточены на разработке различных физико-химических методов исследования гидротермального синтеза *in situ* [1-3].

Среди этих методов особое место занимает спектроскопия ЯМР *in situ*. Этот метод основан на прямом наблюдении за атомными ядрами, которые составляют основу реагентов, интермедиатов и продуктов и, следовательно, обладает уникальной возможностью следить за процессом синтеза на атомном уровне и получить доступ к процессу кристаллизации, начиная с самых ранних этапов. Кроме того, этот метод позволяет различать фрагменты в растворе и в твердом состоянии, что дает ему большое преимущество перед другими спектральными методами. Однако использованию этого метода для исследования синтеза цеолитов препятствовало большое количество экспериментальных сложностей. Недавние успехи в области создания специальных автоклавных ЯМР ячеек [4-5], которые позволили проводить исследования при высоких температурах и давлениях в агрессивных средах, открывают

ПЛ-2

совершенно новые перспективы для изучения гидротермального синтеза *in situ*. Кроме того, круг возможностей метода значительно расширяется благодаря перспективе применения метода меченных атомов, позволяющего получить уникальную информацию о механизме синтеза [4].

В докладе будут рассмотрены основные экспериментальные подходы метода ЯМР спектроскопии для исследования гидротермального синтеза *in situ* и проанализированы возможности спектроскопии ЯМР *in situ* на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P для наблюдения за формированием нестабильных промежуточных фаз и за их дальнейшей трансформацией в конечный цеолитный материал, исследования кинетики этих преобразований, контроля за изменениями pH реакционной смеси, получения информации о структурообразующем действии органического темплата и исследования формирования активных центров. В результате будут обобщены возможности метода для установления механизма зародышеобразования и кристаллизации цеолитов. Преимущества метода будут проиллюстрированы на примерах прямого наблюдения за синтезом цеолитов X и BEA. В заключении на примере синтеза цеолита BEA будет показано, как управляя механизмом синтеза, можно направленно регулировать кислотные и каталитические свойства цеолитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 21-43-04406).

Список литературы.

1. Aerts A., Kirschhock C.E.A., Martens J.A. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 4626.
2. Pienack N., Bensch W. // Angew. Chemie - Int. Ed. 2011. V. 50. P. 2014.
3. Van Vleet M.J., Weng T., Li X., Schmidt J.R. // Chem. Rev. 2-18. V. 118. P. 3681.
4. Ivanova I.I., Kolyagin Yu.G., Kasyanov I.A., Yakimov A.V., Bok T.O., Zarubin D.N. // Angew. Chem, Int. Ed. 2017. V. 56. P. 15344.
5. Hu J.Z., Hu M.Y., Zhao Z., Xu S., Vjunov A., Shi H., Camaioni D.M., Peden C.H.F., Lercher J.A. // Chem. Commun. 2015. V. 51. I. 70. P. 13458.

Ключевые доклады

ЯМР-КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТОВ ВЕА: ПОЛИМОРФНЫЙ СОСТАВ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Колягин^{1,2} Ю.Г., Засухин¹ Д.С.

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: kolyagin@mail.ru

Свойства катализаторов на основе цеолитов определяются большим количеством параметров, среди которых одним из ключевых является сама кристаллическая структура цеолитного материала, а также структура и локализация активных центров, встроенных в цеолитную решётку. Структура каталитического центра определяет его каталитические свойства, и таким образом, гетероатомы (Al, Ti, Sn и др.), находящиеся в разных Т-позициях, могут иметь сильно отличающиеся каталитические свойства.

Цеолит ВЕА впервые был получен в 1967 и относится к типу частичных упорядоченных цеолитов. Он представляет собой смесь нескольких полиморфных модификаций (А, В и С) соотношение между которыми может варьироваться в широких диапазонах. Все полиморфы построены из одинаковых структурных слоёв и отличаются лишь взаимной ориентацией последних. Различия между полиморфами, как в структуре пор, так и в возможных местах локализации кремния и/или гетероатомов – так называемых Т-позиций – довольно велики. Поэтому очень важно иметь способ определить как полиморфный состав материала, так и распределение гетероатомов по Т-позициям.

Для решения подобного рода аналитических проблем широкое распространение получили так называемые подходы ЯМР-кристаллографии, которые позволяют получать детальную информацию о структуре кристаллических материалов на основе информации о локальном окружении индивидуальных атомов. Так подходы ЯМР-кристаллографии позволяют получить уникальную информацию о строении «примесных» центров, которые «невидимы» для рентгеновских методов из-за низкой концентрации.

В данной работе показано, как использование современных методов спектроскопии ЯМР твёрдого тела позволяет разрешить ряд структурных вопросов и проблем в исследовании материалов структуры ВЕА на примере цеолитов Si-BEA и Sn-BEA.

В литературе показано, что спектры ЯМР твёрдого тела на ядрах ²⁹Si чистокремнистых цеолитов позволяют однозначно определить фазовый состав цеолита и отнести сигналы в спектре ²⁹Si к конкретным атомам, находящимся в индивидуальных Т-позициях. Однако, из-

за сложного полиморфного состава цеолита BEA в литературе интерпретация данных спектров была весьма противоречива.

Это удалось разрешить использованием модифицированной импульсной последовательности 2D CT-CR-INADEQUATE на ядрах ^{29}Si . Благодаря полученным спектральным данным, из суммарного спектра ^{29}Si ВМУ ЯМР цеолита были выделены подспектры, относящиеся к индивидуальным полиморфам с отнесением соответствующих линий к неэквивалентным Т-позициям – всего 20 сигналов (рис. 1а). Это, в свою очередь, впервые позволило определить количественный полиморфный состав цеолита Si-BEA на основе анализа одномерного спектра на ядах ^{29}Si .

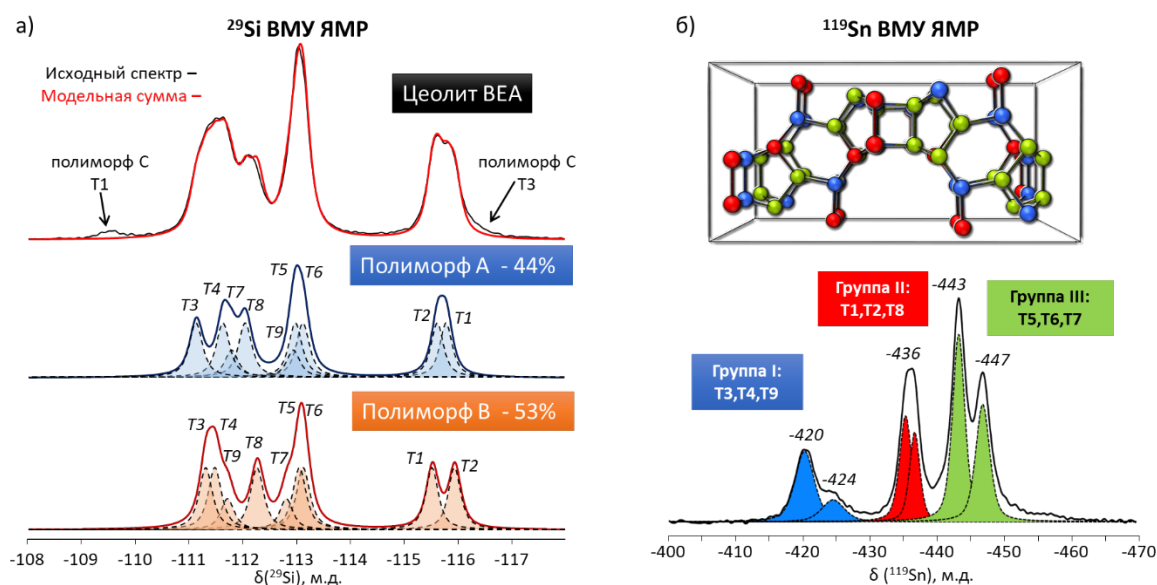


Рис. 1. а) Спектр ^{29}Si ВМУ ЯМР цеолита Si-BEA и спектральные вклады полиморфов А, В и С. б) Спектр ^{119}Sn ВМУ ЯМР цеолита Sn-BEA с отнесением групп сигналов.

Другая важная информация, которую позволил получить метод ЯМР-кристаллографии, – это определение неравномерности распределения атомов олова по Т-позициям в Sn-BEA.

Для это были разработаны импульсные методики с использованием метода детектирования Кара-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ) в спектрах ЯМР ВМУ, который позволил сократить время регистрации спектров ядер олова, встроенных в цеолитную решётку, более чем в 1000 раз и, таким образом, сделал возможным использование спектроскопии ЯМР для образцов с природным содержанием изотопов Sn. Сочетание КПМГ-детектирования с методиками ^{119}Sn 2D MAT и ^1H - ^{119}Sn REDOR позволило установить структуру активных центров, а также их локализацию в соответствующих кристаллографических позициях структуры BEA (рис.1б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 20-13-00203).

Устные доклады

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН МОРФОЛОГИИ ЦЕОЛИТА ВЕА ПРИ ПАРОФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Андриако*^{1,2} Е.П., Бок¹ Т.О., Иванова^{1,2} И.И.

¹ *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

химический факультет, Москва

*E-mail: andriaco@ips.ac.ru

Цеолит со структурой ВЕА нашел широкое применение в качестве катализатора во многих нефтехимических процессах. Наиболее перспективным способом получения этого цеолита в последнее время становится метод парофазной кристаллизации (ПФК). В литературе продемонстрировано влияние различных параметров синтеза на парофазную кристаллизацию, однако отсутствует информация о влиянии природы затравочных кристаллов на свойства цеолитов ВЕА. В настоящей работе было изучено влияние химического состава затравки на свойства и механизм формирования цеолитов ВЕА методом ПФК.

Основой для получения цеолитов ВЕА методом ПФК являлась методика, описанная в работе [1], где в качестве источников кремния и алюминия для приготовления геля – прекурсора использовали аэросил и сульфат алюминия, соответственно, а синтез осуществляли в присутствии кристаллической затравки. В качестве затравочных кристаллов в работе использовали высокристаллические промышленные образцы цеолита ВЕА с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25, 75 \text{ и } 250$, состав геля-прекурсора для всех образцов был одинаковым, содержание затравки было 1 мас. %. На основе этих затравок были получены образцы ВЕА-з-25, ВЕА-з-75 и ВЕА-з-250. Для сравнения был синтезирован образец ВЕА без затравки. Все полученные образцы имели близкое отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 35$.

Образец ВЕА, синтезированный без добавления затравки, представлял собой крупные кристаллы размером 1.5–4 мкм (рис. 1а). Было показано, что добавление затравок позволяет увеличить скорость кристаллизации цеолита ВЕА, а также влияет на морфологию и размер частиц полученных образцов. Наименьший размер частиц размером ≈ 0.2 мкм (рис. 1г) наблюдали в случае образца ВЕА-з-250, тогда как наибольшим размером 0.7–1.4 мкм обладал образец ВЕА-з-25 (рис. 1б). Цеолит ВЕА-з-75 имел широкое распределение частиц в интервале 0.3–1.3 мкм (рис. 1в). С помощью ПЭМ было установлено, что наблюдаемые на снимках СЭМ частицы ВЕА состоят из нанокристаллитов размером 5–20 нм с различной плотностью упаковки. Анализ текстурных свойств образцов показал, что объем мезопор и площадь поверхности увеличиваются в следующем ряду: ВЕА < ВЕА-з-25 < ВЕА-з-75 < ВЕА-з-250,

объем микропор является наибольшим в случае ВЕА-з-250 ($0.24 \text{ см}^3/\text{г}$). Наблюдаемые различия в текстурных и морфологических свойствах свидетельствуют о том, что содержание алюминия в затравке влияет на механизм ее действия.

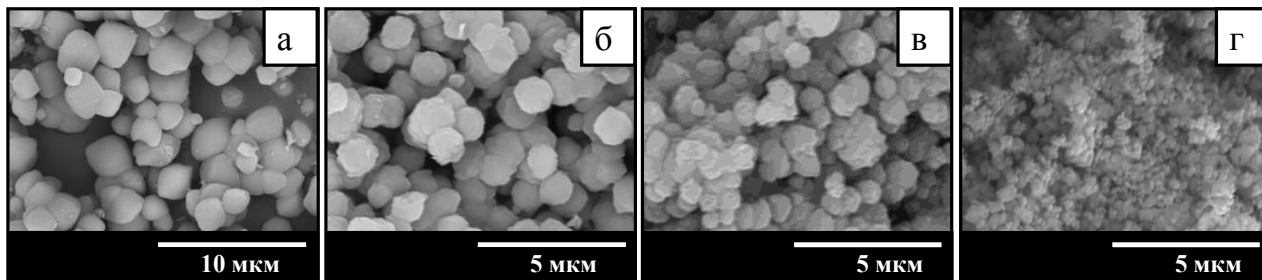


Рис.1 Микрофотографии СЭМ образцов: (а) ВЕА, (б) ВЕА-з-25, (в) ВЕА-з-75 и (г) ВЕА-з-250.

Полученные результаты позволили сделать предположение о механизме кристаллизации цеолита ВЕА в присутствии затравок различного состава в методе ПФК. Обогащенные Al затравки ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) практически не растворяются при приготовлении геля-прекурсора и инициируют плотный ориентированный рост кристаллов на их поверхности, что приводит к образованию крупных поликристаллов (1-2 мкм), состоящих из плотно сросшихся упорядоченных нанокристаллитов. Напротив, обогащенные Si затравочные кристаллы ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 250$) растворяются, образуя множество мельчайших фрагментов, служащих центрами кристаллизации, что приводит к формированию небольших иерархических агрегатов, состоящих из неупорядоченно сросшихся нанокристаллитов и характеризующихся высоким содержанием мезопор.

Каталитические свойства образцов с различной морфологией и размером частиц и близкой концентрацией кислотных центров ($\sim 820 \text{ мкмоль/г}$) были изучены в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом при давлении 3 МПа и температуре 170°C . Образцы демонстрировали следующий ряд каталитической активности: ВЕА-з-250 > ВЕА-з-75 > ВЕА-з-25 > ВЕА. Показано, что уменьшение размера ВЕА частиц и образование внутрикристаллической мезопористости в образцах облегчает диффузию продуктов реакции и приводит к увеличению каталитической активности и повышению времени стабильной работы катализатора.

Таким образом, результаты свидетельствуют в пользу того, что изменение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 25 до 250 в затравке ВЕА влияет на механизм ее действия, который может служить инструментом для направленного регулирования морфологических, текстурных и каталитических свойств цеолитов ВЕА.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Список литературы:

1. Cheng X., Mao J.Lv.X., Hua T., Cheng X., Long Y., Tang Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 5. P. 1247.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ВЕА

Бок*¹ Т.О., Андриако¹ Е.П., Князева^{1,2} Е.Е., Иванова^{1,2} И.И.

¹ *Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

химический факультет, Москва

*E-mail: m_boka_109@mail.ru

Широкопористый цеолит ВЕА является что одним из наиболее эффективных катализаторов для процесса алкилирования бензола пропиленом. В литературе рассмотрено влияние химического состава и размера цеолитных кристаллов на их каталитическую активность, однако отсутствует информация о влиянии механизма синтеза цеолитов ВЕА на их каталитические свойства. Ранее нами были продемонстрированы различия в формировании цеолита ВЕА по жидкофазному и твердофазному механизмам [1,2].

В настоящей работе проведено сравнение свойств цеолитов ВЕА, полученных с использованием разных механизмов: жидкофазного (ВЕА-ЖФ) [3] и твердофазного (ВЕА-ТФ) [4]. Основой для корректного сравнения образцов являлись близкий размер частиц (300-800 нм) и химический состав ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 24$) (Табл. 1).

Таблица 1. Характеристики образцов, полученных методом ГТК по различным механизмам

образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$, моль/моль	S, м ² /г	V, см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ пов-ти ^{**} , моль/моль	a ₀ (NH ₃), мкмоль/г	Размер частиц, нм
ВЕА-ЖФ	24	605	0.31	0.23	32	1120	300-700
ВЕА-ТФ	24	600	0.35	0.21	27	1350	400-800

*- в объеме образца

** - на поверхности кристаллов

С помощью просвечивающей электронной спектроскопии было установлено, что в обоих случаях частицы цеолита ВЕА состоят из нанокристаллитов размером 5-20 нм, однако механизм синтеза влияет на плотность упаковки нанокристаллов. Образец ВЕА-ЖФ представлял поликристаллы из упорядоченно сросшихся нанокристаллитов 5 – 20 нм, ориентированных в одном направлении вдоль всей частицы, в то время как образец ВЕА-ТФ представлял агломераты неупорядоченно сросшихся нанокристаллитов 5-20 нм. Адсорбционные данные подтверждали данные ПЭМ. По данным низкотемпературной адсорбции азота установлено, что синтезированные образцы обладали схожим объемом микропор (0.21–0.23 см³/г), в то время как объем мезопор для образца ВЕА-ТФ (0.14 см³/г) превышал объем мезопор образца ВЕА-ЖФ (0.08 см³/г) (Табл.1).

Помимо этого, образцы ВЕА-ЖФ и ВЕА-ТФ обладали различными кислотными свойствами. По данным ТПД NH₃, общая концентрация кислотных центров в образцах ВЕА-ЖФ и ВЕА-ТФ

составила 1120 и 1350 мкмоль/г, соответственно. При этом образец ВЕА-ТФ характеризовался более высокой концентрацией как слабых, так и сильных кислотных центров (Рис. 1).

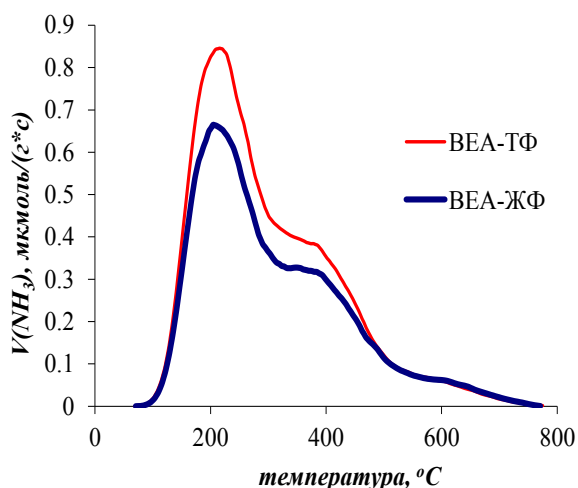


Рис. 1. Спектры ТПД NH_3 .

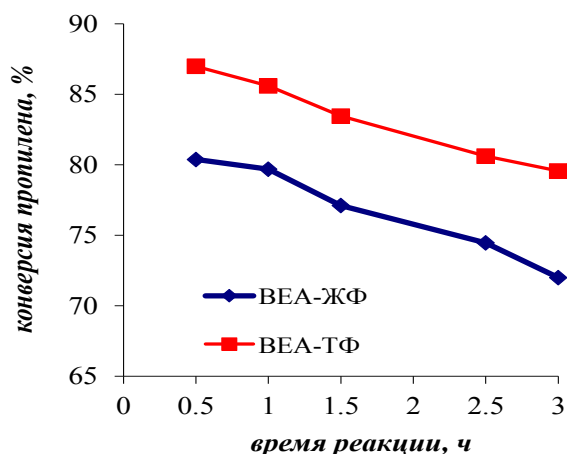


Рис. 2. Зависимость конверсии C_3H_6 от времени реакции (30 атм, 170°C, 1000 г/г*ч, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6=10/1$).

С помощью методов ПЭМ с ЭДС анализом, РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбции молекулы-зонда – дитретбутилметилпиридина (ДТБМП) установлено, что вследствие особенностей формирования цеолитной структуры в ходе синтеза для образца ВЕА-ЖФ наблюдается снижение плотности Al-содержащих центров в цеолите по мере роста поликристалла, в то время, как агломераты ВЕА-ТФ обладают равномерным распределением Al по частице.

Испытание ВЕА-ЖФ и ВЕА-ТФ в жидкофазном алкилировании бензола пропиленом показало, что при 170°C и массовой скорости подачи сырья 1000 г/г*ч конверсия пропилена для образца ВЕА-ТФ составила 87 %, а для образца ВЕА-ЖФ - 80 % (Рис. 2). При этом, выход кумола на ВЕА-ТФ был на 6 % выше, чем на ВЕА-ЖФ.

Таким образом, показано, что твердофазный механизм кристаллизации приводит к равномерному распределению алюминия по кристаллу и способствует увеличению кислотных свойств ВЕА. Продемонстрировано, что каталитическая активность цеолитов ВЕА в алкилировании бензола пропиленом определяется особенностями формирования кислотных центров в процессе синтеза, и получение цеолитов ВЕА по твердофазному механизму является более перспективным.

Список литературы.

1. Ivanova I.I., Kolyagin Y.G., Kasyanov I.A., Yakimov A.V., Bok T.O., Zarubin D.N. // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017. V.56. I. 48. P. 15344.
2. Bok T.O., Andriako E.P., Knyazeva E.E., Ivanova I.I. // *Petroleum chemistry*. 2019. V. 59. I. 3. P. 354.
3. Perez – Pariente J., Martens J.A., Jacobs P.A. // *Zeolites*. 1988. V. 8. P. 46.
4. Nicolle M.A., di Renzo F., Fajula F., Espiau P., des Courieres T. // in *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, Butterworth-Heinemann, Boston. 1993. P. 313.

**ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ MFI,
ПОЛУЧЕННЫХ ВО ФТОРИДНОЙ СРЕДЕ**

Брутер^{1,2} Д.В., Павлов^{*1,2} В.С., Иванова^{1,2} И.И.

¹ *Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

химический факультет, Москва

*E-mail: pavlov@ips.ac.ru

Процесс конверсии метанола в углеводороды является важнейшим способом получения низших олефинов и компонентов моторных топлив из ненефтяного сырья. В качестве катализаторов данной реакции используются цеолиты и силикоалюмофосфаты различных структурных типов, при этом в промышленности процесс реализован на силикоалюмофосфате SAPO-34 и цеолите MFI. Цеолит MFI превосходит другие катализаторы реакции по стабильности работы в 5-30 раз. Однако, для этого цеолита до сих пор не установлена взаимосвязь между физико-химическими свойствами и скоростью дезактивации. Кроме того, неясно, какие именно продукты уплотнения отвечают за его дезактивацию [1]. Существует ряд гипотез, связывающих скорость дезактивации цеолита MFI с локализацией атомов алюминия [2] и содержанием структурных дефектов [1]. Поскольку цеолиты, полученные во фторидной среде, содержат минимальное количество дефектов [3], их можно использовать в качестве «модельных систем» для изучения факторов, влияющих на скорость дезактивации. Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между физико-химическими и каталитическими свойствами цеолитов MFI, полученных во фторидной среде.

Во фторидной среде были синтезированы 2 серии цеолитов MFI с соотношением Si/Al, равным 100 и 40. В каждой серии варьировался источник кремния (золь кремневой кислоты, силикагель, аэросил, ТЭОС), и проводился детальный анализ кислотных центров цеолита. Полученные образцы были охарактеризованы набором физико-химических методов: сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, элементный анализ и ТПД аммиака, ЯМР ВМУ на ядрах ²⁹Si, ²⁷Al, ¹⁹F, был также проведен анализ содержания парных центров (последовательностей Al-O-Si-O-Si-O-Al) с применением ионов кобальта и натрия, была установлена преимущественная локализация атомов алюминия путем измерения индекса стерических затруднений. В процессе синтеза материалов был проведен отбор промежуточных продуктов кристаллизации и исследована кинетика кристаллизации для каждого из источников кремния.

Результаты [4] показали, что по данным спектроскопии ЯМР ВМУ образцы цеолита MFI, полученные во фторидной среде, практически не содержат вне решеточных атомов алюминия. Помимо этого, они содержат рекордно малое количество атомов алюминия в парных центрах, и, таким образом, являются хорошей модельной системой для исследования дезактивации катализатора в реакции конверсии метанола. При этом интенсивность сигналов в спектре ЯМР ВМУ на ядрах ^{27}Al , относящихся к атомам алюминия в различных неэквивалентных кристаллографических позициях цеолитного каркаса, зависит от примененного источника кремния.

Результаты каталитических экспериментов показали, что как селективность превращения метанола, так и стабильность работы образцов, не зависят ни от общей кислотности, ни от размера кристаллов цеолита, а определяется локализацией атомов алюминия в структуре цеолита.

Было установлено, что методика прокаливания образца существенным образом влияет на эффективность удаления фтора. При этом состояние активных центров образца, и, соответственно, его кислотные и каталитические свойства зависят от выбранной методики. Также было показано, что наличие фтора не влияет на структуру полос атомов алюминия в тетраэдрическом окружении в ЯМР-спектрах образцов. Таким образом, данные о локализации атомов алюминия в различных позициях решетки цеолита MFI, синтезированного во фторидной среде, полученные этим методом в различных работах, могут в дальнейшем корректно сравниваться между собой.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Список литературы.

1. Barbera K., Bonino F., Bordiga S., Janssens T. V., Beato P. // J. Catal. 2011. V. 280. I. 2. P. 196.
2. Liang T., Chen J., Qin Z., Li J., Wang P., Wang S., Wang P., Dong M., Fan W., Wang J. // ACS Catal. 2016. V. 6. I. 11. P. 7311-7325.
3. Qin Z., Lakiss L., Tosheva L., Gilson J. P., Vicente A., Fernandez C., Valtchev V. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. I. 2. P. 257.
4. Pavlov V. S., Bruter D. V., Konnov S. V., Ivanova I. I. // Petrol. Chem. 2020. V. 24. P. 929.

АКТИВАЦИЯ МЕТАНА НА СИСТЕМАХ Cu-MOR: ХАРАКТЕРИСТИКА АКТИВНОГО КИСЛОРОДА

Стариченкова*¹ Е.Д., Смирнов^{1,2} А.В.

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: starichenkova.liza@yandex.ru

Метанол – важный химический продукт, широко используемый в качестве растворителя и реагента для синтеза множества химических соединений. Основным способом промышленного получения метанола является его синтез из метана с промежуточным получением синтез-газа. Такой путь требует значительных энергетических затрат, поэтому поиск новых способов превращения метана в метанол, в первую очередь, его прямое парциальное окисление, представляет собой важную задачу в научном и практическом плане [1]. Основная трудность состоит в активации C-H связи в молекуле метана, обладающей наибольшей энергией связи среди всех углеводородов. Кроме того, все промежуточные продукты окисляются гораздо легче, чем сам метан, поэтому остановить процесс на стадии метанола крайне сложно. Однако в природе существуют примеры этого процесса: так, ферменты метанмонооксигеназы способны к окислению метана в мягких условиях; при этом активация метана происходит на биядерных железных или медных центрах. Таким образом, стабилизовав оксокомплексы меди или железа в определенной матрице, например, в цеолите, можно искусственно получить системы с похожими свойствами.

В последнее десятилетие появилось большое количество работ, посвященных парциальному окислению метана на различных цеолитах, содержащих медь в ионообменных позициях. Среди цеолитов одним из наиболее эффективных оказался морденит. Реакция проводится в циклическом режиме: сначала образец катализатора активируется в кислород-содержащей среде при температурах 450-500°C, затем насыщается метаном при температурах до 200°C, после чего осуществляется десорбция метанола водой в жидкой или паровой фазах, а далее цикл повторяется [2]. Вопрос о том, какие же центры ответственны за активацию метана, в настоящее время остается дискуссионным. Первоначально считалось, что окисление метана происходит на оксо-кластерах, содержащих два атома меди, однако появились данные, которые свидетельствуют об активности и моно-, и триядерных оксо-кластеров [3]. В целом, активность образцов принято оценивать по количеству десорбированного метанола, однако эта величина существенно зависит от экспериментальных условий, в первую очередь десорбции, так как при этом может происходить дальнейшее окисление метанола с

образованием оксидов углерода. Поэтому в различных работах результаты, полученные на однотипных катализаторах, содержащих одинаковое количество меди, могут существенно отличаться.

В настоящей работе предложен новый способ оценки активности катализаторов Cu-MOR, основанный на определении количества активного кислорода, входящего в оксо-кластеры меди вне зависимости от их состава. Для этого был использован метод термопрограммированного выделения кислорода. Суть способа состоит в сравнении результатов по количеству выделяющегося кислорода в исходном образце и образце, прошедшем цикл насыщения метаном и десорбции метанола. Разница между ними и будет показателем количества кислорода, участвующего в активации метана.

Эксперименты проводились на образцах, содержащих от 2.8 до 4.4% меди, синтезированных ионным обменом в растворе нитрата меди. В качестве исходного был использован цеолит типа морденит CBV-10A производства компании Zeolyst International с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$. Образцы, как исходные, так и прошедшие различные температурные обработки, были изучены методами РФА, РФЛА, ИК-спектроскопии и др.

Методика термопрограммированного выделения кислорода включала предварительную обработку образца в воздухе при 450°C, охлаждение, затем нагревание в потоке высокочистого гелия со скоростью 10°C/мин до 1000°C с масс-спектрометрическим анализом потока. Показано, что выделение кислорода начинается около 400°C и, в целом, условно может быть разделено на три диапазона: <550, 550-850 и >850°C, что может служить характеристикой разных форм связанного в оксо-кластерах кислорода.

Взаимодействие образцов Cu-MOR с метаном проводили при температуре 190°C. Установлено, что продуктами реакции являются метанол, СО и СО₂ в разных соотношениях в зависимости от наличия в образце кислорода в той или иной форме.

Количество кислорода, участвующего в активации метана, отличалось для образцов с различным содержанием меди. Наиболее эффективным оказался образец, в состав которого входило 4.4% меди.

Список литературы.

1. Khirsariya P., Mewada R.K. // Procedia Eng. 2013. V. 51. P. 409.
2. Álvarez M., Marín P., Ordóñez S. // Mol. Catal. 2020. V. 487. 110886
3. Grundner, S., Markovits, M., Li, G. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 7546.

МЕХАНИЗМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В РЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Павлов^{1,2,*} В.С., Коннов¹ С.В., Иванова^{1,2} И.И.

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

химический факультет, Москва

*E-mail: pavlov@ips.ac.ru

Процесс конверсии метанола в углеводороды в настоящее время является основным методом получения этилена и пропилена для нужд полимерной промышленности, где в качестве исходного сырья не используются нефтяные фракции. Данный процесс не теряет своего высокого значения и активно внедряется в настоящее время Китаем и другими странами, обладающими большими природными запасами угля и газа. В промышленности данная реакция реализуется на узкопористом силикоалюмофосфате SAPO-34 в реакторе с кипящим слоем катализатора и на среднепористом цеолите MFI в реакторе с неподвижным слоем. Важной особенностью катализатора SAPO-34 является его стремительная дезактивация, поэтому увеличение стабильности его работы остается актуальной задачей. Цеолит MFI способен к более стабильной работе, но механизм его дезактивации до сих пор является предметом научной дискуссии. Кроме того, для цеолита MFI и силикоалюмофосфата SAPO-34 существуют лишь единичные работы, о влиянии типа реактора на показатели процесса и особенности дезактивации [1-2]. Поэтому данная работа посвящена исследованию механизмов дезактивации промышленно значимых молекулярно-ситовых катализаторов конверсии метанола в реакторах различного типа.

В качестве реакторов для проведения процесса были выбраны реактор с неподвижным слоем катализатора (РНСК), реактор с кипящим слоем катализатора (РКСК) и сларри реактор (СЛР), где частицы катализатора диспергированы в химически инертной среде полидиметилсилоксана (ПДМС). Продукты уплотнения, образованные на катализаторах в процессе работы, анализировали с помощью комплекса физико-химических методов исследования, таких, как ТГА/ДТА, ГХ-МС, МАЛДИ, РФА, CHNS-анализ, УФ-люминесценция, УФ-, КР-, ЯМР ВМУ и ИК-спектроскопия и др.

Сравнение показателей процесса для структуры SAPO-34 в различных реакторах показало, что быстрее всего дезактивация происходит в СЛР, а медленнее всего – в РКСК. Было доказано, что быстрая дезактивация катализатора в условиях СЛР связана с наличием высокой концентрации углеводородов в среде ПДМС, окружающей частицы катализатора. Показано, что кинетика накопления продуктов уплотнения является линейной в случае РНСК

и нелинейной в РПСК и СЛР, то есть в реакторах, где частицы катализатора дезактивируются равномерно по всему объему. В РНСК с самого начала образуются тяжелые продукты уплотнения, тогда как в РПСК и СЛР продукты уплотнения эволюционируют со временем. Установлено, что в случае СЛР за дезактивацию отвечают продукты уплотнения (ПУ), накапливающиеся на внешней поверхности кристаллов катализатора, тогда как в случае РНСК и РПСК дезактивация происходит из-за ПУ, находящихся внутри пор SAPO-34.

При использовании в качестве катализатора цеолита структуры MFI зависимость скорости дезактивации от типа реактора носит еще более выраженный характер: в СЛР MFI работает менее стабильно, чем SAPO-34, скорость образования продуктов уплотнения в СЛР на нем выше, чем в случае SAPO-34, однако в РНСК и РПСК цеолит MFI дезактивируется медленнее, чем SAPO-34. Было показано, что в СЛР на цеолите MFI образуются алифатические продукты уплотнения, которые, отвечают за более быструю дезактивацию катализатора в СЛР. На основе полученных данных и теории растворимости газов в полимерах был предложен механизм образования этих ПУ в условиях СЛР и показано принципиальное различие механизмов дезактивации узкопористых и среднепористых молекулярно-ситовых каталитических систем.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Список литературы.

1. Yuan X., Li H., Ye M., Liu Z. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 35.
2. Müller S., Liu Y., Vishnuvarthan M., Sun X., van Veen A.C., Haller G.L., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. // J. Catal. 2015. V. 325. P. 48.

МАШИННО-ОБУЧАЕМЫЙ АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ МЕТОДИК СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI

Никифоров*¹ А.И., Соколов² К.В., Воробкало¹ В.А., Чесноков¹ Е.А., Чистов¹ Д.Л.

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

химический факультет, Москва

² *Яндекс.Маркет Лаб, Москва*

*E-mail: alexandernikiforov@mail.ru

На текущий момент 95% всех промышленных процессов нефтепереработки – каталитические процессы. Самыми распространенными катализаторами являются цеолитные материалы – пористые алюмосиликаты различных структурных типов – MFI, MOR, Y и т.д. Такие важные показатели цеолитных катализаторов, как: степень кристалличности, размер кристаллов, пористость и т.д. в большей степени зависят от их исходных параметров синтеза – температуры, соотношения реагентов, состава и структуры используемых темплатов и т.д. Хотя научными группами по всему миру исследуются механизмы и закономерности в цеолитном синтезе, задача создания материалов с заданными и контролируруемыми конечными свойствами все ещё остается трудно, а порой и попросту нерешаемой задачей. Причина этого лежит в трудности анализа крайне большого количества литературных и экспериментальных данных по исследуемому классу цеолитов в рамках одной научной группы. Из теоретических представлений не известно, как и с каким статистическим весом конкретный исходный параметр синтеза, например температура, влияет на выбранное конечное свойство, например размер пор в рамках варьирования остальных параметров синтеза. Помощь в ответе на эти вопросы могут дать различного рода расчетные методы.

Очевидно, что на текущем этапе развития науки существующие теоретические методы расчета структуры и свойств цеолитов [1] не дают возможности рассчитывать параметры синтезируемых цеолитов с достаточной степенью точности в силу большого количества принимаемых допущений и сложности описываемых систем. Большим прорывом в выявлении закономерностей синтеза цеолитов может стать построение с помощью методов машинного обучения математических моделей, корректно описывающих влияние различных факторов на свойства получаемых материалов [2]. Важным их преимуществом является то, что методы машинного обучения являются статистическими, что делает возможным установление взаимосвязей между всеми исходными параметрами синтеза и конечными свойствами получаемых цеолитов.

В рамках данной работы мы сосредоточились на цеолитах структурного типа MFI, как на одном из самых распространенных в промышленности. Раскрытие закономерностей его

синтеза является важной не только научной, но и технологической задачей. Путём анализа научных статей, авторами работы была собрана и оптимизирована база данных, состоящая из 1100 зависимостей между исходными параметрами синтеза (соотношение и тип реагентов, тип и количество темплата, температура синтеза, время старения реакционной смеси и т.д.) и конечными свойствами ZSM-5 (степень кристалличности, размер и форма кристаллов, кислотность и т.д.). На основе этой базы данных была построена оптимизационная модель, основанная на методах байесовской оптимизации и прогнозе целевых параметров синтеза с применением моделей машинного обучения на случайных лесах, которая с ошибкой в интервале (14.32 %; 15.86 %) правильно определяет закономерности в синтезе ZSM-5. Из рассмотренных параметров на размер кристаллов главным образом влияет время гидротермальной обработки, а также количество воды и алюминия в исходной реакционной смеси. Было показано почему ряд моделей машинного обучения принципиально не подходит для решения задач оптимизаций методик синтеза цеолитов. Эффективность и корректность разработанной математической модели была подтверждена с помощью экспериментальных синтезов ZSM-5.

Таким образом, в рамках данной работы была создана первая оптимизационная модель, построенная на основании литературных данных по синтезу цеолита ZSM-5. Разработанная оптимизационная модель позволяет осуществлять поиск закономерностей в синтезе цеолитов, путем оперирования большими массивами данных, что неподвластно человеку. Более того, модель может быть расширена на другие классы цеолитов. На текущем этапе научная группа работает над созданием автоматической модели-экстрактора данных из научных статей, посвященных синтезу цеолитов.

Список литературы.

1. Corma A., Díaz-Cabañas M. J., Jordá J. L., Martinez C., Moliner M. // Nature. 2006. V. 443. P. 842.
2. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Corma A. // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 10. P. 2971.

СОЗДАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ Cu- И Zn- СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА MFI

Булыгина А.И., Попов А.Г., Смирнов А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

E-mail: anna.i.bulygina@gmail.com

Цеолиты, представляющие собой пористые алюмосиликаты, получили широкое применение в качестве промышленных катализаторов за счёт своей развитой поверхности, варьируемой кислотности и экологичности. Модификация цеолитов переходными металлами приводит к появлению у цеолитных систем окислительно-восстановительных свойств. Цеолиты, модифицированные Mo, Zn, Ga, Cu и т. д., уже используются или могут быть успешно использованы для ряда процессов в нефтехимической и газохимической промышленности, например, для активации и конверсии легких алканов в таких процессах как парциальное окисление, дегидрирование, ароматизация, крекинг, а также для конверсии биомассы и др. [1]. Внести металл в каталитическую систему можно как на этапе синтеза цеолитной системы, так и при модификации уже синтезированного цеолита. К постсинтетическим методам нанесения металла относятся, например, ионный обмен, пропитка по влагоёмкости и нанесение из газовой фазы. Способ модификации металлами цеолита влияет на природу и локализацию получаемых металлических центров. Эти две характеристики активных центров в свою очередь влияют на активность полученных каталитических систем [2]. Установить взаимосвязь между структурой и активностью металлосодержащих центров необходимо для создания высокоэффективных катализаторов.

ИК-спектроскопия представляет собой удобный метод изучения металлосодержащих центров различной природы при помощи адсорбции различных молекул-зондов. В качестве молекул-зондов могут быть использованы пиридин для определения кислотных свойств каталитических систем, и, как следствие, эффективности проведённой модификационной процедуры, оксид углерода (II) и оксид азота (II) для дифференциации оксидной и катионной формы нанесённого металла.

В настоящей работе были созданы и исследованы Cu- и Zn-содержащие системы на основе цеолита MFI. Исходный цеолит (CBV-8014, NH₄-форма, Zeolyst) переводился в кислотную форму прокаливанием при 500°C в течении 4 ч. Медьсодержащие и цинксодержащие ионообменные образцы были получены из кислотной формы методом ионного обмена в водных растворах Cu(NO₃)₂ и Zn(NO₃)₂ с концентрациями 0.0005-1 М с

последующей промывкой и сушкой при 70°C. В качестве модификационных методов также использовался метод пропитки по влагоёмкости и нанесения из газовой фазы в случае Zn.

С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина впервые показано, что устойчивым состоянием цинка в катионной позиции является не Zn^{2+} , связанный с двумя Брёнстедовскими кислотными центрами (БКЦ), как предполагается в литературе, а структура, связанная только с одним БКЦ. Кроме того, в результате ИК-спектроскопии адсорбированного оксида углерода (II), было показано образование структур, содержащих две молекулы оксида в координационной сфере металла по аналогии с медьсодержащими образцами. На медьсодержащих образцах был впервые показан эффект присутствия в координационной сфере меди двух разных молекул зондов, а именно H_2O и CO . В результате изучения кислотных свойств медьсодержащих образцов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, было обнаружено, что оксиды меди могут образовывать летучие комплексы с пиридином, что приводит к осуществлению твердотельного ионного обмена в ячейке ИК-спектрометра непосредственно во время эксперимента. Таким образом изучение кислотных свойств цеолитных систем, содержащих медь в оксидной форме, с помощью адсорбции пиридина в качестве молекулы-зонда может привести к искажению получаемых результатов.

Список литературы.

1. *Sushkevich V.L., Palagin D., Ranocchiari M., van Bokhoven J.A.* // Science. 2017. V. 356. I. 6337. P. 523.
2. *Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., Danilova I.G., Prosvirin I.P., Kriventsov V.V., Zaikovskii V.I., Freude D., Stepanov A.G.* // ACS Catal. 2017. V. 7. I. 3. P. 1818.

КИСЛОТНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ВЕА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ^{31}P ВМУ ЯМР АДСОРБИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ТРИАЛКИЛФОСФИНОВ

Засухин Д.С., Костюков И.А., Булыгина А.И., Касьянов И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

E-mail: zasuhinds@gmail.com

Спектроскопия ЯМР адсорбированных оксидов алкилфосфинов является перспективным методом изучения кислотных свойств цеолитных катализаторов [1]. Однако на сегодняшний день в литературе зачастую предлагается только качественная оценка кислотности. Достоверному сопоставлению получаемых результатов также мешают различия в методиках пробоподготовки и регистрации спектров образцов, и, кроме того, отсутствует единое мнение в отнесении сигналов в спектрах ^{31}P ЯМР к кислотным центрам Брэнстеда (БКЦ) и Льюиса (ЛКЦ). Данное исследование направлено на разработку подхода для определения таких характеристик цеолитных центров, как природа, сила, доступность и количество.

В качестве объектов для исследования использовали образцы коммерчески доступных цеолитов со структурой ВЕА марок CP814Q и CP811C (Zeolyst) с отношением Si/Al, равным 25 (AlBEA-25) и 150 (AlBEA-150). Для отнесения сигналов слабых кислотных центров в работе также использовали синтезированные образцы чистокремнистого цеолита ВЕА (SiBEA) и деалюминированного цеолита ВЕА (DeAl-BEA). В качестве зондов в нашей работе были использованы оксиды триметил-, три-н-бутил- и три-н-октилфосфинов (ТМРО, ТВРО и ТОРО, соответственно). Для корректной количественной оценки кислотных центров было предложено использование внешнего и внутреннего стандартов, удовлетворяющих экспериментальным требованиям.

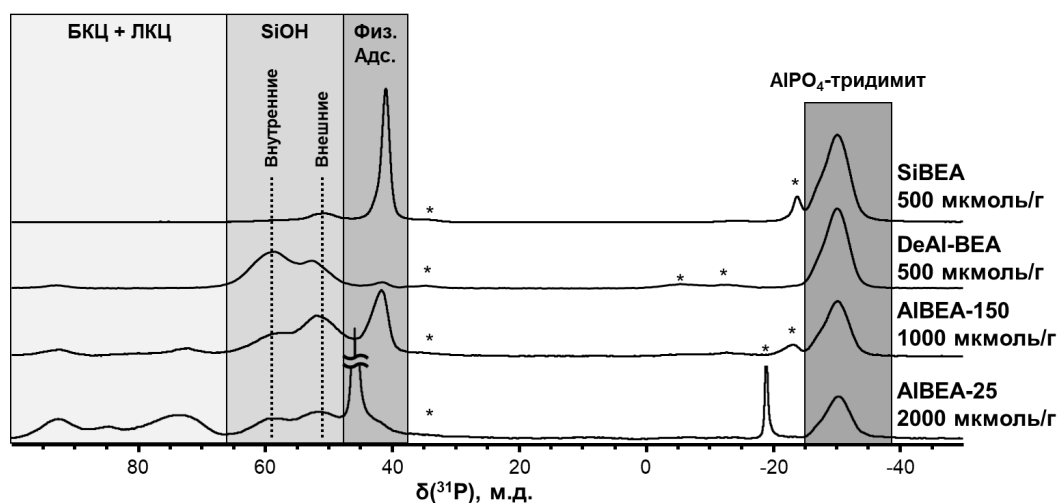


Рис. 1. Спектры ВМУ ЯМР на ядрах ^{31}P ТВРО, адсорбированного на различных образцах цеолитов ВЕА (* – боковые полосы в спектре).

В случае зонда ТМРО регистрируемые спектры были слишком широки для корректного анализа. На рисунке 1 представлены спектры ^{31}P ВМУ ЯМР ТВРО, адсорбированного на различных образцах цеолитов ВЕА, с AlPO_4 -тридимитом в качестве внутреннего стандарта. Анализ данных спектров позволил выделить области, относящиеся к кислотным центрам цеолитов (область БКЦ + ЛКЦ), различным силанольным группам (область SiOH) и физически адсорбированному ТВРО. Количественный анализ данных спектров позволил определить содержание кислотных центров и силанольных групп в образцах, а также сравнить значения, полученные из данных ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИКС Py) и рассчитанные на основании атомного содержания алюминия в образцах (табл. 1).

Табл. 1. Количественный анализ различных по природе центров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии адсорбированных молекулярных зондов.

Образец	Молекулярный зонд	БКЦ + ЛКЦ, мкмоль/г	SiOH, мкмоль/г	Физ. Адс., мкмоль/г	ИКС Py, мкмоль/г	N(Al), мкмоль/г
SiBEA	TBPO	0	150	350	0	0
DeAl-BEA		20	330	30	2	25
AlBEA-150		120	480	350	75	120
AlBEA-25		500	450	570	425	600
	TOPO	250	130	400		

Сравнение данных, полученных при адсорбции зондов разного размера на цеолитах ВЕА, позволило оценить как общую кислотность цеолитов, так и количество кислотных центров на внешней поверхности. Различия в оценке кислотности разными методами могут быть связаны с доступностью центров для различных зондов, а также с пробоподготовкой образцов в случае высокой концентрации центров в образце.

Таким образом, в работе предложена методика количественного определения центров Брэнстеда и Льюиса разной силы, а также их доступности для молекулярных зондов разного размера.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

Список литературы.

1. Zheng A., Deng F., Liu S.B. // Annual reports on NMR Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 47.

**ВСТРАИВАНИЕ АТОМОВ ТИТАНА В СТРУКТУРУ
КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СИЛИКАЛИТА-1 ПО ДАННЫМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Енбаев З.С., Попов А.Г., Касьянов И.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва

*E-mail: zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru

Каталитические процессы с участием титансиликалитов, такие как эпоксидирование олефинов, окисления аммиака до гидроксиламина и преобразование вторичных спиртов в кетоны [1], обычно протекают в мягких условиях, демонстрируя высокую селективность по целевым продуктам, что снижает затраты на обработку побочных продуктов. Превращение происходит на структурных Ti-центрах, ввиду чего возникает интерес в количественной оценке встроенных в каркас цеолита атомов титана в ходе синтеза или постсинтетического модифицирования. Так как используемые в промышленности кристаллы TS-1 [2] имеют малый размер – эффективный диаметр около 1 мкм и меньше, то появляется необходимость в получении крупноразмерных титансиликалитов для детального изучения встраивания атомов Ti в структуру.

На сегодняшний день в литературе отсутствуют методики синтеза крупных кристаллов TS-1, поэтому было решено сначала получить крупнокристаллический силикалит-1, а затем проводить встраивание атомов Ti в его каркас [3]. Кроме того, в работе были получены титансиликалиты с атомным отношением Si/Ti = 4 – 200 и массивный мезопористый диоксид титана. Для анализа морфологии, текстуры, структуры и элементного состава всех полученных материалов были использованы СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, порошковая рентгеновская дифракция и рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), соответственно. ИК-спектры регистрировали как в области «отпечатков пальцев» для определения структурных колебаний Si-O-Ti, так и в области групповых частот для определения титановых центров по колебаниям дейтерированного ацетонитрила (CD₃CN). Для разделения сигналов «открытого» – (SiO)₃Ti-OH, и «закрытого» – (SiO)₄Ti центра использован триметилхлорсилан в качестве защитной группы на титаноли TiOH. Локализацию титана при встраивании изучали по корреляции количества последнего с количеством «силанольных гнезд» по данным РФЛА и спектроскопии ¹H ВМУ ЯМР.

В результате работы получены серии образцов с эффективным размером кристаллов от 6 до 35 мкм. Характерная полоса встроенных атомов Ti (960 см⁻¹) в ИК-спектре (рис. 1а) является плохо разрешенным плечом, из-за чего количественная оценка тетраэдрически-

координированного титана по данной полосе невозможна. Поэтому впервые была проведена оценка количества встроенных в структуру силикалита-1 атомов Ti по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CD₃CN (рис. 16).

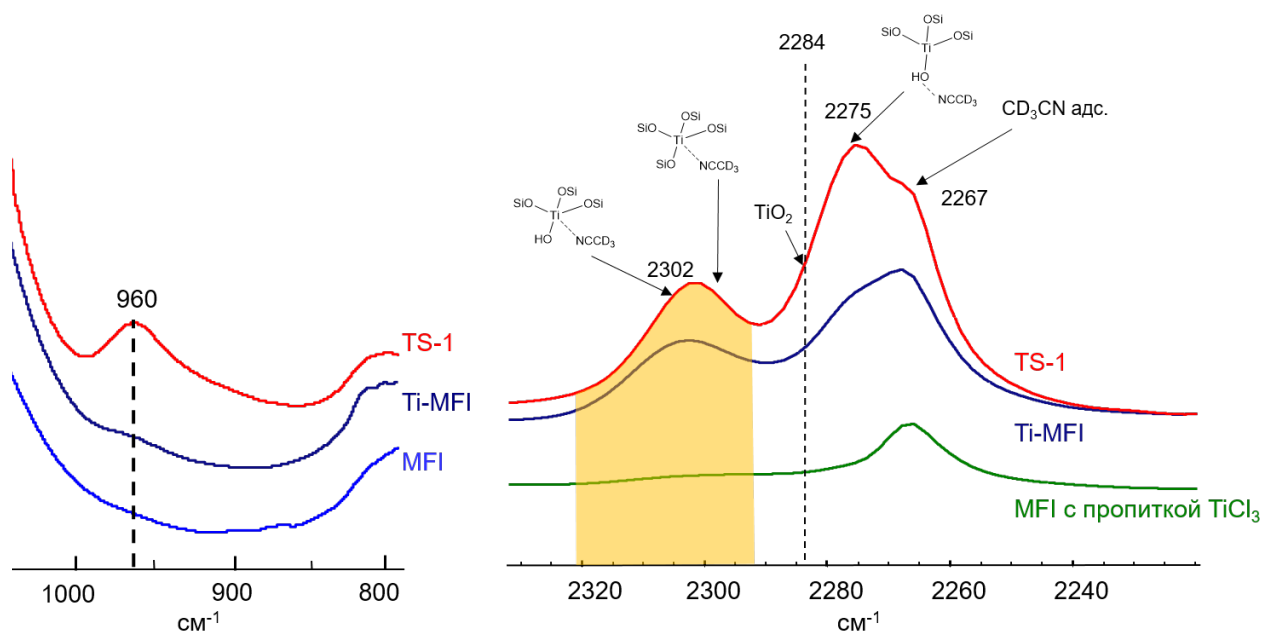


Рис. 1. ИК-спектр исследованных в работе образцов в области «отпечатков пальцев» (а) и в области колебаний CD₃CN на титановых центрах (б).

Обнаружено, что область при 2302 см⁻¹ может быть использована для количественной оценки, поскольку не перекрывается с полосой для массивного оксида титана при 2284 см⁻¹. Предположительно, полоса 2302 см⁻¹ является результатом сложения двух сигналов, соответствующих «открытым» и «закрытым» центрам, так как заметно смещение полосы для постмодифицированного крупнокристаллического образца Ti-MFI относительно TS-1. Для подтверждения соответствия полосы 2302 см⁻¹ встроенным атомам Ti дополнительно зарегистрирован ИК-спектр адсорбированного CD₃CN на силикалите-1, пропитанного по влагоемкости раствором TiCl₃, имеющего малоинтенсивный сигнал в данной области.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

Список литературы.

1. Notari B. // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 253.
2. Thangaraj A., Kumar R., Mirajkar S.P., Ratnasamy P. // J. Catal. 1991. V. 130. P. 1.
3. Werner A., Bludovsky P., Selzer C., Koch U., Giebel L., Oswald S., Kaskel S. // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 386

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАЛИТА-1

Атякшева* Л.Ф., Ибрагимзаде Т.И., Касьянов И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

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

Адсорбционная иммобилизация ферментов на цеолитах привлекает внимание исследователей более 30 лет [1]. Известно, что каталитическая активность ферментов на поверхности силикалита-1 выше, чем на поверхности других цеолитов [2]. Это может быть обусловлено гидрофобностью силикалита-1 - кремнеземного материала со структурой цеолита MFI.

Цель нашего исследования – сравнить закономерности адсорбции и каталитическую активность нескольких ферментов на поверхности силикалита-1. Некоторые свойства ферментов приведены в таблице 1. В работе использованы лиофилизированные препараты «Sigma-Aldrich».

Таблица 1. Исследованные ферменты и величина их адсорбции на силикалите-1

Фермент	M_R	pI	Содержание белка, %	Предельная адсорбция, мг/г
Пероксидаза хрена	44000	9.0	42	3
Щелочная фосфатаза из слизистой кишечника теленка	69000·2 (димер)	5.7	25	10
β -галактозидаза из печени быка	41000	4.3	95	13.5
β -галактозидаза грибов <i>Asp.oryzae</i>	100000	4.6	8	17

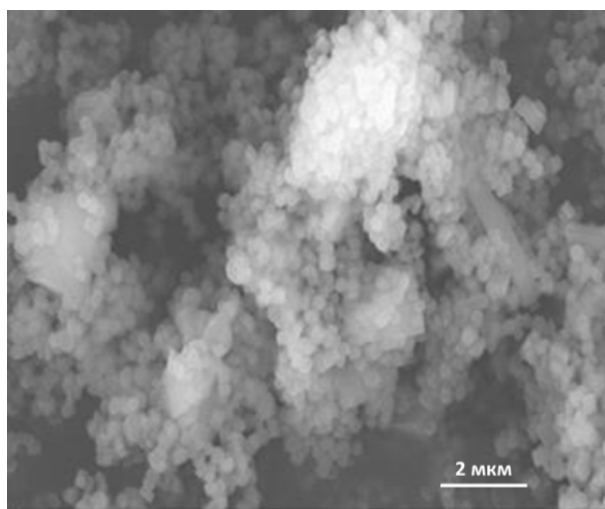


Рис.1. Микрофотография силикалита-1.

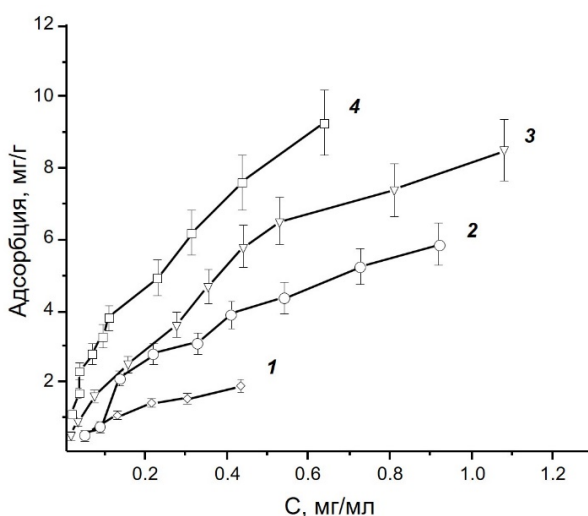


Рис. 2. Изотермы адсорбции пероксидазы (1), щелочной фосфатазы (2), β -галактозидазы грибов *Asp. Oryzae* (3) и β -галактозидазы из печени быка (4) на силикалите-1.

В исследовании использован порошкообразный образец силикалита-1 (рис. 1), обладающий следующими характеристиками: средний размер кристаллитов ~ 300 нм; $S_{БЭТ} = 380$ м²/г; $S_{микро} = 250$ м²/г; $V_{пор} = 0.21$ см³/г; $V_{микро} = 0.12$ см³/г. Адсорбцию ферментов проводили из их водных растворов при 6 °С в течение трех суток. Исследование обратимости адсорбции ферментов показало, что белковые молекулы прочно связываются с поверхностью силикалита-1 и десорбируются в количестве не более 3-4 %.

На рис. 2 показаны полученные двухступенчатые изотермы адсорбции. Вид изотерм адсорбции может свидетельствовать о наличии нескольких видов взаимодействия в системе белок – адсорбент. Предельные величины адсорбции, полученные обработкой вторых ступеней изотерм в линейных координатах уравнения Ленгмюра, приведены в таблице 1.

В результате адсорбции ферментов в несколько раз увеличивается константа Михаэлиса (см. табл. 2), характеризующая сродство фермента и субстрата.

Таблица 2. Параметры уравнения Михаэлиса-Ментен для ферментов в растворе и на поверхности силикалита-1

Фермент	K_M , мМ		V_{max} , мкмоль/мин·мг		$V_{max, адс} / V_{max, р-р}$, %
	р-р	адсорб.	р-р	адсорб.	
Щелочная фосфатаза из слизистой кишечника теленка	0.31	2.13	132	14.7	11
Пероксидаза хрена	0.11	0.35	123	18.8	15
β -галактозидаза из печени быка	0.8	1.5	2.5	0.6	24
β -галактозидаза грибов <i>Asp.oryzae</i>	1.5	2.8	24	7.0	29

Установлено, что адсорбционные слои ферментов сохраняют 10 – 30 % активности нативных ферментов при иммобилизации на поверхности силикалита-1 (табл. 2). Низкое значение предельной величины адсорбции и активности пероксидазы хрена связывают с образованием линейных неактивных ассоциатов молекул фермента на поверхности носителя. Тем не менее, в случае пероксидазы и β -галактозидазы из грибов *Asp.oryzae* активность полученных биокаталитических систем сопоставима с данными на других кремнезёмных адсорбентах, описанных ранее в литературе.

Список литературы.

1. Zhang H., Jiang Z., Xia Q., Zhou D. //Biochem. Eng. J. 2021. V. 172. 108033.
2. Kirdeciler S.K., Ozen C., Akata B. //Microporous Mesoporous Mater. 2014. V. 191. P. 59

Стендовые доклады

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЛОКАЛИЗАЦИИ БРЁНСТОДОВСКИХ КИСЛОТНЫХ
ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТОВ MEL И MFI НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТИЛЕНОВ**

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

E-mail: vorob_lera@mail.ru

Важным процессом нефтепереработки является олигомеризация лёгких алкенов в углеводороды C_6 - C_{12} , которые используются как высокооктановые компоненты бензинов. В настоящее время для олигомеризации лёгких алкенов широко используют цеолиты за счёт ряда их преимуществ: экологичность, лёгкая регенерация, выраженная кислотность и развитая внешняя поверхность. В качестве катализатора олигомеризации в настоящее время широко применяется цеолит структурного типа MFI. Благодаря относительно небольшим размерам пор (5.3×5.6 Å у прямых каналов и 5.5×5.1 Å у синусоидальных) [1], в них не образуются объёмные молекулы – прекурсоры кокса. Это обеспечивает повышенную устойчивость данной структуры к коксообразованию, хотя кислотные центры на внешней поверхности кристаллов по-прежнему могут формировать полиароматический кокс и способствовать дезактивации катализатора.

Цеолит структурного типа MEL также относится к семейству пентасилов. Различие данных структур состоит в том, что пористая система цеолита MEL образована пересекающимися прямыми каналами, рис. 1.

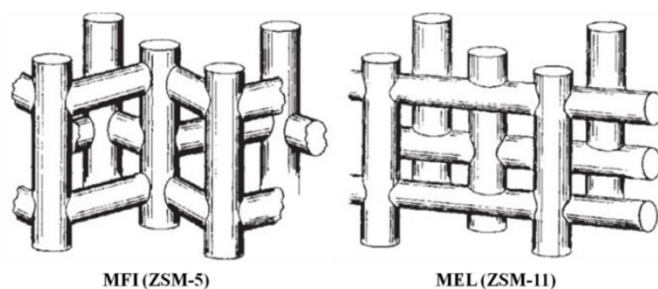


Рис. 1. Сравнение системы каналов цеолитов структурного типа MFI и MEL.

Из литературных данных известно об эффективности использования цеолита MEL в реакции олигомеризации пропилена [2], однако не до конца ясно, как форма каналов или локализация кислотных центров (на внешней поверхности кристаллов и внутри каналов) сказывается на каталитическом поведении цеолитов MFI и MEL.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния морфологии и локализации брёнстодовских кислотных центров цеолитов MEL и MFI на их каталитические свойства в реакции олигомеризации бутиленов. Для этого были получены цеолиты MEL методом

СД-К01

гидротермальной кристаллизации из реакционных смесей различного состава в одну стадию при температуре 150-170°C и в две стадии: при температуре 90°C в течение 24 ч и при температуре 170°C в течение 24-48 ч. Физико-химические свойства полученных цеолитов MEL исследовали с использованием методов РФА, ИК-спектроскопии молекул зондов, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и ТПД аммиака.

Показано, что кристаллизация в две стадии позволяет получить фазово чистый цеолит MEL с иерархической структурой с размером кристаллов 1-2 мкм или в виде нанокристаллов размером 200-300 нм. Каталитические характеристики цеолитов MEL были сопоставлены с характеристиками коммерчески доступного цеолита структурного типа MFI в реакции олигомеризации.

Каталитические свойства цеолитов изучали в двух режимах: стандартном (для определения начальной конверсии бутиленов и селективности по основным продуктам реакции) и в режиме ускоренной дезактивации (для сравнения устойчивости катализаторов к дезактивации).

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

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

Показано, что увеличение размеров кристаллов цеолита MEL приводит к снижению каталитической активности в результате диффузионных ограничений, возникающих при транспорте реагентов и продуктов реакции в объеме крупного цеолитного кристалла. Нанокристаллический цеолит MEL проявляет бóльшую устойчивость к коксообразованию и стабильность работы по сравнению с цеолитом MFI с такими же по размеру кристаллами, что, вероятно, связано с низкой концентрацией брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности цеолита MEL (табл. 1). Для цеолитов структурных типов MEL и MFI, обладающих близкими физико-химическими свойствами, не выявлено существенных различий в распределении продуктов реакции олигомеризации бутиленов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90108.

Список литературы.

1. O'Connor C.T. Handbook of heterogeneous Catalysis. //G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.). 2008. V. 1. P. 2854.
2. Schwarz S., Kojima M., O'Connor C. T. E //Applied catalysis. 1991. V. 73. I. 2. P. 313.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ НА СТЕПЕНЬ ИОННОГО ОБМЕНА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CsNaFAU(Y)

Назарова*¹ В.И., Шапошник¹ П.А., Пономарева^{1,2} О.А., Засухин¹ Д.С.,
Добрякова¹ И.В., Попов¹ А.Г., Иванова^{1,2} И.И.

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: nazarovavictoria194@gmail.com

Физико-химические и каталитические свойства цеолитов определяются их химическим составом, пористой структурой, а также размером и формой кристаллов. Уменьшение размера кристаллов приводит к увеличению активности за счет увеличения доступности активных центров, уменьшения диффузионного пути молекул реагентов и продуктов реакции, а также способствует снижению дезактивации. Целью данной работы было исследование влияния размера кристаллов на степень ионного обмена катионов натрия на катионы цезия в FAU(Y) с размерами кристаллов 350, 450, 850 и 2000 нм.

Цеолит с размером кристаллов 850 (Si/Al 2.7) нм был предоставлен ЗАО «Нижегородские сорбенты». Образцы с размерами кристаллов 350 (Si/Al 1.7), 450 (Si/Al 1.8), 2000 (Si/Al 2.5) нм получали методом гидротермальной кристаллизации. Модифицирование цезием проводили одно-, 2-х и 3-х кратным твердофазным ионным обменом с CsCl в автоклаве при 200°C в течение 24 ч. Полученные образцы модифицировали пропиткой по влагоемкости 50%-ным раствором CsOH из расчета нанесения 7 мас.% Cs₂O. Все полученные образцы прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Физико-химические свойства полученных образцов исследовали методами СЭМ, рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ТПД аммиака, ИКС адсорбированного хлороформа, ВМУ ЯМР ²⁷Al. Каталитические свойства полученных образцов изучали в реакции алкилирования анилина метанолом, являющейся индикатором на основные и кислотные центры, поскольку на основных центрах преимущественно протекает алкилирование по атому азота, а на кислотных - по атому углерода бензольного кольца. Реакцию проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении, температуре 400°C, массовой скорости подачи сырья 1.8 ч⁻¹, мольном отношении анилин : метанол : N₂ = 1:5:3.

Согласно данным физико-химических исследований с увеличением степени ионного обмена не наблюдали изменения размера и морфологии кристаллов, при этом степень кристалличности образцов, площадь поверхности и объем пор снижались. Увеличение

степени обмена и уменьшение размера кристаллов способствовало аморфизации образцов. Причинами могут быть как деформация, которая возникает при введении крупных катионов цезия, так и разрушение части связей Si-O-Al кристаллической решетки цеолита, однако полного выхода алюминия из структуры и образования Al_2O_3 в изученных образцах по данным ВМУ ЯМР ^{27}Al не происходило.

Было установлено, что степень ионного обмена возрастает с увеличением кратности ионного обмена, уменьшением размера кристаллов образцов и увеличением отношения кремния к алюминию. После первого твердофазного ионного обмена степень обмена Na^+ на Cs^+ составила 66 - 77 %, после третьего – 80-88%.

Независимо от размера кристаллов по данным ТПД NH_3 твердофазный ионный обмен катионов натрия на катионы цезия приводит к уменьшению количества кислотных центров в образцах. По данным ИК спектроскопии адсорбированного CHCl_3 образцы с меньшим размером кристаллов при одинаковой степени ионного обмена обладают более сильными основными центрами.

Исследование каталитических свойств ионообменных образцов показало, что для CsNaY , различающихся размером кристаллов, полученных одно- и двукратным ионным обменом, начальная активность снижается, а стабильность работы увеличивается с уменьшением размера кристаллов. После третьего ионного обмена объем пор в кристаллах сильно снижается, поры становятся малодоступны для реагентов, основная часть превращений происходит на внешней поверхности, поэтому конверсия уменьшается обратно пропорционально размеру кристаллов.

Селективность по N-алкилированным продуктам увеличивается, а по C-алкилированным продуктам снижается с увеличением времени реакции, кратности ионного обмена и уменьшением размера кристаллов и отношения Si/Al. Образцы с размером кристаллов 350 и 450 нм показывают наиболее высокую селективность по N- алкилированным продуктам, образование которых идет на основных центрах, что коррелирует с данными ИК спектроскопии адсорбированного CHCl_3 , согласно которым они обладают более сильными основными центрами, чем CsNaY с размером кристаллов 2000 и 850 нм.

Наиболее активным и селективным в алкилировании анилина метанолом оказался CsNaY с размером кристаллов 450 нм, степенью обмена катионов натрия на катионы цезия 64%, модифицированный CsOH , на котором конверсия анилина составила 95%, селективность по продуктам N-алкилирования 99.8 мольн.%.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В.Ломоносова «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».

ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ПРОПИЛЕНА НА ЦЕЗИЕВЫХ СОЛЯХ КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Пономарева*^{1,2} О.А., Матвеева¹ О.Д., Никифоров¹ А.И., Добрякова¹ И.В.,

Касьянов¹ И.А., Шкуропатов¹ А.В., Иванова^{1,2} И.И.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

*E-mail: oaponomareva@phys.chem.msu.ru

Бутадиен-1,3 широко применяется как мономер для получения шин, синтетических каучуков и пластиков. В основном бутадиен получают термическим пиролизом углеводородов в качестве побочного продукта при производстве этилена. Данный способ энергозатратный и дорогостоящий, поэтому востребованным является поиск новых экономически выгодных способов синтеза бутадиена из сырья, альтернативного нефтяному и разработка катализаторов для этих процессов. Перспективным способом получения бутадиена может быть его синтез из формальдегида и пропилена по реакции Принса на гетерополикислотах [1]. Частично замещенные цезиевые соли гетерополикислот обладают высокоразвитой поверхностью и высокой кислотностью [2], в связи с чем могут представлять интерес в качестве катализаторов синтеза бутадиена.

Целью данной работы стало изучение физико-химических свойств нанесенных на SiO_2 цезиевых солей кремневольфрамовой гетерополикислоты, а также их каталитических свойств в одностадийном газофазном синтезе бутадиена из формальдегида и пропилена.

Катализаторы получали нанесением солей $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs_x ГПК) и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (ГПК) на SiO_2 с размером гранул 1-2 мм пропиткой по влагоемкости из расчета содержания соли или ГПК 60 мас.%. Cs_x ГПК синтезировали соосаждением гидроксида цезия и раствора ГПК из расчета получения одно-, дву- и тризамещенной солей. Образцы прокаливали в течение 4 ч при 300°C . Физико-химические свойства полученных образцов исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, РФА, СЭМ, рамановской спектроскопии, ТПД NH_3 . Реакцию конденсации формальдегида и пропилена изучали в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 0.1 МПа, температуре реакции 275°C , скорости подачи формалина 1.8 г/ч, пропилена 16 мл/мин, азота – 20 мл/мин, массе катализатора 1.0 г. Коксовые отложения изучали методом ТГА-ДТА.

По данным химического анализа количество атомов цезия в Cs_x ГПК совпадает с расчетным. Увеличение количества атомов цезия в составе ГПК приводит к росту площади

поверхности полученных солей и нанесенных катализаторов более чем в 20 и 1.8 раза соответственно. Дифрактограммы образцов ГПК, $\text{Cs}_x\text{ГПК}$, $\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_x\text{ГПК}/\text{SiO}_2$, где $x = 0-3$, содержат рефлексы, соответствующие фазам ГПК и $\text{Cs}_x\text{ГПК}$. По данным рамановской спектроскопии при введении цезия не происходит разрушение кеггинской структуры кремневольфрамовой гетерополиоксидной кислоты, прокаливание $\text{Cs}_x\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ при температуре 300°C не приводит к их разрушению и образованию оксида вольфрама. С увеличением количества атомов цезия в $\text{Cs}_x\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ ($x=0-3$) уменьшается количество кислотных центров.

Изучение каталитических свойств цезиевых солей кремневольфрамовой кислоты, нанесенных на SiO_2 , показало, что увеличение количества атомов цезия в $\text{Cs}_x\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ ($x=0-3$) приводит к снижению конверсии C_4H_6 , что коррелирует с уменьшением количества сильных кислотных центров. $\text{Cs}_3\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ практически не активен в образовании бутадиена. С другой стороны, введение цезия способствовало снижению количества продуктов уплотнения, накапливаемых на катализаторе и увеличению стабильной работы катализаторов во времени.

По данным ТГА-ДТА с увеличением содержания атомов цезия в $\text{Cs}_x\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ ($x = 0-3$) количество кокса на образцах снижалось и составило 30.5, 24.0, 7.0 и 2.5 мас.% соответственно. При этом природа коксовых отложений не зависела от состава катализатора, на кривых теплового потока наблюдали низкотемпературный пик в области $310-320^\circ\text{C}$ и высокотемпературный, соответствующий более конденсированному коксу, в области $450-470^\circ\text{C}$. Катализатор $\text{Cs}_3\text{ГПК}/\text{SiO}_2$ содержал незначительное количество продуктов уплотнения, на кривой теплового потока для него наблюдали широкий пик в области температур $250-550^\circ\text{C}$.

Селективность по бутадиену на наиболее активном Cs-содержащем катализаторе $\text{CsГПК}/\text{SiO}_2$ составила 51 %.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-03-00587-а).

Список литературы.

1. Kots P.A., Artsiusheuski M. A., Grigoriev Y.V., Ivanova I.I. // ACS Catalysis. 2020. V. 10. P. 15149.
2. Okuhara T. // Catal. Today. 2002. V. 73. P. 167.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ГЕКСЕНА-1 НА ЦЕОЛИТАХ СО СТРУКТУРОЙ TON И MFI

Дрожжин В.Р., Попов* А.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

E-mail: andreygpopov@yahoo.com

Пропилен находит широкое применение в нефтехимической промышленности, что способствует постоянному росту потребности в этом важном соединении примерно на 4,5% в год. Основными коммерческими способами получения пропилена являются паровой крекинг и крекинг вакуумного газойля, но данные способы покрывают только 90% спроса на пропилен, поэтому возникает интерес к альтернативным возможностям его получения [1]. Одним из перспективных направлений является крекинг компонента легкой нефти — олефинов с длиной углеродной цепи от пяти до семи. Крекинг проводят на молекулярно-ситовых катализаторах, содержащих бренстедовские кислотные центры (БКЦ). Однако закономерности протекания крекинга легких олефинов в цеолитах с различной мерностью системы каналов изучены недостаточно. Поэтому в представленной работе было проведено сравнение широко применяемого в промышленности цеолита MFI, обладающего трёхмерной системой пор, и цеолита TON с одномерной системой каналов (рис.1). В качестве модельного компонента лёгкой нефти был выбран гексен-1.

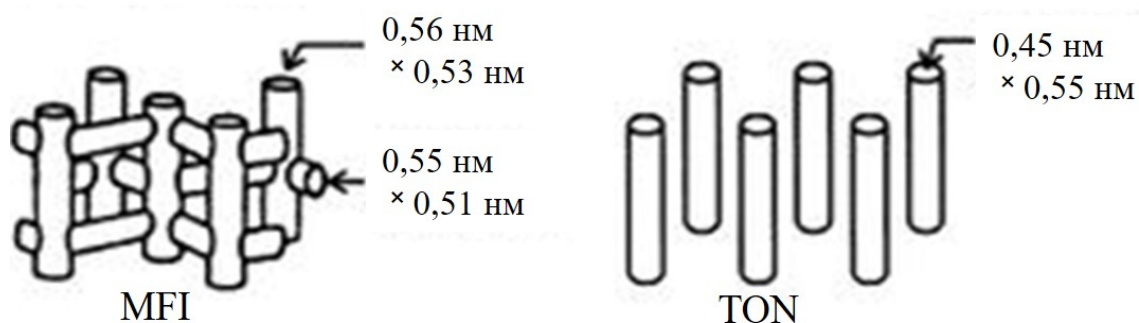


Рис. 1. Структура и размер пор цеолитов MFI и TON.

Образцы цеолитов MFI и TON были охарактеризованы комплексом физико-химических методов и испытаны в реакции крекинга гексена-1 при температуре 500°C, разбавлении гексен-1:азот равному 1:4 и массовой скорости подачи сырья 40-2500 ч⁻¹.

Сравнительные каталитические эксперименты, проведённые в одинаковых условиях, показали, что селективность по целевому продукту — пропилену — составляет на TON 74 мас.%, а на MFI — только 40 мас.%. Для выяснения причин такой разницы в селективности для обоих цеолитов были проведены серии кинетических экспериментов с варьированием

времени контакта. Показано, что основным вторичным процессом для катализатора TON является димеризация первичных продуктов, этилена и пропилена, а для катализатора MFI – олигомеризация всех первичных продуктов (этилена, пропилена, бутиленов) и их последующая ароматизация.

При исследовании стабильности работы катализаторов установлено, что цеолит TON обладает меньшей устойчивостью к дезактивации по сравнению с MFI. По данным ТГ-ДТА, ИК-спектроскопии свежих и закоксированных образцов показано, что уменьшение конверсии цеолита TON связано с блокировкой его одномерных пор, в результате чего БКЦ в каналах становятся недоступны для реагентов. Показано, что наибольший вклад в реакцию на TON вносят ~ 40% кислотных центров, расположенных в устьях пор.

Для снижения вклада вторичных процессов в реакцию крекинга и тем самым повышения эффективности катализатора были использованы постсинтетические обработки цеолита TON: кислотная, щелочная и комбинированная. Показано, что ни кислотная, ни щелочная обработка по отдельности не увеличивает эффективность катализатора, хотя и влияет на конверсию гексена-1. В то же время комбинированная обработка за счёт создания дополнительных мезопор увеличила выход целевого продукта пропилена на 6% по сравнению с исходным цеолитом TON.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

Список литературы.

1. Blay V., Epelde E., Miravalles R., Perea L.A. // Catal. Rev. 2018. V. 60. I. 2. P. 278.

Промышленная секция

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА КОБ-1

Никулин¹ М.В., Овчинников¹ К.А., Кузнецов^{1*} С.Е., Федосов² Д.А., Попов² А.Г.,
Клейменов³ А.В.

¹ ООО «Газпромнефть – Промышленные инновации», Санкт-Петербург

² ООО «УНИСИТ», Москва

³ ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург

*E-mail: Kuznetsov.SE@gazprom-neft.ru

В 2017 году на блоке олигомеризации установки МТБЭ АО «Газпромнефть – Московский НПЗ» был введен в промышленную эксплуатацию катализатор КОБ-1, разработанный в рамках НИОКР с ООО «Унисит».

Разработанный катализатор показал результаты работы, превышающие показатели ранее использованных катализаторов олигомеризации типа БАК-70, как по длительности межрегенерационного периода, так и по выходу олигомеризата и его качеству.

Однако, кроме выявленных положительных результатов замены катализатора на блоке олигомеризации, были зафиксированы и отрицательные моменты в его эксплуатации, а именно:

- избыточная активность на начальном этапе эксплуатации, как при пуске реактора на свежем катализаторе, так и после его регенерации;
- сложность управления процессом из-за резкого роста температурного перепада по реактору при увеличении температуры сырья на входе в реактор.

Для устранения указанных негативных моментов при эксплуатации катализатора КОБ-1 были проведены работы по его совершенствованию.

Основной причиной повышенной активности катализатора в начальный период эксплуатации является высокая концентрация бренstedовских кислотных центров в цеолитной структуре. Путём подбора оптимального соотношения Si/Al в цеолите планировалось привести эту концентрацию к оптимальному значению.

В процессе работы была приготовлена серия образцов цеолита структуры MFI (ZSM-5) в диапазоне соотношения Si/Al от 45 до 1070. Образцы были изучены с помощью комплекса физико-химических методов и исследованы на стабильность работы методом ускоренной дезактивации [1]. На основании полученных данных был определен оптимальный состав цеолита с точки зрения активности, селективности и устойчивости к дезактивации в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции, а также определены требования к коммерческим цеолитам для использования их в производстве КОБ-1.

ПС-1.1

На основании выработанных требований были выбраны коммерческие образцы цеолитов, на базе которых путем формования со связующим были приготовлены образцы катализатора КОБ-1.

Выбранные образцы катализатора были исследованы методом ускоренной дезактивации и на основании полученных результатов были отобраны 3 образца, показавшие наилучшие результаты. Данные образцы были направлены на ресурсные испытания в сравнении с промышленным образцом катализатора КОБ-1.

Результаты ресурсных испытаний подтвердили правильность выбранной стратегии по оптимизации состава катализатора КОБ-1. Результаты показывают, что использование коммерчески доступных цеолитов позволяет:

- устранить проблему избыточной активности в начальный период эксплуатации;
- увеличить продолжительность межрегенерационного пробега более чем на 15%;
- уменьшить содержание кокса на катализаторе после пробега более чем на 25%;
- снизить себестоимость катализатора за счет замены цеолита более чем на 25%.

Таким образом, оптимизация состава катализатора путем изменения соотношения Si/Al в цеолите привело к снижению в катализаторе концентрации кислотных центров и позволило улучшить как технологические, так и экономические характеристики катализатора олигомеризации КОБ-1.

Список литературы.

1. *Popov A.G., Efimov A.V., Kleimenov A.V., Kuznetsov S.E., Ivanova I.I.* // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. № 8. P. 903.

ISBN 978-5-9903891-5-1



9 785990 389151