

На правах рукописи



ТРАВКИНА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ А, Х, Y, МОРДЕНИТ И ZSM-5
ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Уфа – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)).

Научный консультант: **Кутепов Борис Иванович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Ведягин Алексей Анатольевич**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Голубева Ольга Юрьевна, доктор химических наук, заведующая лабораторией химии силикатных сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

Егорова Светлана Робертовна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов Химического института им. А. М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск)**

Защита диссертации состоится 27 марта 2024 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2023/11/2023_4_TavkinaOS_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 202__ года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Шарипов Г. Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время синтетические цеолитсодержащие материалы широко используются в переработке углеводородного сырья. Однако из всех синтезированных различных цеолитов (более 200) промышленное применение, по тем или иным причинам, нашли только некоторые из них.

Гранулированные адсорбенты на основе цеолитов А и X в различных катионообменных формах используют для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 различных по составу газовых и жидких сред, например, природного газа и низкомолекулярных олефинов, а также для адсорбционного разделения смесей углеводородов.

Цеолиты Y, морденит и ZSM-5 наиболее часто используют в промышленных катализаторах. Они входят в состав современных катализаторов крекинга, гидрокрекинга, изомеризации ксилолов, гидроизомеризации *n*-парафинов, диспропорционирования и деалкилирования толуола, алкилирования бензола олефинами, а также ряда других процессов нефтепереработки и нефтехимии. Применение указанных выше цеолитов в кислотных и бифункциональных катализаторах обусловлено наличием в них после декатионирования сильных Бренстедовских кислотных центров и развитой пористой структуры, их термостойкостью и способностью сохранять кристаллическую структуру при модифицировании, а также относительной простотой и доступностью самих синтезов.

К сожалению, микропористая структура традиционных цеолитов не всегда является их достоинством. Она не позволяет эффективно осуществлять каталитические превращения молекул соединений, размеры которых превышают диффузионный радиус входных окон цеолита. Кроме того, микропористая структура в ряде каталитических процессов приводит к увеличению времени пребывания реагирующих молекул внутри каналов кристаллов цеолита и ускоренной дезактивации катализатора в результате его закоксовывания. Эту проблему решают за счет разработки способов синтеза наноразмерных кристаллов и кристаллов с иерархической пористой структурой.

Большинство традиционных способов приготовления цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов включают стадии: синтез высокодисперсного цеолита того или иного структурного типа; получение его различных катион-декатионированных форм; грануляция со связующим материалом; термообработка. В качестве связующего материала при приготовлении адсорбентов используют глины, при приготовлении катализаторов – в основном гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который на стадии термообработки переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание связующего материала составляет не менее 20 %мас. Полученные гранулы катализатора представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита и частиц связующего материала.

На момент начала наших исследований уже были разработаны способы синтеза с использованием каолинов (природных алюмосиликатов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$) цеолитов А, X, Y, MOR и ZSM-5, гранулы которых представляют собой

единые сростки кристаллов. Синтезированные кристаллические алюмосиликаты авторы называли гранулированными цеолитами без связующих веществ¹. Их синтез был направлен на получение цеолитных материалов, характеризующихся равновесной адсорбционной ёмкостью, сопоставимой с ёмкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов. К сожалению, пористая структура таких материалов в основном сформирована из микропор, поэтому в проточных системах при малых временах контакта они оказались менее эффективны, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом.

В связи с изложенным выше актуальна разработка перспективных для практической реализации способов приготовления гранулированных цеолитов А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (далее – цеолиты A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $ZSM-5_{\text{mmmm}}$) и создание на их основе высокоэффективных адсорбентов, а также катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья.

На различных этапах работа выполнялась в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (проекты 0120116807 «Катализаторы и сорбенты на основе металлсиликатов», 2013-2015; АААА-А17-117012610058-4 «Синтез, свойства и применение в катализе и адсорбции иерархических цеолитов различного структурного типа», 2016-2018; АААА-А19-119022290006-2 «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов», 2019-2021), а также в рамках грантов РФФИ (проекты 14-03-97021 «Новый подход в синтезах катализаторов для нефтехимических процессов на основе цеолитов с иерархической пористой структурой», 2014-2015) и РФФИ (проект 16-43-02010 «Разработка новых гетерогенно-каталитических способов синтеза важнейших N-гетероциклических соединений», 2016-2018).

Степень разработанности темы. Синтезу высокодисперсных цеолитов посвящено большое количество работ, однако вопросы, касающиеся исследования механизма кристаллизации природного алюмосиликата (метакаолина) в высокодисперсные цеолиты различных структурных типов, изучены недостаточно. В последние годы стало актуальным научное направление, целью которого является разработка способов формирования в микропористой структуре цеолитов мезопор. Этому посвящены работы П.А. Уэбли, Лей Ван, М. Чой, Т. Тацуми, Дж.Х. Якобсена, Э. Густавссона, Т. Миллера и др. В то же время, процесс формирования иерархической пористой структуры в цеолитах без применения темплатов и различных постсинтетических обработок также исследован далеко не в полном объеме. Адсорбенты и катализаторы на основе цеолитов с иерархической пористой структурой (микро/мезо/макро) на момент начала наших исследований были неизвестны.

¹ Мирский, Я.В., Дорогочинский, А.З. // ДАН СССР. 1966. Т. 170. № 3. С. 644-647.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пункту 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и пункту 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Цель работы. Разработка перспективных для промышленной реализации способов приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$, создание на их основе высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки природного газа от H_2S , RSH и CO_2 , а также катализаторов для ряда процессов переработки углеводородного сырья.

Задачи исследования. Для достижения сформулированной цели решались следующие наиболее важные задачи:

- разработка способов приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$;
- выяснение влияния катионного обмена на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$;
- установление влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$;
- изучение адсорбционных свойств цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в различных катионообменных формах в осушке и очистке природного газа от H_2S , RSH и CO_2 ;
- исследование каталитических свойств катион-декатионированных и деалюминированных цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ в реакциях трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, синтеза пиридинов и хинолинов, гидроизомеризации смеси бензол/гептан.

Научная новизна. Предложен новый, перспективный для практической реализации подход к синтезу гранулированных цеолитов NaA_{mmm} , NaX_{mmm} , NaY_{mmm} , $NaMOR_{\text{mmm}}$ и $NaZSM-5_{\text{mmm}}$ с иерархической пористой структурой. Он основан на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природных (метакаолин - $Al_2Si_2O_7$) или синтетических ($SiO_2/Al_2O_3 = 12,0$) аморфных алюмосиликатов. Образующиеся в результате гранулы представляют единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов, формирование которых обусловлено высоким локальным пересыщением по зародышам на поверхности кристаллов затравки. Благодаря неполному срастанию кристаллов различных размеров, между ними формируются мезо- и макропоры в гранулах.

Впервые установлено, что процесс кристаллизации упомянутых выше гранул в единые сростки кристаллов цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ осуществляется через следующие стадии: частичное растворение аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращение образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизация силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

В результате систематического изучения процесса обмена в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в растворах их хлоридов показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. При приготовлении HNa -форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH_4Na -форм наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm} .

Установлено, что при осушке и очистке CH_4 максимальные значения адсорбционной активности: по парам H_2O , равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmm} в Ca - и Mg -формах и у цеолита X_{mmm} в Li - и La -формах; по H_2S , равные 18-20,5 мг/г - у цеолита X_{mmm} в Li -, Na - и K -формах; по CO_2 , равные 104-118 мг/г - у цеолита A_{mmm} в Ca -форме.

Найдена зависимость степени декатионирования цеолитов NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550 °С, и на ее основе определены условия приготовления упомянутых выше цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» (температура десорбции предварительно адсорбированного аммиака в интервале от 350 до 550 °С) кислотных центров.

При изучении основных закономерностей удаления алюминия из каркасов цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, термопаровой обработке (ТПО) перегретым водяным паром при 500-540 °С и комбинированной обработке (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты) установлено, что кислотная обработка образцов, не подвергнутых термопаровой обработке, приводит к их dealюминированию и частичной аморфизации кристаллической решетки, особенно цеолита Y_{mmm} . Определены условия комбинированной обработки цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$, которые позволяют за счет dealюминирования кристаллического каркаса увеличить модуль (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) при неизменной степени кристалличности. При этом концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает. Интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолитах HY_{mmm} с 0,15 до 0,20 $\text{см}^3/\text{г}$, HMOR_{mmm} с 0,18 до 0,23 $\text{см}^3/\text{г}$ и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ с 0,20 до 0,23 $\text{см}^3/\text{г}$ за счет уменьшения объема микропор.

Разработаны новые высокоэффективные адсорбенты для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также катализаторы для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, получения пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином на основе цеолитов A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется тем, что разработан новый подход к синтезу гранулированных цеолитных материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, представляющих собой единые сростки, в том числе наноразмерных, кристаллов цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5. Он предполагает кристаллизацию при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных при 550-600 °С гранул, содержащих один из цеолитов (А, Х, Y, морденит или ZSM-5), а также метакаолин или синтетический аморфный алюмосиликат. В результате кристаллизации образуются гранулы, представляющие единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5.

Получены новые данные о механизме кристаллизации гранулированных цеолитов A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$. Установлено, что процесс осуществляется через следующие стадии: частичное растворение аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращение образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизация силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

Показано, что дальнейший катионный обмен в цеолитах $\text{Na}A_{\text{mmmm}}$ и $\text{Na}X_{\text{mmmm}}$ на другие катионы позволяет регулировать их свойства в адсорбции паров воды, бензола и гептана, а также молекул H_2S и CO_2 .

Обнаружено, что при декатионировании и деалюминировании цеолитов Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$ формируются системы, в которых концентрация и доступность каталитически активных центров выше, чем в гранулированных со связующим материалом цеолитсодержащих каталитических системах, из-за большей концентрации цеолита, наличия нанодисперсных кристаллов и иерархической пористой структуры.

Практическая значимость работы определяется тем, что разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления цеолитов A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$.

На основе цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} разработаны адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного газа, часть из которых уже внедрены в промышленную практику. Новые сорбенты более эффективны, чем аналоги, гранулированные со связующими веществами.

Синтезированный в данной работе цеолит Y_{mmm} в H-форме является перспективной каталитической системой для следующих химических превращений: трансалкилирование диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризация легких, высших и циклических олефинов; получение пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, а также 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком.

Предложена каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MOR_{mmm} , промотированный 0.3 %мас. Pt, которая позволяет при практически полной конверсии бензола и *n*-гептана достигать наибольшей селективности образования метилциклопентана и изогептанов.

Синтезированный в данной работе цеолит $ZSM-5_{mmm}$ в H-форме является перспективным кислотным носителем при приготовлении каталитических систем для синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином.

Методология и методы исследования. Научная методология исследований, выполняемых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу литературы в области приготовления, исследовании и применении материалов на основе порошкообразных и гранулированных цеолитов A, X, Y, MOR и ZSM-5, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов, применении современных физико-химических методов исследования образцов, сопоставлении экспериментальных результатов с данными других исследователей, изучении основных стадий синтеза адсорбентов и катализаторов на промышленном оборудовании ООО «ИСХЗК» (г. Ишимбай).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка способов приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$;
2. Установление основных стадий кристаллизации цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ с использованием аморфных алюмосиликатов природного и синтетического происхождения;
3. Определение влияния катионного обмена на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$;
4. Определение влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$;
5. Выявление адсорбционных свойств цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в осушке и очистке природного газа от H_2S , RSH и CO_2 ;
6. Определение каталитических свойств катион-декатионированных и деалюминированных цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ в трансалкилировании диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, получении пиридинов мультикомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, а также 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с

аммиаком, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, синтезе хинолинов взаимодействием анилина с глицерином.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность научных положений и полученных результатов основывается на большом объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологичных приборах с новейшим программным обеспечением. Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области синтеза цеолитсодержащих материалов и литературными данными. Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах, а также обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научно-практических конференциях: Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (г. Пермь, 2006 г.), XI Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (г. Москва – Клязьма, 2007 г.), Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (г. Москва, 2007 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007 г.), V Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Москва, 2008 г.), III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Звенигород, 2009 г.), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2015» (г. Уфа, 2015 г.), VII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Звенигород, 2015 г.), V Международной конференции-школе по химической технологии «Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии» (г. Волгоград, 2016 г.), VIII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018 г.), «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (г. Новосибирск, 2018 г.), «Нефть и газ-2020» (г. Москва, 2020 г.), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020 г.), «Актуальные проблемы науки и техники-2020» (г. Уфа, 2020 г.), «Роскатализ» (г. Казань, 2021 г.), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Грозный, 2021 г.), «Нефть и газ-2021» (г. Москва, 2021 г.).

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выборе объектов и методов исследования, разработке методов синтеза, исследовании свойств синтезированных материалов, а также обсуждении, обобщении и оформлении полученных результатов исследований. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы **105** работ, из которых **31** статья в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, **2** главы в книгах, тезисы **55** докладов

международных и российских научно-практических конференций, а также 17 патентов РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 332 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы и список литературы (308 наименований). Текст содержит 93 рисунка, 115 таблиц и 16 схем.

Автор выражает благодарность доктору химических наук, профессору Павлову М.Л. за большую помощь на этапе разработки способов синтеза цеолитных материалов, научному консультанту, доктору химических наук, профессору Кутепову Б.И., всем сотрудникам лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН за помощь на всех этапах выполнения работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором обобщены сведения о закономерностях синтеза, физико-химических, адсорбционных и каталитических свойствах гранулированных цеолитов различных структурных типов высокой степени кристалличности. На основе проведенного анализа имеющихся литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики синтеза, постсинтетических обработок, исследования физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств порошкообразных цеолитов NaA, NaX, NaY, NaMOR и NaZSM-5, а также гранулированных цеолитов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm}.

При изучении процесса кристаллизации метакаолинов в порошкообразные цеолиты А, Х, Y, морденит и ZSM-5 использовали те же интервалы составов реакционных смесей (РС) и температур, что и при их кристаллизации с использованием в качестве основных источников кристаллообразующих элементов из растворов. Химический состав метакаолинов отличается от состава цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5 отсутствием натрия, а от состава цеолитов Х, Y, MOR и ZSM-5 ещё и недостатком кремния. Поэтому в данной работе для обеспечения требуемого состава реакционной смеси недостающую часть натрия и кремния вводили вместе с кристаллизационным раствором силиката натрия нужной концентрации. Было изучено влияние состава РС, температуры и продолжительности стадии низкотемпературной выдержки метакаолинов, а также стадии последующей кристаллизации на физико-химические характеристики образующихся продуктов.

Для приготовления HNa-форм цеолитов использовали ионообменные обработки в водном растворе хлорида аммония с последующей термической обработкой сначала при 110-120 °С не менее 12 часов в атмосфере сухого воздуха, затем при 540 °С в течение 4 часов в той же атмосфере. Степень декатионирования регулировали количеством обменов (от 1 до 4) для цеолита Y с промежуточными

термообработками, для морденита и ZSM-5 - без них. К, Li, NH₄, Ca, Mg и La-формы цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} синтезировали из их Na-форм ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. На основании предварительных экспериментов были выбраны следующие условия: при 70-90 °С, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток обменного катиона по отношению к натрию) в изотермическом реакторе периодического действия в течение 2 часов при циркуляции раствора через слой гранул. Значения степеней обмена Na⁺ на K⁺($\alpha_{(Na \rightarrow K)}$), Li⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$), NH₄⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow NH_4)}$), Ca²⁺($\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$), Mg²⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$) и La³⁺($\alpha_{(Na \rightarrow La)}$) регулировали количеством обменов (от 1 до 4) без промежуточных термообработок.

Для модифицирования физико-химических свойств цеолитов A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm} использовали постсинтетические термохимические обработки в среде водяного пара и водных растворах кислот. Обработке подвергали HNa-формы цеолитов.

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000P (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Фазовый состав и степень кристалличности цеолитов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометров Bruker D8 Advance и Shimadzu XRD 7000 в CuK α излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2 θ от 5 до 40° с шагом 1 град/мин. Рентгенограммы обрабатывали в программах TOPAS, Eva и Shimadzu PCXRD с привлечением базы данных PDF2 (2011 год). Расчет абсолютной степени кристалличности проводили в программах TOPAS и Shimadzu XRD Crystallinity с учетом гало в области от 15 до 30 °С, характерного для аморфной фазы.

Координационное окружение атомов алюминия в прокаленных образцах оценивали по спектрам ВМУ ЯМР ²⁷Al. Спектры получали на ЯМР-спектрометре Avance-400 “Bruker” с многоядерным датчиком SD4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом (~104 Гц) в роторах из диоксида циркония. Внешний стандарт - водный раствор AlCl₃ с концентрацией 1 моль/л.

Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей липкой ленты.

Характеристики пористой структуры синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e и на ртутном порозиметре Carlo Erba Porosimeter-2000. Расчеты удельной поверхности по БЭТ проводили при относительном парциальном давлении P/P₀ от 0.05 до 0.2. Объем микропор в присутствии мезопор оценивали

методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЖН (Barrett-Joyner-Halendy) по ветви десорбции.

Прочность гранул оценивали методом механической прочности на раздавливание по методике Bulk Crushing Strength (SHELL method SMS-1471).

Кислотные свойства катализаторов изучали с помощью термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Для определения равновесной адсорбционной емкости цеолитов по парам воды, бензола, гептана и CO_2 - $\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{A}_{\text{C}_6\text{H}_6}$, $\text{A}_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$ и A_{CO_2} (мг/г) использовали эксикаторный метод, а для определения адсорбционных активностей в осушке CH_4 - $\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ и его очистки от примесей H_2S - $\text{D}_{\text{H}_2\text{S}}$ и CO_2 - D_{CO_2} (мг/г) использовали динамический режим в проточном лабораторном адсорбере.

Каталитические исследования трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, синтеза пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком, хинолинов по Скраупу реакцией анилина с 20%-ным водным раствором глицерина, гидроизомеризации модельной смеси, содержащей 20 %мас. бензола и 80 %мас. *n*-гептана осуществляли в проточных реакторах с неподвижным слоем катализатора. Каталитические превращения пентена, высших олефинов C_8 - C_{12} и циклоолефинов осуществляли в терморегулируемых непрерывно вращающихся автоклавах.

Для анализа состава и строения продуктов каталитических превращений использовали газожидкостную и высокоэффективную жидкостную хроматографию, масс-спектроскопию, ИК-спектроскопию, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопию.

В третьей главе приведены результаты исследований, направленных на разработку с использованием природных (каолины) и синтетических источников алюминия и кремния способов кристаллизации порошкообразных и гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$.

Определение условий кристаллизации метакаолина в порошкообразные цеолиты А, Х, Y и морденит и ZSM-5

Основным компонентом обогащенных каолинов является глинистый минерал со слоистой решеткой – каолинит. В интервале температур 500-800 °С из-за эндотермической дегидратации происходит образование разупорядоченной (рентгеноаморфной) фазы метакаолина (дисиликат алюминия), которая может кристаллизоваться. Установленные в работе конкретные значения параметров кристаллизации метакаолина, полученного термообработкой каолина Просяновского месторождения марки П-2, в цеолиты А, Х, Y, морденит и ZSM-5 и характеристики полученных образцов приведены в таблице 1.

На рисунке 1 представлены снимки СЭМ образцов цеолитов А, Х, Y, морденит и ZSM-5, полученных кристаллизацией метакаолина. Морфология кристаллов цеолита А имеет кубическую форму, кристаллы цеолитов Х и Y обнаруживаются в виде

сросшихся между собой тетраэдров, кристаллы морденита и ZSM-5 имеют форму пластинок и игл, соответственно. Размеры кристаллов варьируются от 1 до 5 мкм.

Таблица 1 – Условия кристаллизации метакаолина в растворах силиката натрия в порошкообразные цеолиты А, Х, Y, морденит и ZSM-5

Синтезируемый цеолит	Состав РС	Кристаллическая заправка, %мас.	τ^* , ч	Условия кристаллизации		Степень кристалличности, %	Ан ₂ О, мг/г
				Т, °С	τ , ч		
А	(2,0-2,4)Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(2,0-2,2) SiO ₂ ·(60-100) H ₂ O	0	1-4	60-80	16-20	98	240
Х	(2,3-2,6) Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(3,0-3,5) SiO ₂ ·(60-80) H ₂ O	3	8-10	95-96	24-28	98	290
Y	(2,0-2,2) Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(6,0-6,5) SiO ₂ ·(150-160) H ₂ O	5	8-10	96-98	48-52	98	300
Морденит	(2,0-2,2) Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(10-12) SiO ₂ ·(300-320) H ₂ O**	10	20-24	150-155	14-16	98	150
ZSM-5	(2,0-2,2)Na ₂ O·(2,1-2,3)R·Al ₂ O ₃ ·(60-70)SiO ₂ ·(440-450) H ₂ O***	10	20-24	170-175	94-96	98	120

* - продолжительность низкотемпературной (20-30 °С) выдержки

** - в РС добавляли «белую сажу»

*** - метакаолин подвергали деалюминированию в растворе лимонной кислоты

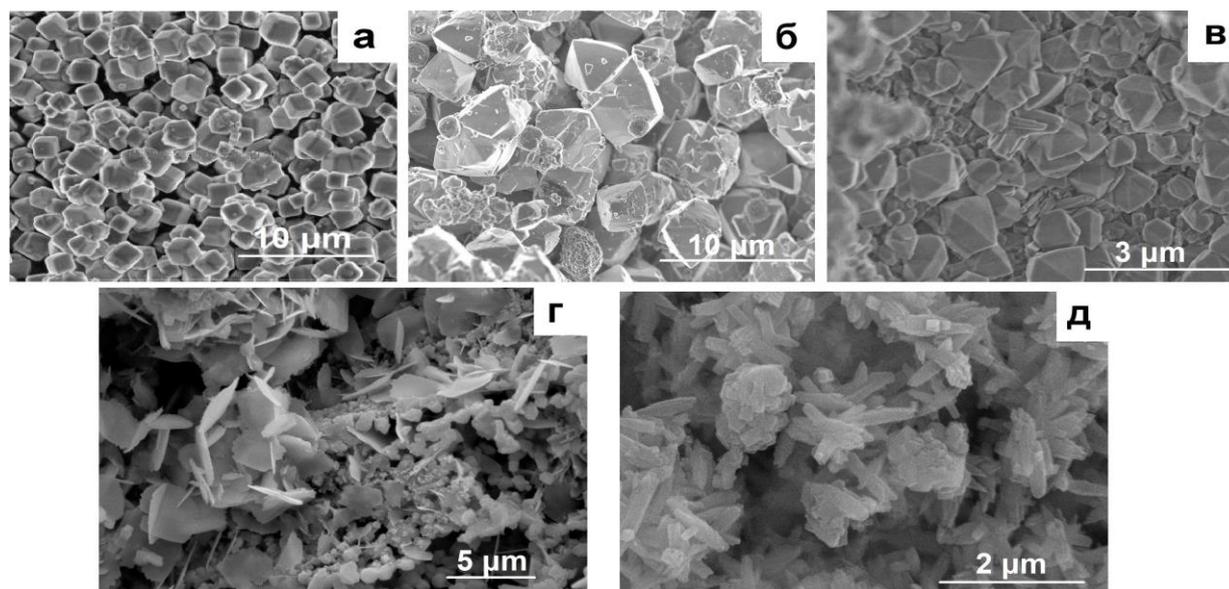


Рисунок 1 – Снимки СЭМ для цеолитов А (а), Х (б), Y (в), морденит (г) и ZSM-5 (д), полученных кристаллизацией метакаолина (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Разработка способов синтеза гранулированных цеолитов

A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm}

Выше показано, что с использованием каолинов или синтетического алюмосиликата можно синтезировать порошкообразные цеолиты А, Х, Y, MOR и ZSM-5 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты. В то же время в адсорбции и катализе в промышленных условиях цеолиты обычно используют в виде гранул со связующим материалом. При этом недостатки, обусловленные микропористой структурой цеолитов, сохраняются.

Для решения этой проблемы в литературе предлагают различные способы создания дополнительных транспортных мезо- и макропор в кристаллах цеолита (иерархическая пористая структура) или синтеза наноразмерных кристаллов. Однако при промышленном производстве наноразмерных кристаллов возникают технологические проблемы, связанные с их фильтрацией и отмывкой. Следует отметить, что при формовке цеолитов в гранулы в смеси со связующим материалом из-за больших механических нагрузок может разрушаться иерархическая пористая структура кристаллов цеолитов. Частицы связующего материала могут также затруднять доступ к внутренней поверхности части кристаллов цеолита. Полагая, что если сформовать гранулы, которые состоят из высокодисперсного цеолита и аморфного алюмосиликата, то при дополнительной кристаллизации можно сформировать гранулы, представляющие собой единые сростки кристаллов, в том числе нанодисперсных. При этом, чем больше образуется одновременно зародышей кристаллов, тем выше в дальнейшем содержание наноразмерных кристаллов в их едином сростке.

В данной работе изучено влияние состава РС, температуры и продолжительности стадии низкотемпературной выдержки, а также стадии последующей кристаллизации гранул, содержащих в различных соотношениях цеолит и аморфный алюмосиликат, на характеристики формирующихся материалов. В результате определены условия, позволяющие кристаллизовать цеолиты A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm}, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Условия кристаллизации гранул, содержащих 60 %мас. цеолита и 40 %мас. аморфного алюмосиликата, в цеолиты A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm}

Синтезируемый цеолит	Состав РС	τ*, ч	Условия кристаллизации		Степень кристалличности, %	А _{Н2О} , мг/г
			Т, °С	τ, ч		
A _{mmm}	(2,0-2,4)Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · (2,0-2,2) SiO ₂ ·(50-80)H ₂ O	12-16	60-70	20-24	96	230
X _{mmm}	(2,2-2,3) Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · (3,0-3,6) SiO ₂ ·(70-86)H ₂ O	12-16	96-98	24-28	96	290
Y _{mmm}	(2,0-2,2) Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · (6,0-6,5) SiO ₂ ·(150-160) H ₂ O	20-24	96-98	32-48	96	290

MOR _{mmm}	(2,0-2,2)Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · (10-12) SiO ₂ ·(300-320) H ₂ O	20-24	110- 120	8-10	96	140
ZSM-5 _{mmm}	(2,2-2,3)Na ₂ O·(2,0-2,1)R· Al ₂ O ₃ ·(35-40)SiO ₂ · (500-550) H ₂ O	20-24	155- 160	48-52	98	120

* - продолжительность низкотемпературной (20-30 °С) выдержки

Обобщенная стадийная схема их приготовления представлена на рисунке 2.

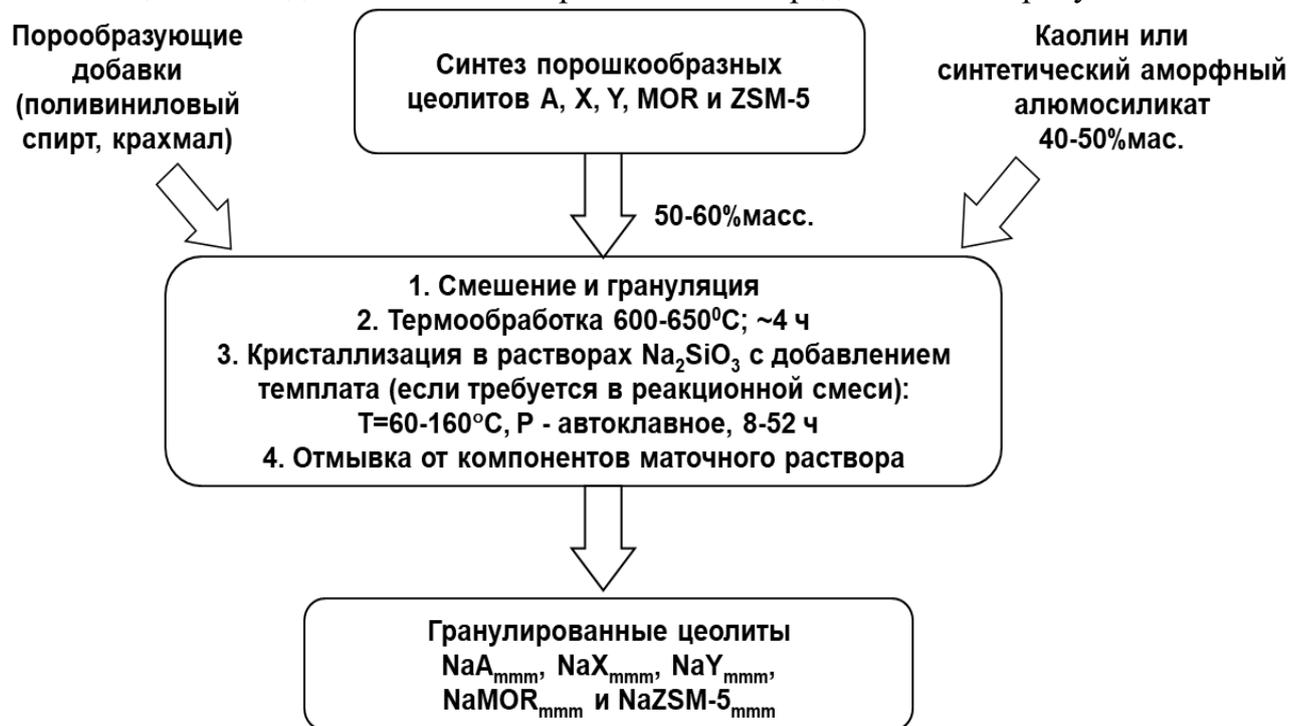


Рисунок 2 - Обобщенная стадийная схема приготовления гранулированных цеолитов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm}

Она включает следующую последовательность стадий: смешение в необходимых для синтеза цеолита конкретного структурного типа соотношениях предварительно синтезированного порошкообразного цеолита, каолина марки П-2 (содержание SiO₂ = 56 %мас., Al₂O₃ = 42 %мас.), пластифицирующей и порообразующей добавки (водный раствор поливинилового спирта) в количестве ~3 % от массы гранул, механическую грануляцию (экструдирование) смеси, сушку и термообработку гранул при 640-650 °С в течение 4-6 часов в атмосфере воздуха. При термообработке происходит аморфизация каолина с образованием способного к кристаллизации метакаолина. Гранулы приобретают механическую прочность. Кроме того, выгорает спирт с образованием дополнительных макропор, обеспечивающих транспорт кристаллизационного раствора внутрь гранул, прокалённые гранулы подвергают гидротермальной кристаллизации в растворе силиката натрия, который содержит требуемое количество натрия и кремния.

При синтезе NaMOR_{mmm} с использованием каолина часть недостающего кремния вводится в гранулы перед кристаллизацией в виде «белой» сажи марки БС-100 (содержание SiO₂ не менее 98 % мас.).

При синтезе цеолита NaZSM-5_{mmm} применять метакаолин в качестве временного связующего из-за большого содержания в нём алюминия нельзя. Поэтому вместо него использовали предварительно осажденный синтетический аморфный алюмосиликат с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃ = 12,0. В результате разработан способ приготовления цеолита NaZSM-5_{mmm}. Способ включает следующие стадии: синтеза высокодисперсного цеолита ZSM-5 и аморфного алюмосиликата, их смешение и формовка в гранулы, термообработка и кристаллизация при 150-160 °С в течение 48-52 часов в растворе силиката натрия с предварительной низкотемпературной выдержкой. Способ позволяет синтезировать цеолит NaZSM-5_{mmm} со степенью кристалличности 96-98 %, удельной поверхностью по BET, равной 280-300 м²/г, объемом микро-, мезо- и макропор 0,11-0,13, 0,15-0,19 и 0,26-0,30 см³/г соответственно.

На рисунке 3 приведены рентгенограммы образцов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm}. Для всех образцов наблюдаются только сигналы, характерные для цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте указанных материалов.

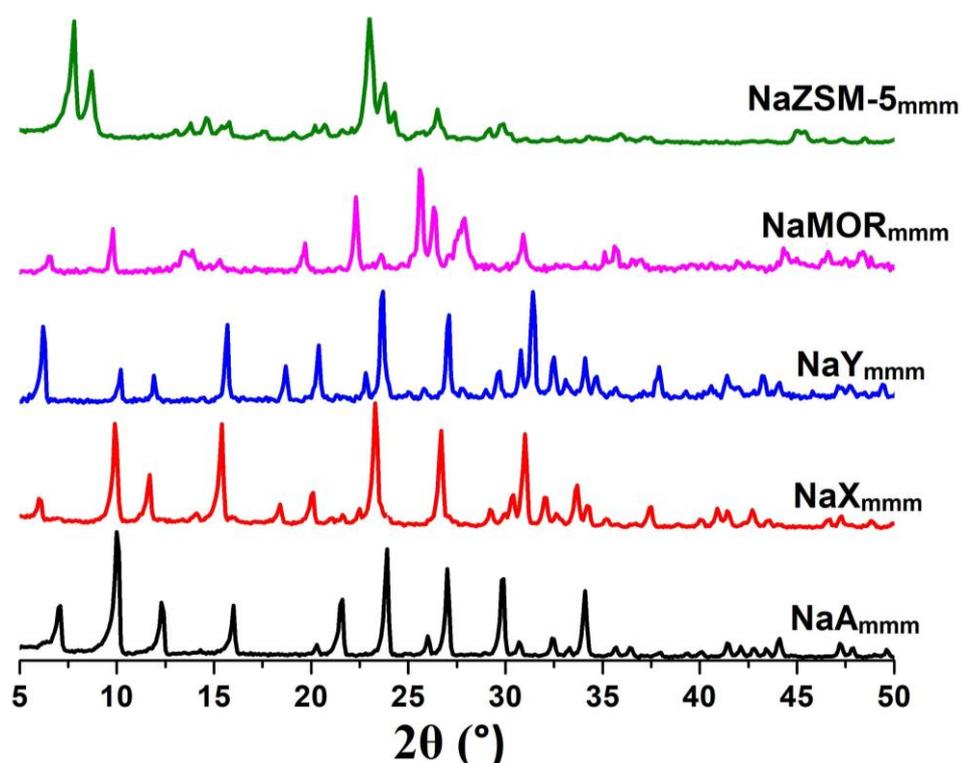


Рисунок 3 - Рентгенограммы образцов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm} (дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

Образцы NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm} характеризуются степенью кристалличности 92-98 %отн. (Таблица 3).

Таблица 3 – Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степень кристалличности образцов NaA_{mmm} , NaX_{mmm} , NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$

Наименование	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Степень кристалличности, %
NaA_{mmm}	2,0	93-96
NaX_{mmm}	2,5	93-96
NaY_{mmm}	6,0	94-96
$\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$	10,0	95-97
$\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$	24,0	96-98

На рисунке 4 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов NaY_{mmm} и $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$. Видно, что в спектрах кроме основного сигнала от 50 до 60 м.д. наблюдается слабый сигнал от 0 до 10 мд. Из литературных данных известно, что наличие атомов алюминия вне кристаллической решетки цеолита приводит к появлению дополнительного сигнала от 0 до 10 м.д. в спектрах ВМУ ЯМР ^{27}Al . Таким образом, в образцах NaY_{mmm} и $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ присутствует незначительная часть атомов алюминия в недокристаллизованной части гранул.

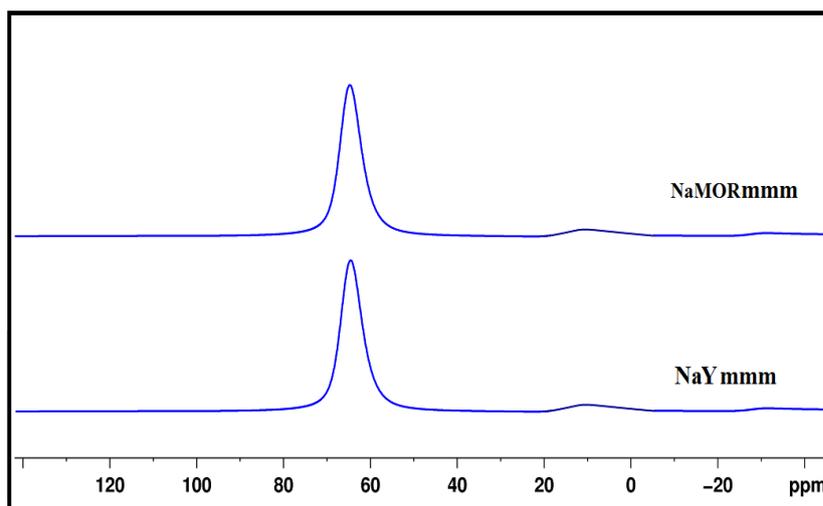


Рисунок 4 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов NaY_{mmm} и $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ (спектрометр Bruker AVANCE-400)

На рисунке 5 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образцов NaX_{mmm} , NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$. Видно, что для них наблюдаются изотермы IV типа с петлей гистерезиса типа H1 по классификации ИЮПАК с резким подъемом при давлении $P/P_0 \sim 1$, которые характерны для микро-мезо-макропористых материалов. Размеры мезопор, определенные по модели ВЖ (Barrett-Joyner-Halendy) по ветви десорбции, лежат в области от 4 до 28 нм.

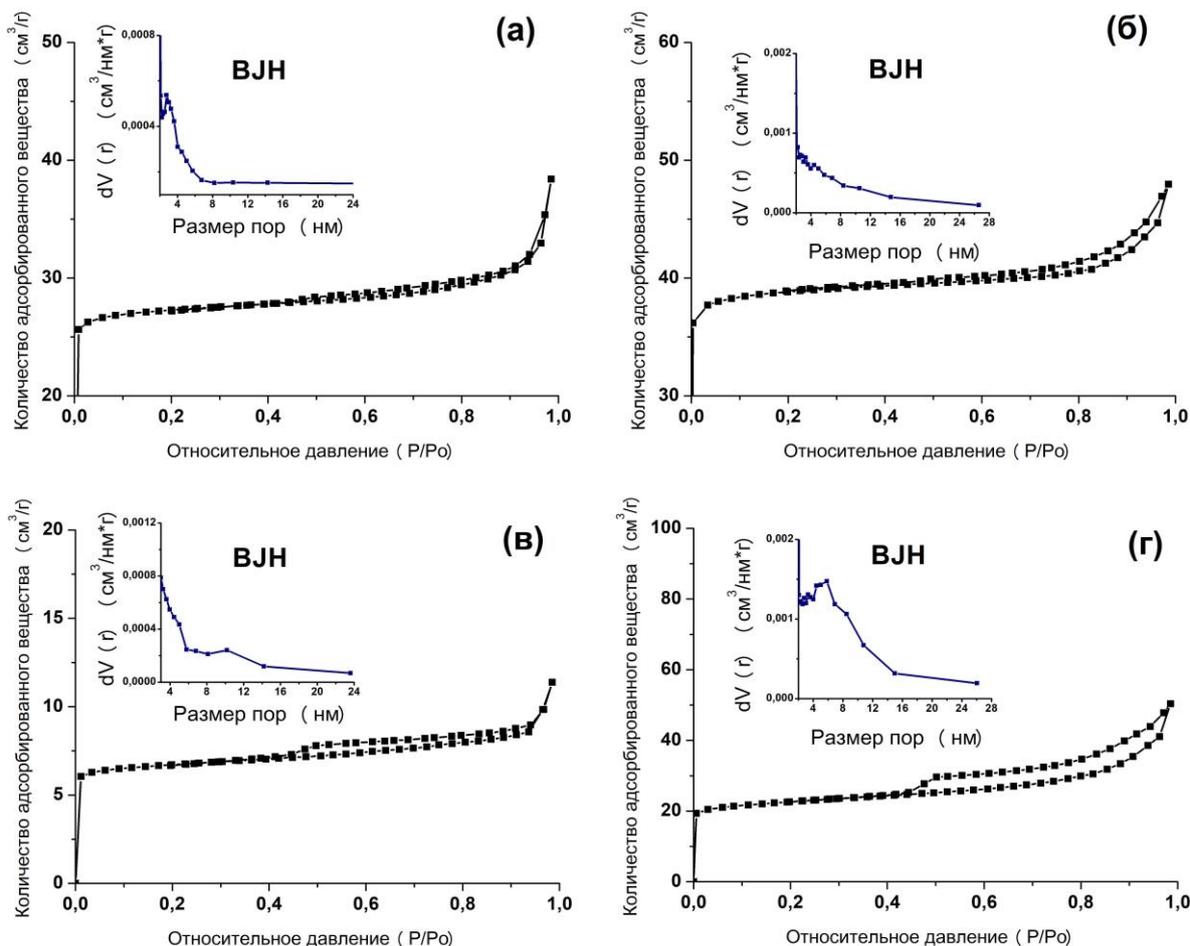


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение объема пор по размеру для образцов (а) NaX_{mmm}, (б) NaY_{mmm}, (в) NaMOR_{mmm} и (г) NaZSM-5_{mmm}.

В таблице 4 приведены характеристики пористой структуры образцов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm} по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Данные таблицы однозначно показывают, что пористая структура всех представленных образцов характеризуется наличием не только микропор, но и мезо- и макропор.

Таблица 4 – Характеристики пористой структуры образцов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm}

Наименование образца	S _{уд} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	ΣV, см ³ /г
NaA _{mmm}	28-35	0,23-0,24	0,10-0,12	0,12-0,14	0,45-0,50
NaX _{mmm}	489-513	0,26-0,28	0,11-0,13	0,11-0,13	0,48-0,54
NaY _{mmm}	635-666	0,26-0,27	0,12-0,15	0,11-0,14	0,49-0,56
NaMOR _{mmm}	393-406	0,12-0,14	0,14-0,16	0,22-0,25	0,48-0,55
NaZSM-5 _{mmm}	280-300	0,11-0,13	0,15-0,19	0,26-0,30	0,52-0,62

Таким образом, для образцов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm} характерна иерархическая пористая структура.

На рисунке 6 представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии изображения образцов NaA_{mmm} , NaX_{mmm} , NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$. Видно, что в них, кроме исходных кристаллов цеолитов соответствующего типа, наблюдаются кристаллы размерами от 50 до 300 нм.

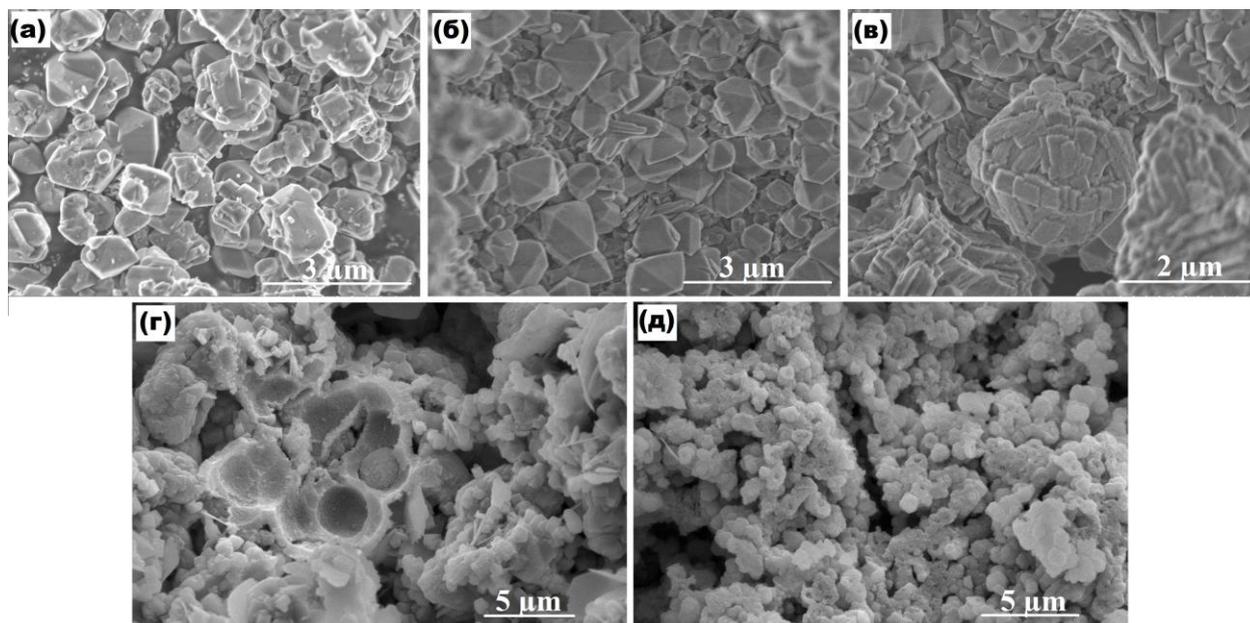


Рисунок 6 – Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов (а) NaA_{mmm} , (б) NaX_{mmm} , (в) NaY_{mmm} , (г) $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и (д) $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Пористая структура гранул до кристаллизации состоит из пор отдельных кристаллов цеолита и частиц аморфного связующего материала, а также макропор, представляющих собой пустоты между ними. При кристаллизации аморфной составляющей эти поры исчезают, в то же время формируется дополнительное количество микропор, а также мезо- и макропоры в сращениях отдельных кристаллов.

Из литературных данных известно, что размеры формирующихся в процессе кристаллизации кристаллов цеолита зависят от степени пересыщения по их зародышам. Чем она выше, тем меньше размеры кристаллов. По-видимому, только при кристаллизации образца, в котором содержание кристаллической составляющей не меньше содержания аморфной части, возникают очень высокие степени пересыщения по зародышам и формируются наноразмерные кристаллы цеолита, а пустоты между ними представляют собой мезопоры.

Таким образом, главной причиной формирования мезопор в образцах NaA_{mmm} , NaX_{mmm} , NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ является присутствие в грануле цеолита нанодисперсных кристаллов. Макропоры представляют собой пустоты, образующиеся при срастании более крупных кристаллов.

В четвертой главе приведены результаты исследований, направленных на разработку эффективных адсорбентов для осушки и очистки природного газа на основе цеолитов NaA_{mmm} и NaX_{mmm} , характеристики которых приведены в таблицах 3 и 4.

Синтез и свойства обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}

Цеолиты A_{mmm} и X_{mmm} синтезируют в Na-форме. В то же время в адсорбционных процессах используют и другие обменные формы, содержащие катионы K^+ , Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Сведения о синтезе указанных обменных форм цеолита A_{mmm} и X_{mmm} на момент начала наших исследований отсутствовали. Можно предположить, что основные закономерности катионного обмена в них остаются такими же, как в высокодисперсных образцах, но при этом адсорбция на цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} , представляющих собой сростки кристаллов, может протекать иначе. Поэтому были проведены исследования с целью выяснения условий приготовления цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} с различной степенью обмена в них катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} и изучения их химического и фазового составов, а также характеристик пористой структуры. В результате выполненных исследований обнаружено, что в цеолитах NaA_{mmm} и NaX_{mmm} для достижения максимального значения степени обмена α_{Na} необходимы три обменные обработки (Таблицы 5-8). Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния на степень обмена. Обнаружено, что в гранулированных образцах цеолитов обмен протекает медленнее, чем в порошкообразных цеолитах тех же структурных типов из-за диффузионных ограничений.

Максимальные значения степеней обмена $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ не совпадают и обусловлены различием собственных размеров катионов и энергий их гидратации. В цеолите NaA_{mmm} $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ равны 0,63; 0,53; 0,59; 0,72; 0,45 и 0,50 соответственно. В цеолите NaX_{mmm} максимальные значения $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ равны 0,72; 0,61; 0,62; 0,81; 0,50 и 0,87 соответственно. Для порошкообразных цеолитов NaA и NaX предельная степень обмена выше на 10-15 %.

Основная причина меньших степеней обмена катионов Na^+ на указанные выше катионы в цеолитах NaA_{mmm} и NaX_{mmm} заключается в том, что их гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов.

Таблица 5 – Влияние количества обработок на степени обмена $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ в цеолитах NaA_{mmm} и порошкообразном NaA

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow K)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow H)}$	
	NaA_{mmm}	NaA порош.	NaA_{mmm}	NaA порош.	NaA_{mmm}	NaA порош.
1	0,35	0,40	0,32	0,35	0,39	0,40
2	0,50	0,55	0,43	0,48	0,50	0,50
3	0,63	0,65	0,53	0,58	0,59	0,62
4	0,63	0,65	0,53	0,59	0,59	0,62

Таблица 6 – Влияние количества обработок на степени обмена $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ в цеолитах NaA_{mmm} и порошкообразном NaA

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow La)}$	
	NaA_{mmm}	NaA порош.	NaA_{mmm}	NaA порош.	NaA_{mmm}	NaA порош.
1	0,50	0,55	0,27	0,30	0,34	0,37
2	0,65	0,75	0,37	0,42	0,41	0,44
3	0,72	0,76	0,45	0,55	0,50	0,55
4	0,72	0,76	0,45	0,55	0,51	0,55

Таблица 7 – Влияние количества обработок на степени обмена $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ в цеолитах NaX_{mmm} и порошкообразном NaX

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow K)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow H)}$	
	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.
1	0,47	0,53	0,36	0,40	0,44	0,40
2	0,61	0,69	0,50	0,53	0,52	0,55
3	0,72	0,79	0,61	0,67	0,62	0,65
4	0,72	0,79	0,61	0,67	0,62	0,65

Таблица 8 – Влияние количества обработок на степени обмена $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ в цеолитах NaX_{mmm} и порошкообразном NaX

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow La)}$	
	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.
1	0,46	0,50	0,35	0,37	0,58	0,60
2	0,67	0,69	0,39	0,42	0,79	0,83
3	0,81	0,88	0,50	0,55	0,87	0,89
4	0,81	0,88	0,50	0,55	0,87	0,89

По данным РФА, до обмена степени кристалличности высокодисперсных цеолитов А и Х близки к 100 %, а для цеолитов NaA_{mmm} и NaX_{mmm} они достигают 93-96 %. После обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} эти величины практически не меняются.

Иные результаты получены при приготовлении HNa -форм цеолитов А и NaA_{mmm} . У образца 0,62 $HNaA$, приготовленного термообработкой NH_4NaA -формы, происходит значительная аморфизация его кристаллической решетки. Эти результаты подтверждают литературные сведения о низкой термической стабильности кристаллической решетки H -форм низко модульных цеолитов. При получении HNa -формы цеолита NaX_{mmm} с $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ около 0,6 термообработкой NH_4Na -формы аморфизация его кристаллической решетки незначительна. Причина большей устойчивости цеолита NaX_{mmm} к термообработкам по сравнению с цеолитом NaA_{mmm} объясняется тем, что с повышением модуля цеолита при переходе от цеолита А к Х увеличивается стабильность его кристаллической структуры.

Пористая структура цеолитов NaA_{mmm} и NaX_{mmm} , представляющая собой единые сростки кристаллов цеолитов указанных типов, состоит из микропористой структуры самих кристаллов и вторичной пористой структуры, которая состоит из пустот между кристаллами при неполном их срастании. Результаты исследования характеристик пористой структуры цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} свидетельствуют о том, что после обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} параметры вторичной пористой структуры практически сохраняются.

Таким образом, установлено, что в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} максимальные значения степеней обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, а также не изменяются характеристики вторичной пористой структуры гранул. При приготовлении HNa -форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH_4Na -форм наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm} .

Адсорбционные свойства катионообменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}

Цеолиты являются микропористыми материалами с предельно узким распределением пор, поэтому для них характерна не адсорбция на поверхности, а объемное заполнение внутрикристаллического пористого пространства при сорбции различных молекул, и адсорбируемое вещество находится во внутрикристаллическом пространстве цеолитов в состоянии, близком к жидкому. Кроме того, наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие дополнительные особенности последних при адсорбции различных молекул: влияние химической природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов; при обмене катионов Na^+ на другие катионы возможно изменение их положения в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения; специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Установлено (Таблица 9), что у образца цеолита NaA_{mmm} предельные адсорбционные емкости по H_2O , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и CO_2 на 10,0-12,0 % меньше, чем у высокодисперсного образца из-за недоступности части внутрикристаллического объема в гранулах.

Таблица 9 – Значения предельных адсорбционных емкостей $A_{\text{H}_2\text{O}}$, $A_{\text{CO}_2^1}$, $A_{\text{CO}_2^2}$ и $A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$ катионообменных форм цеолита NaA_{mmm}

Катионная форма цеолита	$A_{\text{H}_2\text{O}}$, мг/г	$A_{\text{CO}_2^1}$, мг/г	$A_{\text{CO}_2^2}$, мг/г	$A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$, мг/г
NaA_{mmm}	240	185,0	27,8	0
0,35 KNaA_{mmm}	220	92,5	0	0
0,50 KNaA_{mmm}	210	69,4	0	0
0,63 KNaA_{mmm}	190	30,8	0	0
0,32 $\text{LiNaA}_{\text{mmm}}$	240	177,3	23,9	34,2

0,43LiNaA _{mmm}	240	177,3	23,2	41,0
0,53LiNaA _{mmm}	250	177,3	24,7	54,7
0,39HNaA _{mmm}	220	161,9	15,4	123,1
0,50HNaA _{mmm}	180	72,6	0	120,7
0,59HNaA _{mmm}	130	46,3	0	115,3
0,50CaNaA _{mmm}	230	177,3	20,8	116,3
0,65CaNaA _{mmm}	220	161,9	19,3	136,8
0,72CaNaA _{mmm}	210	154,2	17,8	150,5
0,27MgNaA _{mmm}	260	169,6	18,5	75,2
0,37MgNaA _{mmm}	270	161,9	16,2	109,4
0,45MgNaA _{mmm}	280	161,9	16,2	136,8
0,34LaNaA _{mmm}	260	169,6	22,4	95,8
0,41LaNaA _{mmm}	260	161,9	21,6	109,4
0,50LaNaA _{mmm}	260	161,9	20,8	116,3

¹ - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 70,0 %об.

² - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 0,03 %об.

Обмен Na⁺ на K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и H⁺ в цеолите А влияет одинаково на доступность для адсорбции молекул H₂O, *n*-C₇H₁₆ и CO₂ пористого пространства как высокодисперсных образцов, так и гранул. В то же время указанная выше замена катионов изменяет величину предельного адсорбционного объема гранул в меньшей степени, чем у высокодисперсных образцов.

Обнаружено (Таблица 10), что у образцов цеолита X_{mmm}, как и у образцов цеолита A_{mmm}, в различных катионообменных формах, предельные адсорбционные емкости по H₂O, CO₂, C₆H₆ и *n*-C₇H₁₆, на 10,0-15,0 % меньше, чем у высокодисперсных образцов из-за недоступности части внутрикристаллического объема в гранулах. В цеолите X_{mmm} при переходе от Na-формы к K, Ca и Mg-формам с максимальными степенями обмена значительных изменений равновесных адсорбционных емкостей по H₂O, CO₂, C₆H₆ и *n*-C₇H₁₆ при 20⁰С при высоких концентрациях последних не наблюдается.

Таблица 10 – Значения предельных адсорбционных емкостей A_{H2O}, A_{CO2}¹, A_{CO2}², A_{C7H16} и A_{C6H6} катионообменных форм цеолита NaX_{mmm}

Катионная форма цеолита	A _{H2O} , мг/г	A _{CO2} ¹ , мг/г	A _{CO2} ² , мг/г	A _{C7H16} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
NaX _{mmm}	270	200,5	17,0	191,5	228,5
0,47KNaX _{mmm}	260	192,7	13,9	184,7	237,3
0,61KNaX _{mmm}	250	185,0	11,6	184,7	228,5
0,72KNaX _{mmm}	260	192,7	10,0	184,7	228,5
0,36LiNaX _{mmm}	270	192,7	13,1	205,2	237,3
0,50LiNaX _{mmm}	280	200,5	10,8	205,2	228,5
0,61LiNaX _{mmm}	280	200,5	10,0	212,0	228,5
0,44HNaX _{mmm}	260	192,7	10,8	177,8	211,0
0,52HNaX _{mmm}	245	185,0	9,2	164,2	202,2
0,62HNaX _{mmm}	225	185,0	7,7	157,3	193,4
0,46CaNaX _{mmm}	260	200,5	12,3	198,4	228,5
0,67CaNaX _{mmm}	270	208,2	10,0	191,5	237,3

0,81CaNaX _{mmm}	270	200,5	9,2	198,4	228,5
0,35MgNaX _{mmm}	270	200,5	10,8	191,5	228,5
0,39MgNaX _{mmm}	270	192,7	10,0	198,4	237,3
0,50MgNaX _{mmm}	280	192,7	8,5	191,5	237,3
0,58LaNaX _{mmm}	250	192,7	10,8	198,4	219,7
0,79LaNaX _{mmm}	250	185,0	9,2	198,4	211,0
0,87LaNaX _{mmm}	250	185,0	7,7	191,5	211,0

¹ - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 70,0 %об.

² - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 0,03 %об.

При концентрации CO₂, равной 0,03 %об., на Na-форме цеолита X_{mmm} адсорбируется в 1,5-2 раза больше CO₂, чем на остальных обменных формах этих же цеолитов из-за её максимальной основности.

Для H-формы цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} при степенях обмена свыше 0,50 наблюдается снижение их адсорбционной способности из-за частичной аморфизации кристаллических решеток. Для HNa-формы цеолита X_{mmm} со степенью обмена 0,62 адсорбционные емкости по H₂O и CO₂ снижаются в 1,2 и 2,2 раза соответственно.

При изучении влияния замены катионов Na⁺ на катионы K⁺, Li⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и La³⁺ в гранулированных адсорбентах, представляющих собой цеолиты A_{mmm} и X_{mmm}, на их адсорбционные активности при осушке CH₄ и его очистке от примесей H₂S и CO₂ показано, что в исследованных условиях количество адсорбированного вещества зависит как от природы и содержания катионов в указанных цеолитах, так и от природы адсорбата. Установлено, что при осушке и очистке CH₄ максимальные значения адсорбционной активности:

- по парам воды, равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmm} в Ca- и Mg-формах и у цеолита X_{mmm} в Li- и La-формах (Таблица 11);
- по сероводороду, равные 18-20,5 мг/г, наблюдаются у цеолита X_{mmm} в Li-, Na- и K-формах (Рисунок 7);
- по CO₂, равные 104-118 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmm} в Ca-форме (Рисунок 8).

Таблица 11 – Адсорбционная активность по парам воды (D_{H2O}) различных катионообменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}

Катионная форма цеолита	D _{H2O} , мг/г	Катионная форма цеолита	D _{H2O} , мг/г
NaA _{mmm}	218	NaX _{mmm}	225
KNaA _{mmm}	193	KNaX _{mmm}	221
LiNaA _{mmm}	197	LiNaX _{mmm}	235
HNaA _{mmm}	203	HNaX _{mmm}	175
CaNaA _{mmm}	231	CaNaX _{mmm}	195
MgNaA _{mmm}	247	MgNaX _{mmm}	205
LaNaA _{mmm}	206	LaNaX _{mmm}	228

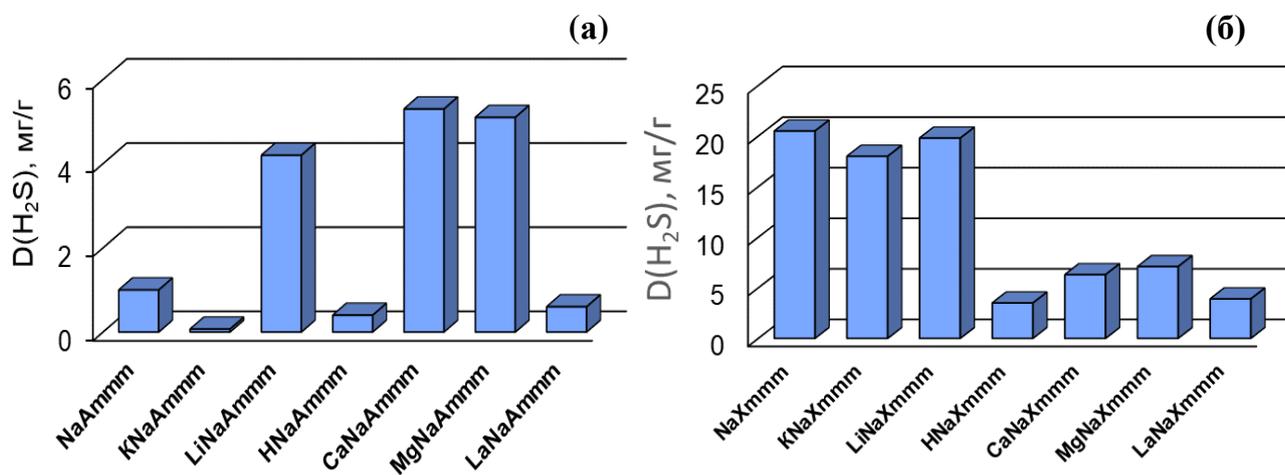


Рисунок 7 – Зависимость адсорбционной активности по сероводороду (D_{H_2S}) от типа обменного катиона в цеолитах: (а) A_{mmmm} и (б) X_{mmmm}

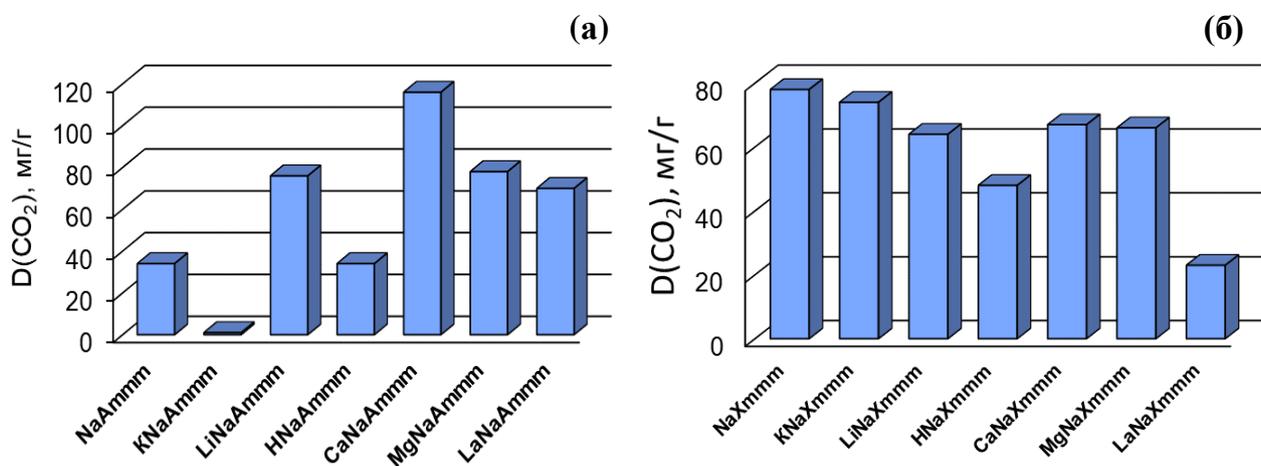


Рисунок 8 – Зависимость адсорбционной активности по углекислому газу (D_{CO_2}) от типа обменного катиона в цеолитах: (а) A_{mmmm} и (б) X_{mmmm}

Таким образом, гранулированные цеолиты А и Х высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой являются высокоэффективными адсорбентами для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного газа. Новые сорбенты более эффективны, чем аналоги со связующими материалами (Таблица 13).

Таблица 13 – Результаты сравнительных испытаний гранулированных адсорбентов

№	Характеристики	Гранулированные адсорбенты со связующими материалами на основе цеолитов А и Х (ТУ 38.10281-88 изм. 11)	Гранулированные адсорбенты A_{mmmm} и X_{mmmm}
1	Насыпная плотность, г/см ³	не менее 0,60	0,66
2	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ²	не менее 1,0	1,6-1,8

3	Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	не менее 140	228-247
4	Динамическая емкость по углекислому газу, мг/см ³	не менее 40	104-118
5	Динамическая ёмкость по сероводороду, мг/см ³	не менее 9	18-20

Пятая глава посвящена разработке катализаторов на основе цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm}, ZSM-5_{mmm} для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, синтеза пиридинов и хинолинов, гидроизомеризации смеси бензол/гептан.

Изучение влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры гранулированного цеолита Y_{mmm}

«Сильные» кислотные центры (Рисунок 10) в цеолитах любого типа появляются после замены катионов Na^+ , в первую очередь, на катионы H^+ . Наиболее часто H-форму цеолита того или иного структурного типа синтезируют с помощью замены катионов Na^+ на катионы NH_4^+ из водных растворов солей аммония и последующей термообработки.

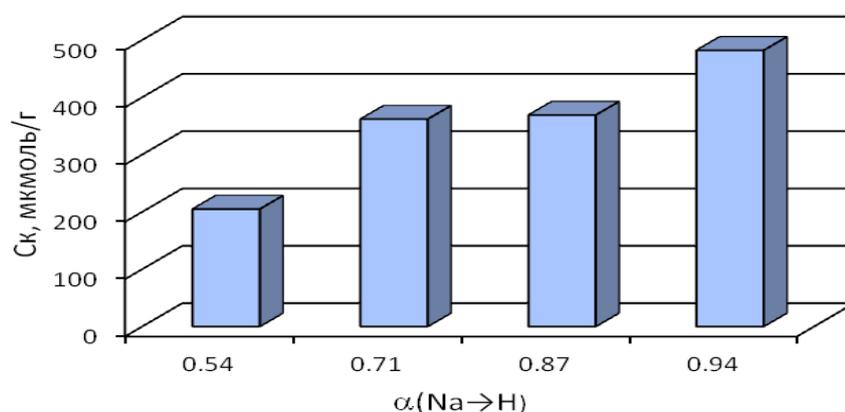


Рисунок 10 – Зависимость концентрации «сильных» кислотных центров (C_k , мкмоль/г) от степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ ($\alpha_{(Na \rightarrow H)}$) в образцах цеолита Y_{mmm} по данным ТПД NH_3

В результате проведенных исследований установлено, что в цеолите NaY_{mmm} , характеристики которого приведены в таблицах 3 и 4, для достижения степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ ($\alpha_{(Na \rightarrow H)}$) не менее 0,94 необходимо проводить четыре обмена Na^+ на NH_4^+ с двумя промежуточными термообработками при 540 °С в атмосфере воздуха в течение 3–4 часов. При этом уменьшение степени кристалличности не превышает 10 %.

С целью модифицирования свойств порошкообразных цеолитов Y их чаще всего подвергают постсинтетическим обработкам в среде перегретого водяного пара (ТПО)

или водных растворов кислот, при которых происходит частичное деалюминирование их кристаллического каркаса. Полагая, что использование подобных обработок также позволит дополнительно управлять кислотными свойствами и характеристиками пористой структуры цеолита Y_{mmm} , образцы цеолита $HNaY_{mmm}$ со степенью декатионирования равной 0,75 до (Y_m) до и после термопаровой обработки в атмосфере 100 % водяного пара (Y_m-S) были подвергнуты обработке в водных растворах лимонной кислоты различной нормальности. Условные обозначения гранул после обработок приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Условные обозначения образцов после обработки водными растворами лимонной кислоты различной нормальности

Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты	Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты
Y_m-5	0,3 н $C_6H_8O_7$	Y_m-S-5	0,3 н $C_6H_8O_7$
Y_m-6	0,5 н $C_6H_8O_7$	Y_m-S-6	0,5 н $C_6H_8O_7$
Y_m-7	0,8 н $C_6H_8O_7$	Y_m-S-7	0,8 н $C_6H_8O_7$
Y_m-8	1,0 н $C_6H_8O_7$	Y_m-S-8	1,0 н $C_6H_8O_7$

Результаты исследования кислотных свойств цеолитов HY_m и HY_m-S до и после обработки растворами лимонной кислоты различной концентрации методом ТПД NH_3 приведены на рисунке 11.

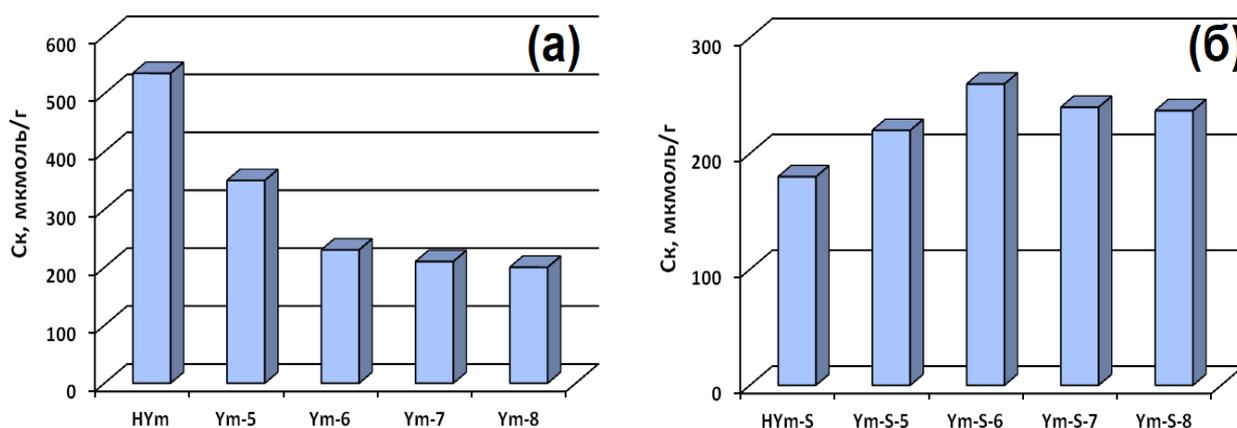


Рисунок 11 – Изменение концентрации «сильных» кислотных центров при кислотных обработках образцов HY_m (а) и HY_m-S (б).

C_k - количество десорбируемого NH_3 в интервале температур 350-500 °С, $\mu\text{mol/g}$

Из представленных данных следует, что при кислотной обработке образца цеолита HY_m 0,3 н раствором лимонной кислоты концентрация «сильных» кислотных центров снижается с 531 до 344 $\mu\text{mol/g}$. При дальнейшем увеличении нормальности раствора кислотность монотонно уменьшается. Из результатов изучения полученных образцов с помощью методов ВМУ ЯМР ^{27}Al и РФА следует, что наблюдаемое снижение количества «сильных» кислотных центров обусловлено удалением части атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита в раствор,

сопровождающимся ее частичной аморфизацией.

Обработка в среде перегретого водяного пара (ТПО) цеолита H_Ym (образец H_Ym-S) приводит к большому снижению количества «сильных» кислотных центров, а именно, до 184 мкмоль/г. В этом случае часть атомов алюминия удаляется из кристаллической решетки в полости цеолита с образованием, по-видимому, кластеров оксида алюминия, которые блокируют кислотные центры. Последующая обработка цеолита H_Ym-S 0,5 н раствором лимонной кислоты приводит к увеличению количества «сильных» кислотных центров до 265 мкмоль/г. Полученные результаты объясняются удалением кластеров оксида алюминия в результате растворения. При дальнейшем увеличении нормальности раствора кислоты до 0,8 мкмоль/г и выше количество «сильных» кислотных центров снова уменьшается из-за дополнительного удаления атомов алюминия уже из решетки цеолита.

На рисунке 12 приведены ИК-спектры адсорбированного пиридина для образцов H_Ym и H_Ym-S в области от 1400 до 1600 см⁻¹. В спектрах адсорбированного пиридина полосы поглощения при 1545 и 1455 см⁻¹ относятся к пиридину, адсорбированному на Бренstedовских (БКЦ) и Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) соответственно². Полосу поглощения при 1490 см⁻¹ относят к пиридину, адсорбированному на обоих типах центров.

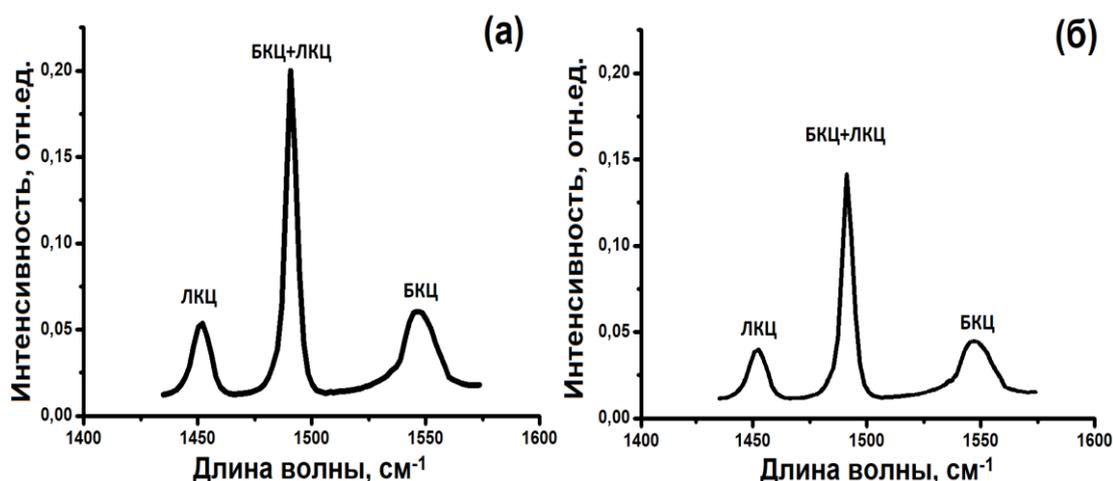


Рисунок 12 – ИК - спектры адсорбированного пиридина для образцов:
(а) H_Ym и (б) H_Ym-S

В таблице 15 приведены результаты расчета концентраций ЛКЦ и БКЦ в образцах H_Ym и H_Ym-S до и после кислотных обработок по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. В исходном образце концентрация обоих типов кислотных центров вдвое выше, чем в образце после термопаровой обработки. Полученные результаты, как было отмечено выше, объясняются выходом части атомов алюминия из решетки и блокировкой ими кислотных центров. Характер изменения значений концентрации БКЦ по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рисунок 12) и «сильных» кислотных центров по данным

² Emeis, C.A. // Journal of Catalysis. 1993. V. 141. P. 347–354

ТПД NH_3 (Рисунок 11) для образцов HYm и HYm-S , обработанных кислотой, аналогичен.

Таблица 15 – Концентрации кислотных центров образцов HYm и HYm-S до и после постсинтетических обработок по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Условные обозначения образцов	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г	Условные обозначения образцов	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
HY_{mmm}	501	667	HYm-S	164	412
Ym-5	314	490	Ym-S-5	175	415
Ym-6	225	455	Ym-S-6	243	419
Ym-7	195	450	Ym-S-7	225	435
Ym-8	285	428	Ym-S-8	218	410

Условные обозначения:

БКЦ – концентрация Бренстедовских кислотных центров; ЛКЦ – концентрация Льюисовских кислотных центров

В таблице 16 приведены характеристики пористой структуры по данным адсорбции-десорбции азота и водопоглощению. Пористая структура образца HYm характеризуется удельной поверхностью 664 $\text{m}^2/\text{г}$, суммарным объемом, объемом микро- и мезопор 0,54, 0,28 и 0,15 $\text{cm}^3/\text{г}$ соответственно. Следует отметить, что в результате постсинтетических обработок в исследованных условиях наблюдается уменьшение удельной поверхности, объема микро- и макропор, при этом увеличивается объем мезопор, а интервал их размеров почти не изменяется.

Таблица 16 - Характеристики пористой структуры образцов цеолита 0.75HNa-Y-m до и после постсинтетических обработок

Образец	$S_{\text{БЭГ}}^{\text{a}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}^{\text{б}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}^{\text{в}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}^{\text{г}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$
HY_{mmm}	664	0,28	0,15	0,54
Ym-8	369	0,22	0,16	0,49
HYm-S	556	0,27	0,19	0,53
HYm-S-8	543	0,25	0,20	0,48

Примечание: а – площадь поверхности методом ВЕТ; б - объем микропор; в – объем мезопор; г – общий объем

Изучение процесса декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов MOR_{mmm}

В результате исследования ионного обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ в цеолите $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ установлено, что обмен в нем происходит медленнее, чем в порошкообразном мордените и степень декатионирования после четырех обменных

обработок составляет 92-93 % (Рисунок 13). Основная причина меньшей степени декатионирования образца NaMOR_{mmm} заключается в том, что его гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов. Увеличение количества обменов больше четырех не приводит к дальнейшему снижению остаточного содержания натрия.

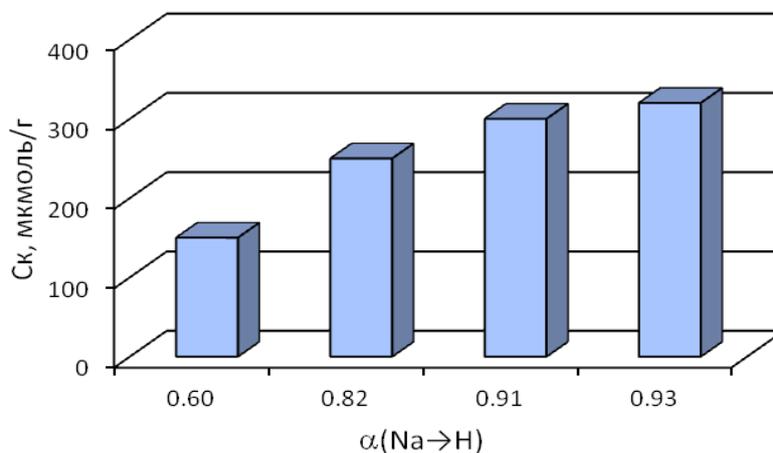


Рисунок 13 – Зависимость концентрации «сильных» кислотных центров (C_k , мкмоль/г) от степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ ($\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$) в образцах цеолита MOR_{mmm}

Следует отметить, что в отличие от цеолита Y_{mmm} при приготовлении образца MOR_{mmm} с высокой степенью декатионирования промежуточные прокалки не нужны из-за канальной пористой структуры.

Влияние значения степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ в цеолите MOR_{mmm} на количество «сильных» кислотных центров (количество аммиака, десорбируемое в интервале температур 350-550 °С) приведено на рисунке 13. Можно отметить, что при увеличении значения α_{Na} с 0,60 до 0,93 возрастает концентрация «сильных» кислотных центров.

В дальнейшем изучено влияние ТПО цеолита MOR_{mmm} в Н-форме (образец HMORm-S) и обработки водными растворами лимонной кислоты различной нормальности. Условные обозначения гранул после обработок приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Условные обозначения образцов после обработки водными растворами лимонной кислоты различной нормальности

Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты	Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты
HMORm-0,1н	0,1 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HMORm-S-0,1н	0,1 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
HMORm-0,3н	0,3 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HMORm-S-0,3н	0,3 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
HMORm-0,5н	0,5 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HMORm-S-0,5н	0,5 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
HMORm-0,9н	0,9 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HMORm-S-0,9н	0,9 н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Полученные результаты (Таблица 18) свидетельствуют о том, что при обработке раствором лимонной кислоты с концентрацией 0,3 н и выше происходит заметное dealюминирование образца цеолита. Степень dealюминирования цеолита HMOR_{mmm} при обработке 0,3 н раствором кислоты составляет 4,8 % и достигает 22,8 % при увеличении концентрации кислоты до 0,9 н. Следует отметить, что после обработки образца HMOR_{m-S} раствором лимонной кислоты той же нормальности степень dealюминирования выше, чем образца HMOR_{mmm} (Таблица 18). Максимальное значение степени dealюминирования в исследованных условиях составляет 40,1 % при концентрации лимонной кислоты 0,9 н.

Таблица 18 – Концентрации Al и Si в растворах лимонной кислоты после обработки цеолитов HMOR_{mmm} и HMOR_{m-S}, степени их dealюминирования, степени кристалличности (ОСК), SiO₂/Al₂O₃ полученных образцов

Образец	Концентрация, г/л		Степень dealюминирования*, %	ОСК, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
HMOR _{mmm}	-	-	-	92	10,0
HMOR _{m-0,1н}	отс.	отс.	0	92	10,0
HMOR _{m-0,3н}	1,47	отс.	4,8	92	10,5
HMOR _{m-0,5н}	2,13	отс.	10,8	92	11,2
HMOR _{m-0,9н}	3,44	отс.	22,8	85	13,0
HMOR _{m-S}	-	-	-	92	10,0
HMOR _{m-S-0,1н}	1,82	отс.	5,90	92	10,6
HMOR _{m-S-0,3н}	3,44	отс.	13,9	92	11,6
HMOR _{m-S-0,5н}	4,75	отс.	25,1	92	13,4
HMOR _{m-S-0,9н}	5,58	отс.	40,1	92	17,0

*- степень dealюминирования цеолита рассчитана относительно содержания Al₂O₃ в образце HMOR_{mmm}

Как и в случае с цеолитом HY_{m-S}, повышенная степень dealюминирования образца HMOR_{m-S} объясняется тем, что в процессе термопаровой обработки цеолита происходит частичное dealюминирование его кристаллического каркаса и выход части алюминия в каналы. Поэтому при последующей кислотной обработке эта часть алюминия удаляется из цеолита быстрее, чем из кристаллической решетки.

Из результатов изучения полученных образцов с помощью методов РФА и ВМУ ЯМР ²⁷Al следует, что при обработке 0,5 н раствором лимонной кислоты степень кристалличности цеолита не изменяется. Повышение концентрации кислоты до 0,9 н приводит к снижению степени кристалличности до 85 %. Частичная аморфизация образца HMOR_{mmm} в этом случае происходит из-за того, что атомы алюминия из кристаллической решетки удаляются быстрее, чем атомы кремния успевают занять освободившиеся места. Следует отметить, что в тех же условиях обработки степень кристалличности порошкообразного образца снижается до 74 %, так как удаляется больше алюминия.

При dealюминировании образца HMORm-S раствором лимонной кислоты концентрации 0,9 н (образец HMORm-S-0,9н) степень кристалличности не изменяется. Полученные результаты объясняются тем, что как и при термопаровой обработке (ТПО) образца NY_{mmm}, так и при ТПО образца HMORm-S удаляются, в первую очередь, кластеры оксида алюминия в результате растворения, и dealюминированная кристаллическая решетка становится более устойчивой к обработке растворами лимонной кислоты.

В таблице 19 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Таблица 19 – Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Образец	S _{БЭТ} ^а , м ² /г	V _{микро} ^б , см ³ /г	V _{мезо} ^в , см ³ /г
HMOR _{mmm}	430	0,15	0,18
HMORm-0,5н	398	0,14	0,21
HMORm-0,9н	378	0,13	0,21
HMORm-S	387	0,12	0,21
HMORm-S-0,5н	372	0,13	0,22
HMORm-S-0,9н	362	0,12	0,23
микро-HMOR	456	0,16	0,04
микро-HMOR-0,9н	389	0,10	0,18
микро-HMOR-S-0,9н	392	0,09	0,20

Примечание:

а – удельная поверхность по BET; б - объем микропор; в – объем мезопор

Представленные данные показывают, что образец HMOR_{mmm} характеризуется удельной поверхностью по BET 430 м²/г, объемами микро- и мезопор 0,15 и 0,18 см³/г соответственно. При кислотной обработке 0,9 н раствором лимонной кислоты (образец HMORm-0,9н) объем микропор уменьшается до 0,13 см³/г за счет их частичного разрушения, и формируются дополнительные мезопоры (0,21 см³/г). При термопаровой обработке (образец HMORm-S) также появляются мезопоры за счет частичного разрушения микропор. Максимальный объем мезопор, равный 0,23 см³/г, формируется при комбинированной обработке (образец HMORm-S-0,9н). При этом, как уже отмечалось, кристаллическая решетка цеолита практически не разрушается.

Образец микро-HMOR является микропористым, объем мезопор составляет всего 0,04 см³/г. После его кислотной обработки объем микропор образца уменьшается с 0,16 до 0,10 см³/г из-за их частичного разрушения с образованием мезопор, объем которых увеличивается до 0,18 см³/г. В результате комбинируемой обработки наблюдается еще большее уменьшение микропор и увеличение объема мезопор. Так, у образца микро-HMOR-S-0,9н объем мезопор составляет 0,20 см³/г.

По данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака (Таблица 20) максимальная концентрация «сильных» кислотных центров для образца HMOR_{mmm} составляет 332 мкмоль NH₃/г. При его кислотной обработке наблюдается снижение

концентрации «сильных» кислотных центров до 219 мкмоль NH₃/г у образца HMORm-0,9н из-за частичного удаления атомов алюминия из решетки цеолита.

Таблица 20 – Количество «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах морденита по данным ТПД NH₃

Образец	«сильные» ¹ кислотные центры	T _{max} ² «сильных» кислотных центров, °С
HMOR _{mmm}	332	420
HMORm-0,5н	295	422
HMORm-0,9н	219	428
HMORm-S	204	420
HMORm-S-0,5н	250	423
HMORm-S-0,9н	199	440
микро-HMOR	357	422
микро- HMOR-0,9Н	180	428
микро- HMOR-S-0,9Н	159	430

Примечание: ¹- количество десорбируемого аммиака в интервале температур 350-500 °С;
²- температура максимума на части десорбограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров

В результате термopаровой обработки (образец HMORm-S) концентрация «сильных» кислотных центров также уменьшается почти на ту же величину. Такое резкое снижение нельзя объяснить только удалением большого количества атомов алюминия из решетки цеолита, чем при кислотной обработке. По-видимому, как и в случае цеолита HY_{mmm}, образующиеся при ТПО кластеры оксида алюминия блокируют оставшиеся кислотные центры. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке, когда эти кластеры растворяются и переходят в раствор, концентрация «сильных» кислотных центров возрастает (Таблица 20) и составляет 250 мкмоль NH₃/г у образца HMORm-S-0,5н. Дальнейшее увеличение степени деалюминирования до 40,1% приводит снова к уменьшению концентрации «сильных» кислотных центров 199 мкмоль NH₃/г у образца HMORm-S-0,9н уже за счет частичного удаления атомов алюминия из кристаллической решетки образца.

Следует отметить, что величина T_{max} (температура максимума на части десорбограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров) характеризует силу кислотных центров морденита³. Она максимальна для образца HMORm-S-0,9н и составляет 440 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для этого образца характерны наиболее сильные кислотные центры.

³ Мишин, И. В. Регулирование структурных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов путем изменения состава каркаса : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Москва, 1995. - 375 с.

У порошкообразного образца (микро-НМОР) концентрация «сильных» кислотных центров несколько выше, чем у гранулированного образца (НМОР_{mmmm}) и достигает 357 мкмоль NH₃/г. В то же время после кислотной и комбинированной обработок концентрация кислотных центров у порошкообразных образцов ниже, чем у гранулированных, так как происходит более глубокое деалюминирование кристаллической решетки порошкообразного образца и более высокая степень ее аморфизации, приводящая к разрушению «сильных» кислотных центров.

Изучение влияния процессов декатионирования и деалюминирования на кислотные свойства и характеристики пористой структуры ZSM-5_{mmmm}

На рисунке 14 приведены результаты изучения влияния количества обменных обработок на степень обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ в образце цеолита ZSM-5_{mmmm}. Можно отметить, что уже после первой и второй обменной обработки в образце остается 20 и 10 % катионов Na⁺ от исходного содержания в цеолите. Катионы Na⁺ практически полностью удаляются после трех обменов.



Рисунок 14 – Зависимость степени обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ ($\alpha(\text{Na} \rightarrow \text{H})$) от количества обменных обработок в образце цеолита ZSM-5_{mmmm}

Из данных термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД NH₃) следует (Рисунок 15), что с увеличением степени обмена с 0,80 до 0,98 концентрация «сильных» кислотных центров гранулированных образцов цеолита ZSM-5_{mmmm} возрастает с 237 до 300 мкмоль NH₃/г.

В дальнейшем изучено влияние ТПО при температурах 540 °С (HZSM-5m-S-1) и 500 °С (HZSM-5m-S-2) и обработки в водных растворах лимонной кислоты различной нормальности образцов гранулированного цеолита ZSM-5_{mmmm} в H-форме в сравнении с порошкообразным (микро-HZSM-5). Условные обозначения образцов после обработок приведены в таблице 21.

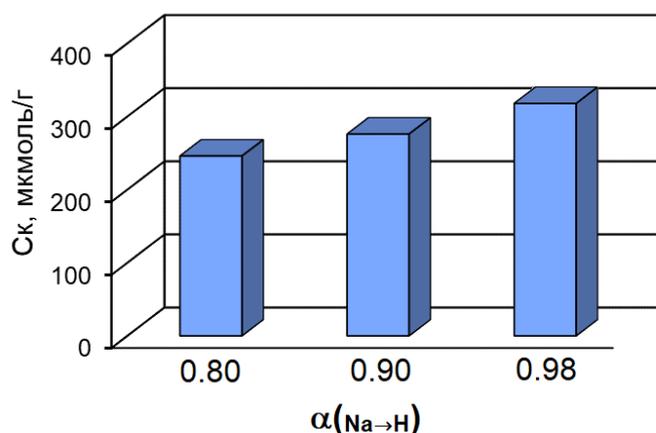


Рисунок 15 – Зависимость количество «сильных» кислотных центров в гранулированных образцах цеолита ZSM-5_{mmmm} от $\alpha(\text{Na} \rightarrow \text{H})$ по данным ТПД NH₃.

СК – количество десорбируемого NH₃ в интервале температур 350-550 °С, мкмоль NH₃/г

Таблица 21 – Условные обозначения образцов после обработки водными растворами лимонной кислоты различной нормальности

Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты	Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты
HZSM-5m-0,1н	0,1 н C ₆ H ₈ O ₇	HZSM-5m-S-1-0,3н	0,3 н C ₆ H ₈ O ₇
HZSM-5m-0,3н	0,3 н C ₆ H ₈ O ₇	HZSM-5m-S-2-0,3н	0,3 н C ₆ H ₈ O ₇
HZSM-5m-1,0н	1,0 н C ₆ H ₈ O ₇	микро-HZSM-5-0,3н	0,3 н C ₆ H ₈ O ₇

В таблице 22 приведены значения степеней кристалличности (СК), мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ и предельного адсорбционного объема по парам C₆H₆ (V_{C₆H₆}) порошкообразного и гранулированных образцов цеолита ZSM-5 до и после постсинтетических обработок.

Таблица 22 – Степени кристалличности (СК), SiO₂/Al₂O₃ и V_{C₆H₆} порошкообразного и гранулированных образцов цеолита ZSM-5 до и после постсинтетических обработок

Образец	СК, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	V _{C₆H₆} , см ³ /г
HZSM-5 _{mmmm}	98	24,0	0,25
HZSM-5m-0,1н	98	31,0	0,25
HZSM-5m-0,3н	98	47,0	0,25
HZSM-5m-1,0н	96	51,0	0,23
HZSM-5m-S-1	92	24,0	0,23
HZSM-5m-S-1-0,3н	90	54,0	0,25
HZSM-5m-S-2	93	24,0	0,23
HZSM-5m-S-2-0,3н	90	48,0	0,25
микро-HZSM-5	98	40,0	0,14
микро-HZSM-5-0,3н	92	47,0	0,10

При обработке раствором лимонной кислоты с концентрацией 0,1-0,3 н степень кристалличности цеолита практически не изменяется и составляет 98 %. Повышение концентрации кислоты до 1,0 н приводит к незначительному снижению степени кристалличности (96 %), о чем свидетельствуют и высокие значения V_{C6H6} . При термопаровой обработке образцов HZSM-5_{mmmm} при 540 (образец HZSM-5m-S-1) и 500 °С (образец HZSM-5m-S-2) степень кристалличности уменьшается до 92-93 %. При дальнейшей обработке 0,3 н раствором лимонной кислоты степень кристалличности снижается до 90 %. Таким образом, из-за меньшего содержания алюминия кристаллическая решетка цеолита HZSM-5_{mmmm} устойчивее к постсинтетическим обработкам, чем кристаллические решетки цеолитов HMOR_{mmmm} и HY_{mmmm}.

По данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака (Рисунок 16) максимальная концентрация «сильных» кислотных центров для образца HZSM-5_{mmmm} составляет 300 мкмоль NH₃/г. При его кислотной обработке с увеличением нормальности раствора наблюдается снижение концентрации «сильных» кислотных центров до 178 мкмоль NH₃/г у образца HZSM-5m-1,0н из-за удаления атомов алюминия из решетки цеолита.

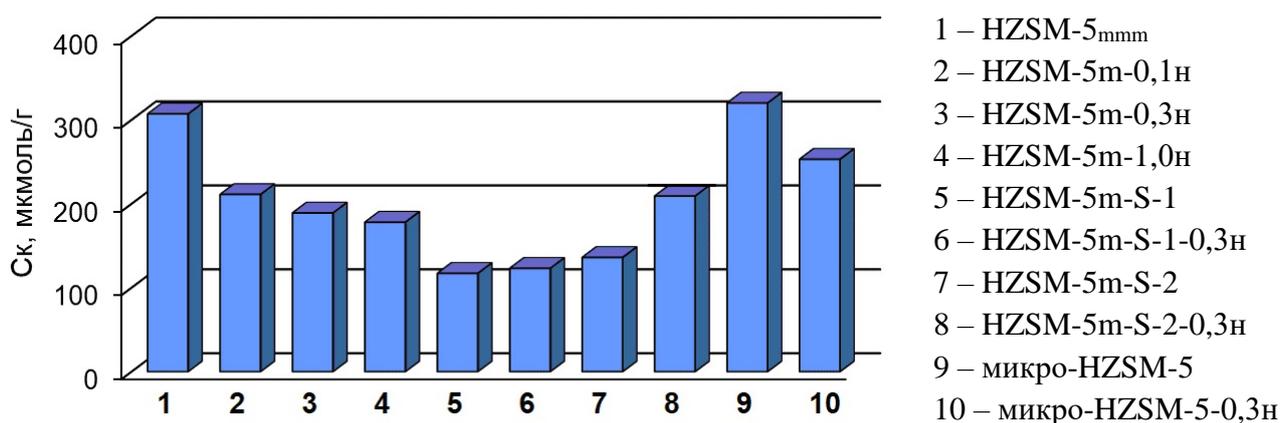


Рисунок 16 – Количество «сильных» кислотных центров в образцах цеолита ZSM-5 по данным ТПД NH₃.

C_k - количество десорбируемого NH₃ в интервале температур 350-500°С, мкмоль/г

В результате ТПО (образцы HZSM-5m-S-1 и HZSM-5m-S-2) концентрация «сильных» кислотных центров уменьшается еще на большую величину. При этом у образца, подвергнутого ТПО при 540 °С (образец HZSM-5m-S-1), уменьшение больше, чем у образца, подвергнутого ТПО при 500 °С (образец HZSM-5m-S-2). Причина – большая глубина dealюминирования при более высокой температуре ТПО.

Как и в случае ТПО образцов HY_{mmmm} и HMOR_{mmmm} столь существенное уменьшение концентрации «сильных» кислотных центров образца HZSM-5_{mmmm} объясняется тем, что образующиеся в результате ТПО оксидные кластеры алюминия частично блокируют оставшиеся кислотные центры. При последующей кислотной обработке, когда эти кластеры растворяются и переходят в раствор, концентрация

«сильных» кислотных центров возрастает (Рисунок 16) и составляет 200 мкмоль NH₃/г у образца HZSM-5m-S-2-0,3н.

Следует отметить, что величина T_{max} (температура максимума на части десорбтограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров) характеризует силу кислотных центров цеолита. Значение T_{max} максимально для образца HZSM-5m-S-2-0,3н и составляет 445 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для этого образца характерны наиболее сильные кислотные центры.

В таблице 23 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 23 – Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии

Образец	S _{БЭТ} ^а , м ² /г	V _{микро} ^б , см ³ /г	V _{мезо} ^в , см ³ /г	V _{макро} ^г , см ³ /г	V _Σ ^д см ³ /г
HZSM-5 _{mmmm}	334	0,12	0,20	0,34	0,66
HZSM-5m-0,1н	335	0,12	0,20	0,35	0,67
HZSM-5m-0,3н	342	0,12	0,23	0,36	0,71
HZSM-5m-1,0н	343	0,11	0,23	0,36	0,70
HZSM-5m-S-1-0,3н	316	0,10	0,19	0,32	0,61
HZSM-5m-S-2-0,3н	329	0,10	0,19	0,33	0,62
микро-HZSM-5	350	0,15	0,01	0	0,16
микро-HZSM-5-0,3н	390	0,12	0,06	0	0,18

Примечание: а – площадь поверхности методом BET; б - объем микропор; в – объем мезопор; г – объем макропор; д - общий объем

Из представленных в таблице данных видно, что образец HZSM-5_{mmmm} характеризуется удельной поверхностью по БЭТ 334 м²/г и объемом микро-, мезо- и макропор 0,12, 0,20 и 0,34 см³/г соответственно. В результате кислотной обработки 0,3 и 1,0 н растворами лимонной кислоты значения V_{мезо} образца HZSM-5_{mmmm} увеличиваются до 0,23 см³/г. В образце микро-HZSM-5 при кислотной обработке 0,3 н раствором лимонной кислоты объем микропор уменьшается с 0,15 до 0,12 см³/г, а мезопор увеличивается с 0,01 до 0,06 см³/г. В то же время при термопаровой обработке образца HZSM-5_{mmmm} и последующей кислотной обработке (HZSM-5m-S-1-0,3н и H-ZSM-5m-S-2-0,3н) значения V_{микро}, V_{мезо}, V_{макро} снижаются на ~10 %.

Каталитические системы на основе цеолита Y_{mmmm}

Цеолит NY_{mmmm}, характеристики которого приведены в таблицах 15 и 16, является кислотным катализатором жидкофазного трансалкилирования бензола смесью диэтилбензолов в этилбензол, в присутствии которого в интервале температур 200-240 °С при давлении 3,0 МПа, массовом отношении

бензол/диэтилбензол 5/1, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} конверсия диэтилбензола составляет 85-86 % при селективности образования этилбензола 90-94 %.

Показана эффективность использования **цеолита HY_{mmm} в олигомеризации различных олефинов**, представляющих практический интерес. Как известно, олигомеры амиленов могут использоваться непосредственно или после гидрирования в качестве компонентов топлив, например, димеры – в бензинах, а тримеры – в дизельных топливах. Кроме того, децены являются важными прекурсорами в производстве эпоксидов, аминов, синтетических масел, алкилированных ароматических соединений, растворителей и даже весьма ценных душистых веществ. Олигомеризацией высших линейных α -олефинов получают поли- α -олефины (ПАО) – основу для производства высококачественных синтетических масел и смазок. Олигомеры цикленов находят разнообразное практическое применение в качестве растворителей, пластификаторов, компонентов лекарственных средств и косметических материалов.

При исследовании **олигомеризации фракции амиленов на цеолите HY_{mmm}** показано, что практически полная конверсия олефинов ($> 95 \%$) достигается при 110°C , в то время как на микропористом цеолите HY для этого требуется температура около 200°C . В составе олигомеров, полученных в присутствии цеолита HY_{mmm} , содержатся димеры C_{10} (70 %), тримеры C_{15} (25 %) и тетрамеры C_{20} (5 %). Повышение температуры до $180\text{-}200^\circ\text{C}$ позволяет увеличить выход высокомолекулярных олигомеров. При этом состав олигомеров изменяется следующим образом: димеры – 48 %, тримеры – 35 % и тетрамеры 17 %.

Олигомеризация высших α -олефинов (октена, децена) проходит на цеолитных катализаторах с получением изомеров исходных олефинов, олигомеров и небольшого количества продуктов олигомеризации низкомолекулярных углеводородов $\text{C}_3\text{-C}_6$, образующихся в результате деструкции мономеров. Иерархический цеолит HY_{mmm} проявляет высокую активность в реакции: при $180\text{-}200^\circ\text{C}$ конверсия α -олефина (октена или децена) близка к 100 %. Доля олигомеров в составе полученных продуктов составляет от 70 % (давление 2 атм) до 100 % (10 атм). Образующиеся в присутствии цеолита HY_{mmm} олигомеры представлены соединениями со степенью олигомеризации, равной 2-5, в отличие от синтезированных на микропористых цеолитах олигомеров, в которых преобладают димеры.

Впервые в присутствии цеолита HY_{mmm} при $40\text{-}120^\circ\text{C}$ с высокой селективностью 90-94 % были синтезированы димеры циклогептена (1а,б, Схема 1) и циклооктена (2а,б, Схема 1), сохраняющие химическую структуру циклена.

На микропористых цеолитных катализаторах селективно осуществить димеризацию циклоолефинов $\text{C}_7\text{—C}_8$ не удавалось, так как продуктами олигомеризации является сложная смесь соединений, образующихся в результате изомеризации и деструктивных превращений исходных цикленов.

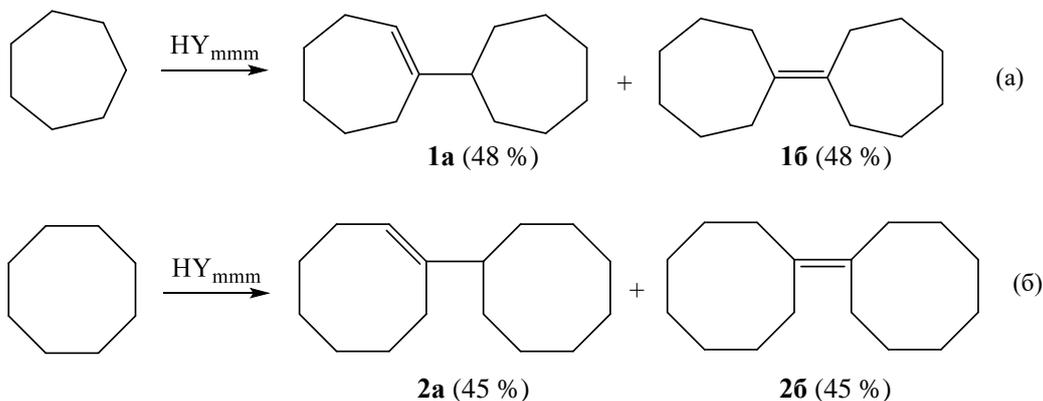


Схема 1 - Синтез димеров циклогептена (а) и циклооктена (б)

Перспективным оказалось использование цеолита HY_{mmm} в синтезе различных N-гетероциклических соединений, в том числе пиридинов и хинолинов - основы для получения большого количества эффективных лекарственных препаратов (сердечно-сосудистых, противотуберкулезных, противовоспалительных, антидепрессантов, антибактериальных, противораковых и др.), сельскохозяйственных химикатов, ингибиторов коррозии, мономеров и антиоксидантов в производстве полимеров.

Пиридины синтезировали реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7 ч^{-1} , мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O} : \text{NH}_3 = 1.0 : 0.8 : 1.5$). При этом образуется смесь пиридинов - пиридин **3**, пиколины **4a-в** (в основном, 3-метилпиридин), лутидины **5** (в основном, 3,5-диметилпиридин) (Схема 2).

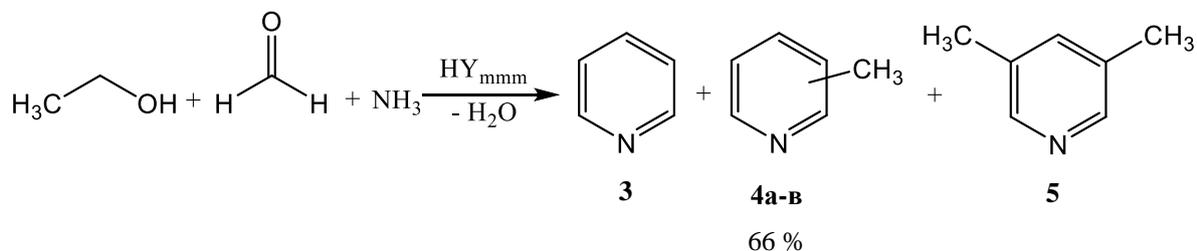


Схема 2 – Синтез пиридинов взаимодействием этанола, формальдегида и аммиака

Цеолит HY_{mmm} проявляет высокую активность и селективность в мультикомпонентной реакции пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком и обеспечивает получение 3,5-диметилпиридина (**6**) с селективностью до 90 % при конверсии спирта 35-40 % (Схема 3). Взаимодействием бутанола-1 с формальдегидом и аммиаком на цеолите HY_{mmm} удалось синтезировать 3,5-диэтилпиридин (**7**) с селективностью 85 % при конверсии 30 % ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Схема 3). Условия реакции: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7 ч^{-1} , мольное соотношение спирт : формальдегид : аммиак = $1.0 : 0.8 : 3.0$).

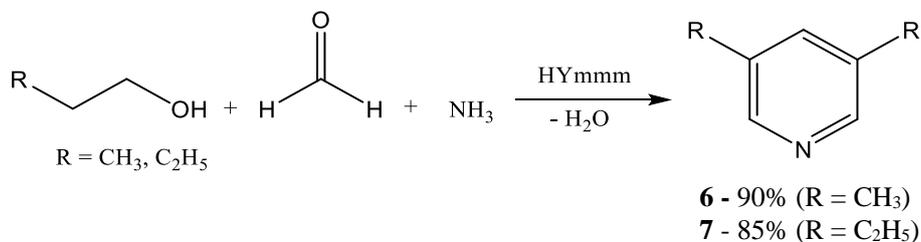


Схема 3 – Синтез 3,5-диалкилпиридинов из спиртов C₃-C₄, формальдегида и аммиака

Полученные результаты значительно превосходят показатели, достигнутые на микропористом цеолите НУ.

Одно из наиболее востребованных производных пиридина – 2-метил-5-этилпиридин, который используется при производстве никотиновой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина.

Иерархический цеолит НУ_{mmm} обеспечивает получение 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком с селективностью 100 % при конверсии альдегида 63 % (10 % мас. катализатора, 150 °С, 3 ч, мольное соотношение CH₃CHO : NH₃ = 1 : 3) (Схема 4).

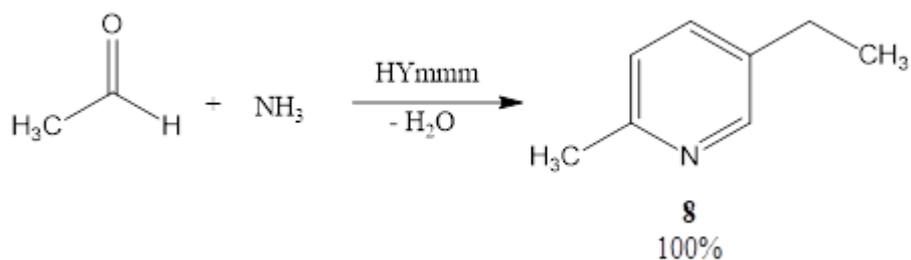


Схема 4 – Синтез 2-метил-5-этилпиридина реакцией ацетальдегида с аммиаком

Для синтеза триалкилпиридинов использовали взаимодействие аммиака с альдегидами (300 °С, 7 ч⁻¹, мольное соотношение C₂H₅CHO : NH₃ = 1 : 3). Так, реакция пропаналь с аммиаком на цеолите НУ_{mmm} идет с образованием 2-этил-3,5-диметилпиридина (**9**): селективность составляет 58 % при полной конверсии альдегида (Схема 5).

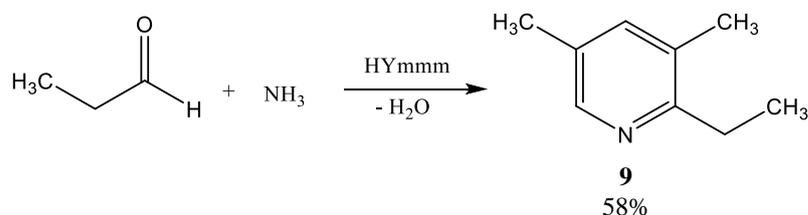


Схема 5 – Синтез 2-этил-3,5-диметилпиридина реакцией пропаналь с аммиаком

Осуществлен синтез диалкилхинолинов (**10а-в**) и диалкилтетрагидрохинолинов (**11а-в**) с суммарной селективностью 65-73 % реакцией анилина с альдегидами C₃-C₅ в присутствии цеолита НУ_{mmm} (конверсия анилина 83-99 %) (Схема 6). Условия

реакции: 160 °С, 20 % мас. катализатора, 6 ч, мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2)

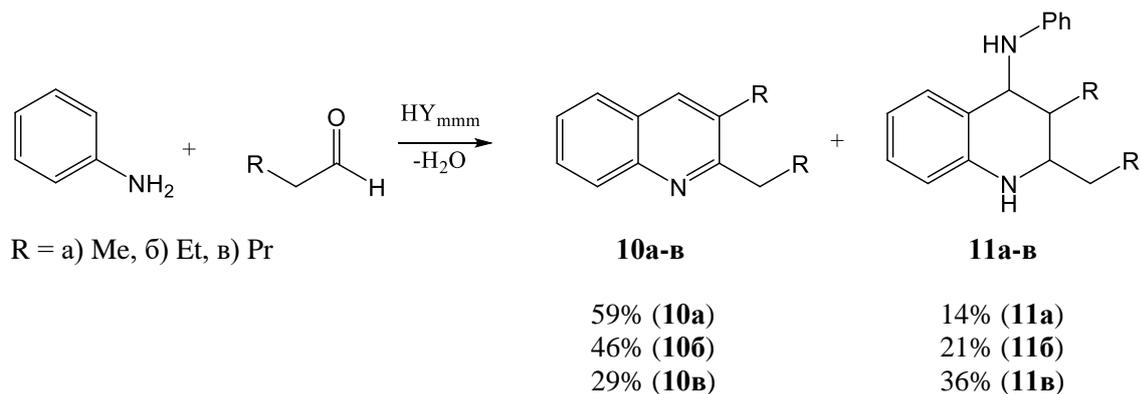


Схема 6 – Реакция анилина с альдегидами C₃-C₅

Показано, что основным продуктом реакции анилина с ацетоном под действием цеолита HY_{mmm} является дигидрохинолин (**12**) (селективность 68 %, количественная конверсия анилина), в то время как на микропористом цеолите HY образуется преимущественно *N*-фенил-2-пропанамин (88 % при конверсии анилина 11 %) (**13**, Схема 7). Условия реакции: 230 °С, 10 % мас. катализатора, 24 ч, мольное соотношение анилин : ацетон = 1 : 2.

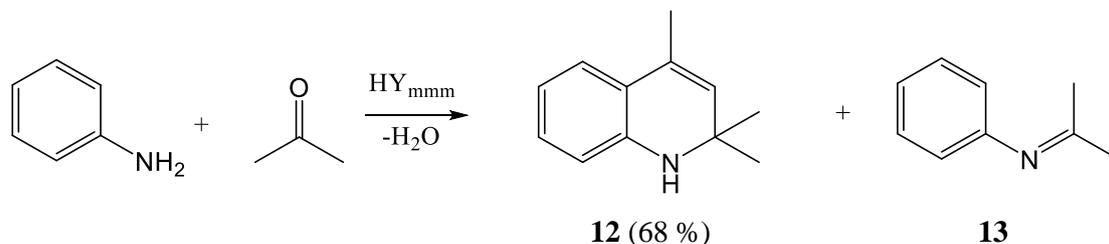


Схема 7 – Реакция анилина с ацетоном

Анилин с ацетофеноном в присутствии цеолита HY_{mmm} в изученных условиях (130 °С, 10 % мас. катализатора, 5 ч, мольное соотношение анилин : ацетофенон = 1 : 2) дает смесь (*E*)-*N*-(1-фенилэтилиден)анилина (**14**), (1*E*,2*E*)-*N*-(1,3-дифенилбут-2-ен-1-илиден)анилина (**15**) и 2-метил-2,4-дифенил-1,2-дигидрохинолина (**16**) при конверсии анилина 80 %, в которой преобладают соединения (**14**) и (**16**) (Схема 8). На микропористом цеолите HY образуется исключительно (*E*)-*N*-(1-фенилэтилиден)анилин (**14**).

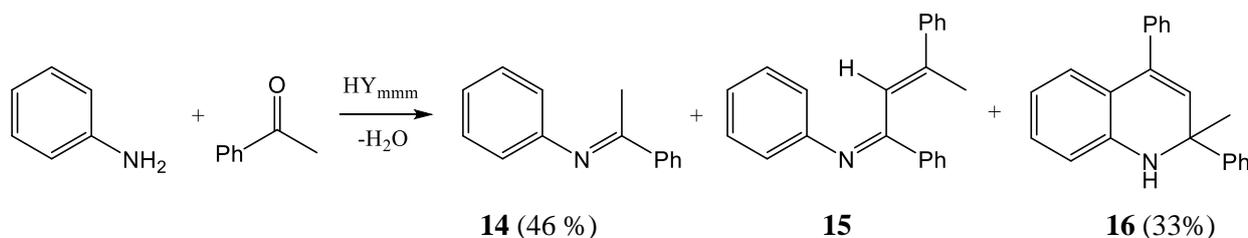


Схема 8 – Взаимодействие анилина с ацетофеноном

0,3%Pt на деалюминированном HMOR_{mmm} – перспективная каталитическая система для гидроизомеризации модельной смеси бензол/*n*-гептан

В современных автомобильных бензинах содержание ароматических углеводородов, в частности бензола, сводится к минимуму, поэтому одним из перспективных процессов является гидроизомеризация бензола, содержащегося в бензиновых фракциях, в экологически более чистый метилциклопентан. Важно отметить, что наряду с превращением бензола увеличивается глубина изомеризации парафиновой части, которая позволяет повысить октановое число бензина.

В качестве катализаторов гидроизомеризации бензола и его смесей с алканами и циклоалканами активно исследуют платиносодержащие бифункциональные катализаторы. Разработана перспективная каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный цеолит HMOR_{mmm} (HMORm-S-0,9н), промотированный 0,3 %мас. Pt (Pt/К-4). Характеристики образца HMORm-S-0,9н приведены в таблицах 18-20. Результаты исследования каталитических свойств образца катализатора Pt/К-4 представлены в таблице 24. При 280 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ в течение всего периода испытания конверсии бензола и *n*-гептана практически не изменяются и остаются на уровне 100 и 90 %мас., а выходы метилциклопентана и изогептанов составляют 16,2-17,5 %мас. и 58,8-61,2 %мас. соответственно.

Таблица 24 – Зависимость конверсии бензола (X_{C₆H₆}) и *n*-гептана (X_{C₇H₁₆}), выходов МЦП и изомеров гептана от продолжительности гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан на образце катализатора Pt/К-4

Продолжительность, ч	2	10	20	30	40	50
X _{C₆H₆}	100	99	98	100	99	98
X _{C₇H₁₆}	90	87	87	91	86	90
Выход МЦП	17,5	16,2	17,1	17,4	16,5	17,3
Выход <i>i</i> -C ₇	61,2	59,1	58,8	60,2	59,3	60,4

280 °С, P=1,5 МПа, ОСПС=2 ч⁻¹, H₂/CH=3 моль/моль

Каталитическая система на основе глубоко декатионированного цеолита ZSM-5_{mmm}

На основе цеолита HZSM-5_{mmm} разработана каталитическая система для синтеза хинолина и его производных (Схема 9), которые применяются в качестве исходных соединений для получения высокоэффективных лекарственных препаратов, фунгицидов и гербицидов для сельского хозяйства, ингибиторов коррозии металлов, экстрагентов, комплексонов, сорбентов и красителей.

Установлено, что при 450 °С, 0,2 ч⁻¹, мольном соотношении анилин : глицерин, равное 1 : 3 - основными продуктами реакции в присутствии цеолита HZSM-5_{mmm} являются хинолин (17) и метилхинолины (2- и 4-изомеры) (18).

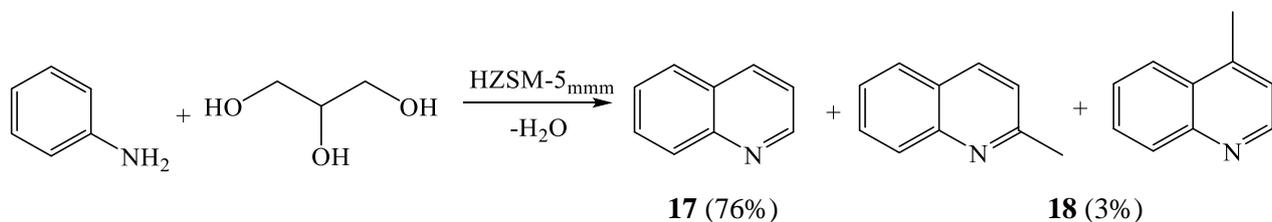


Схема 9 – Взаимодействие анилина с глицерином в присутствии цеолитных катализаторов

Детальное изучение состава продуктов реакции показало, что кроме указанных соединений, в реакционной массе присутствуют алкиланилины (N-метиланилин, N-этиланилин), 3-метилиндол и впервые обнаруженные нами N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинамин, 2-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинамин. Тетрагидрохинолинамины являются промежуточными продуктами взаимодействия анилина с альдегидами, образующимися из глицерина в условиях реакции (акролеин, ацетальдегид), и превращаются в хинолины после элиминирования от них анилина. В присутствии цеолита HZSM-5_{mmm} реакция идет с высокой конверсией анилина (91 %). Селективность образования хинолинов составляет 79 %, при этом в хинолиновой фракции на долю хинолина приходится около 96 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развито новое научное направление в области получения высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки от сернистых соединений и CO₂ природного газа, а также катализаторов для ряда важных промышленных процессов на основе гранулированных цеолитных материалов различных структурных типов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, включающее разработку способов их синтеза и модифицирования с помощью постсинтетических обработок, а также исследования их адсорбционных и каталитических свойств.

Разработанные адсорбционные и каталитические системы более эффективны, чем все известные аналоги. Например, каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MOR_{mmm}, промотированный 0.3 %мас. Pt, позволяет при практически полной конверсии бензола и *n*-гептана достигать наибольшей селективности образования метилциклопентана и изо-гептанов.

К числу фундаментально значимых достижений диссертационной работы следует отнести исследование механизма кристаллизации гранулированных цеолитов A, X, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, в результате которого была предложена стадийная схема, включающая стадии частичного растворения аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомplexами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращения образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизации силикаалюмогидрогеля по механизму

ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

ВЫВОДЫ

1. На основе цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} в различных катионообменных формах разработаны адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного и попутного газов, которые более эффективны, чем аналоги со связующими материалами. При осушке и очистке CH_4 максимальные значения адсорбционной активности: по парам воды, равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmmm} в Ca- и Mg-формах и у цеолита X_{mmmm} в Li- и La-формах; по сероводороду, равные 18-20 мг/г, наблюдаются у цеолита X_{mmmm} в Li-, Na- и K-формах; по CO_2 , равные 104-118 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmmm} в Ca-форме.

2. Разработаны следующие новые каталитические системы:

а) на основе Y_{mmmm} в H-форме для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризации различных олефинов; синтеза пиридинов мультикомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком; получения 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком;

б) каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой dealюминированный MOR_{mmmm} в H-форме, промотированный 0.3 %мас. Pt. При участии разработанного катализатора выходы метилциклопентана и изогептанов составляют 16,2-17,5 %мас. и 58,8-61,2 %мас. соответственно;

в) на основе цеолита $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$ в H-форме предложена перспективная каталитическая система для синтеза хинолина и его производных взаимодействием анилина с глицерином. В присутствии разработанного катализатора селективность образования хинолинов составляет 85 %, при этом в хинолиновой фракции на долю хинолина приходится около 96 %.

3. Предложен новый подход к синтезу гранулированных цеолитных материалов A, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Он основан на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных гранул, содержащих кристаллы цеолита требуемого структурного типа и частицы аморфных алюмосиликатов.

В результате реализации этого подхода:

а) Разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления цеолитов A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$, отдельные стадии которых отработаны на оборудовании ООО «ИСХЗК». Они включают следующую последовательность стадий: смешение в необходимых для синтеза цеолита конкретных структурного типа соотношениях предварительно синтезированного порошкообразного цеолита, природного или синтетического алюмосиликата и порообразующей добавки (водный раствор поливинилового спирта) в количестве 3 % от массы гранул, механическую грануляцию (экструдирование) смеси, сушку и термообработку гранул при 550-650 °С в течение 4-6 часов в атмосфере воздуха, их последующую кристаллизацию в единые сростки кристаллов.

б) Обнаружено, что только при кристаллизации гранул, в которых содержание кристаллической составляющей не меньше содержания аморфной части, возникают очень высокие степени пересыщения по зародышам и формируются сростки наноразмерных кристаллов цеолита, пустоты между которыми представляют собой мезопоры.

в) Установлено, что кристаллизация цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ осуществляется через стадии постепенного растворения аморфного алюмосиликата при его взаимодействии с полигидрооксокомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; дальнейшего их превращения в силикаалюмогидрогель натрия и кристаллизацию последнего по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

4. Выполнено систематическое исследование процесса обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} . Показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. При приготовлении HNa -форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH_4Na -форм наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm} .

5. Найдена зависимость степени декатионирования кристаллических решеток цеолитов NaY_{mmm} , $NaMOR_{\text{mmm}}$ и $NaZSM-5_{\text{mmm}}$ от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550 °C и на ее основе определены условия приготовления упомянутых выше цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» (количество аммиака, десорбируемое в интервале температур 350-550 °C) кислотных центров.

6. Проведено систематическое изучение основных закономерностей удаления алюминия из каркасов цеолитов $HNaY_{\text{mmm}}$, $HMOR_{\text{mmm}}$ и $HZSM-5_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, водяным паром при 500-540 °C и комбинированной обработке (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты). В результате выполненных исследований:

а) Установлено, что кислотная обработка не подвергнутых термопаровой обработке образцов приводит к их деалюминированию и частичной аморфизации кристаллической решетки, особенно цеолита Y_{mmm} .

б) Определены условия комбинированной обработки (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты) цеолитов $HNaY_{\text{mmm}}$, $HMOR_{\text{mmm}}$ и $HZSM-5_{\text{mmm}}$, которые позволяют за счет деалюминирования кристаллического каркаса увеличить модуль (Si/Al) при неизменной степени кристалличности. При этом интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолите с 0,15-0,20 до 0,20-0,23 cm^3/g за счет уменьшения объема микропор, концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает.

в) Разработаны способы приготовления глубоко декатионированных и деалюминированных форм цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. **Travkina, O.S.** Mass Transfer between Liquid and Solid Phases in the Synthesis of High-Crystallinity Granular ZSM-5 with Hierarchical Porous Structure / **O.S. Travkina**, R.Z. Kuvatova, A.K. Ishkildina, I.N. Pavlova, D.Sh. Sabirov // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – V. 62. – P. 813–819.
2. Григорьева, Н.Г. Возможности микропористых и иерархических цеолитов MFI в синтезе азотгетероциклических соединений / Н.Г. Григорьева, **О.С. Травкина**, С.В. Бубеннов, Н.А. Филиппова, А.С. Артемьева, А.В. Байбуртли, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов // *Кинетика и катализ*. – 2022. – Т. 63, № 6. – С. 825- 836.
3. Grigorieva, N.G. Synthesis of Quinolines by the Skraup Reaction: Hierarchical Zeolites vs Microporous Zeolites / N.G. Grigorieva, A.V. Bayburtli, **O.S. Travkina**, S.V. Bubenov, R.Z. Kuvatova, A.S. Artem'eva, B.I. Kutepov // *Chemistry Select*. – 2022. –Т. 7, № 11. – С. e202103532.
4. **Travkina, O.S.** Crystallization of zeolite X from kaolins of various deposits used in adsorbents for drying and removing hydrogen sulfide in natural and associated petroleum gas / **O.S. Travkina**, B.I. Kutepov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2022. – Vol. 58, No. 4. – P. 642-647.
5. **Травкина, О.С.** Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России / **О.С. Травкина**, М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов // *Катализ в промышленности*. – 2021. – Т. 21, №5. – С. 297-307.
6. Khazipova, A.N. Modification of the physicochemical properties of high-crystallinity granular Y zeolite by steam heating and acid treatment / A.N. Khazipova, **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, I.N. Pavlova, B.I. Kutepov, V.A. Dyakonov // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – Т. 61, № 3.– P. 284-291.
7. **Travkina, Olga.** Modern Syntheses and the Use of MOR Type Zeolite in Adsorption and Catalysis / Olga Travkina, K. Ramadan Ahmed, Boris Kutepov // *An introduction to aluminosilicates* / Ed. by Nero Regina Blevins. – USA: Nova science publishers, 2020. – P. 321-361. ISBN 978-1-53617-250-8
8. Kuvatova, R.Z. Development of synthesis of granular ZSM-5 with a hierarchical porous structure / R.Z. Kuvatova, **O.S. Travkina**, K.R. Ahmed, V.I. Zaripov, A.H. Ishkildina, B.I. Kutepov // *3rd International Conference on Advanced Science and Engineering*. – 2020. – № 20. – P. 49-52.
9. Куватова, Р.З. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата / Р.З. Куватова, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // *Катализ в промышленности*. – 2020. – Т. 20, № 5.– С. 328-334.
10. **Travkina, O.S.** Kinetics of mass transfer between liquid and solid phases during crystallization of high crystallinity granular mordenite with hierarchical pore structure / **O.S. Travkina**, I.N. Pavlova, B.I. Kutepov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Т. 60, № 4. – P. 437-443.

11. Шавалеев, Д.А. Синтез гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности / Д.А. Шавалеев, М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, Л.Ф. Габдураманова, И.Е. Алехина // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т.25, №1. – С.93-98.
12. Kutepov, B.I. High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU, and MOR structural types with hierarchical porous structure: Synthesis and properties / B.I. Kutepov, **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova, S.V. Bubenov, S.A. Kostyleva, N.G. Grigor'eva // Petroleum Chemistry. – 2019. – Т. 59, №. 3.– P. 297–309.
13. **Travkina, O.S.** New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroisomerization of benzen-n-heptan mixture / **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, R.Z. Kuvatova, I.N. Pavlova, Narender Nama, B.I. Kutepov // Journal of Porous Materials. – 2019. – Т. 26, № 4.– P. 995-1004.
14. Ahmed, K.R. Catalytic activity of mordenite from natural source in the dimerization of α -methylstyrene / K.R. Ahmed, **O.S. Travkina**, N.G. Grigor'eva, B.I. Kutepov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – 454.– P. 012029.
15. **Travkina, O.S.** Physicochemical and catalytic properties of granular mordenites of high crystallinity degree with a hierarchical porous structure: Influence of post-synthetic treatment / **O.S. Travkina**, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova, A.F. Akhmetov, B.I. Kutepov L.S. Galyautdinova // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. – 2018. – V. 17, № 1. – P. 1-9.
16. **Travkina, O.S.** Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure / **O.S. Travkina**, M.R. Agliullin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, I.G. Danilova, N.G. Grigor'eva, Nama Narender, M.L. Pavlov, B.I. Kutepov // RSC Advances. – 2017. – № 7.– P. 32581–32590.
17. **Травкина, О.С.** Катализаторы на основе морденита. Синтез и свойства / **О.С. Травкина**, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов // Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза / под ред. Р.Н. Бахтизина. – Уфа: Изд-во Нефтегазовое дело, 2017. – С. 104-124. ISBN 978-5-7831-1554-7
18. Павлов, М.Л. Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5 / М.Л. Павлов, Д.А. Шавалеев, Б.И. Кутепов, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, Р.А. Басимова, А.С. Эрштейн, И.М. Герзелиев // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 2. – С. 171-177.
19. **Травкина, О.С.** Изомеризация *n*-гексана на Pt-содержащем мордените, гранулированном без связующих веществ / **О.С. Травкина**, Р.З. Куватова, И.Н. Павлова, К.Р. Ахмед, А.Ф. Ахметов, Б.И. Кутепов // Нефтехимия. – 2016.– Т. 56, № 1.– С. 41-45.
20. Павлов, М.Л. Синтез высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y из каолина/ М.Л. Павлов, **О.С. Травкина**, А.Н. Хазипова, Р.А. Басимова, Н.Н. Шавалеева, Б.И. Кутепов// Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 5.– С. 406-410.
21. Григорьева, Н.Г. Микро- и микро-мезопористые цеолитные катализаторы в синтезе пиридинов / Н.Г. Григорьева, Н.А. Филиппова, А.Н. Хазипова, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности. – 2015. – Т.15, №4. – С. 42-48.

22. Кутепов, Б.И. Новые адсорбенты и катализаторы кислотного-основного типа на основе гранулированных цеолитов типов LTA и FAU без связующих веществ / Б.И. Кутепов, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, А.Н. Хазипова, Н.Г. Григорьева, М.Л. Павлов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 1. – Р. 70-77.
23. Шавалеев, Д.А. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 / Д.А. Шавалеев, **О.С. Травкина**, И.Е. Алехина, А.С. Эрштейн, Р.А. Басимова, М.Л. Павлов // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20, № 1. – С. 58-65.
24. Горшунова, К.К. Влияние условий синтеза на адсорбционные и каталитические свойства цеолита типа морденита / К.К. Горшунова, Ахмед Канаан Рамадан, **О.С. Травкина**, И.Н. Павлова, Н.Г. Григорьева, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 2. – С. 136–141.
25. Саликаев, В.А. Катализаторы на основе высокомолекулярного цеолита типа MOR / В.А. Саликаев, Р.З. Куватова, И.Н. Павлова, **О.С. Травкина**, А.Т. Гильмутдинов // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. – 2014. – № 1. – С. 232-247.
26. Горшунова, К.К. Синтез гранулированного цеолита типа морденита без связующих веществ с иерархической пористой структурой / К.К. Горшунова, **О.С. Травкина**, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов, Р.З. Куватова, Н.А. Аминева // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 12. – С. 1857–1862.
27. Павлова, И.Н. Обменные формы гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ. Синтез и свойства / И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 2. – С. 118-125.
28. Pavlova, I.N. Synthesis and properties exchange forms of granulated binder-free zeolite X / I.N. Pavlova, **O.S. Travkina**, B.I. Kutepov, K.R. Ahmed, A.F. Akhmetov // International Journal of Materials Engineering. – 2012. – V. 2, № 6. – P. 80-83.
29. Павлов, М.Л. Совершенствование способов синтеза порошкообразного цеолита типа морденит / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, **О.С. Травкина**, Ахмед Канаан Рамадан, А.А. Имашева // Нефтегазовое дело. – 2012. – №2. – С. 447-458.
30. Павлов, М.Л. Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства / М.Л. Павлов, **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности. – 2011. – № 4. – С. 42-51.
31. Павлова, И.Н. Адсорбция H_2O , CO_2 , C_6H_6 и $n-C_7H_{16}$ на Са-, Mg-, К-, Н-формах гранулированного цеолита Х без связующих веществ / И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, **О.С. Травкина** // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 5. – С. 752-755.
32. **Травкина, О.С.** Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA и FAU из каолинов Просяновского, Глуховского и Кыштымского месторождений / **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов, М.Л. Павлов // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 6. – С. 332-336.
33. **Травкина, О.С.** Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA и FAU из каолинита / **О.С. Травкина**, Б.И. Кутепов, Н.А. Аминева, К.К. Горшунова // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 1170-1174.