

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Ишкильдина Алина Хайдаровна

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ ZSM-5 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Направление 04.06.01 – Химические науки
Кинетика и катализ

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2024

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Травкина Ольга Сергеевна
доктор химических наук, доцент

Рецензенты:

Григорьева Нелля Геннадьевна
доктор химических наук, доцент, ИНК
УФИЦ РАН

Ахметов Арслан Фаритович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО УГНТУ

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «18» сентября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, проспект Октября, 69.

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.

Цеолит ZSM-5 наиболее часто используют в качестве компонента промышленных катализаторов следующих процессов нефтепереработки и нефтехимии: крекинг, гидрокрекинг, изомеризация ксилолов, гидроизомеризация n-парафинов, диспропорционирование и dealкилирование толуола, алкилирование бензола олефинами. Применение цеолита в кислотных и бифункциональных катализаторах обусловлено наличием в них после декатионирования сильных Бренstedовских 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 катализаторов используют 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 гранулированного цеолита ZSM-5 с использованием каолинов (природных алюмосиликатов с отношением $\text{Si}/\text{Al}=1$) и синтетических алюмосиликатов с отношением Si/Al не более 15. Синтезированные кристаллические алюмосиликаты представляли собой единые сростки кристаллов и не содержали связующих веществ. К сожалению, пористая структура материалов, полученных с использованием каолинов, в основном сформирована из микропор, поэтому в проточных системах при малых временах контакта они оказались менее эффективны, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом. Введение в состав гранул синтетического алюмосиликата позволила получить материал с развитой пористой структурой,

однако соотношение Si/Al не превышало 15, что приводило к увеличению кислотности катализатора и, как следствие, протеканию побочных реакций при испытании в каталитических процессах.

В связи с изложенным выше, актуальна разработка перспективного для промышленного внедрения способа приготовления гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (далее – цеолит ZSM-5h) и создание на его основе высокоэффективных катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья.

Цель настоящей работы состояла в разработке способа получения гранулированного цеолита ZSM-5 ($\text{Si/Al} \geq 15$) высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и исследовании его физико-химических и каталитических свойств.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие наиболее важные задачи:

- изучение влияния физико-химических свойств синтетического алюмосиликата на характеристики формирующегося при последующей кристаллизации порошкообразного цеолита ZSM-5;
- исследование процесса кристаллизации в растворах силиката натрия гранул, содержащих различные количества цеолита ZSM-5 и синтетического аморфного алюмосиликата, и определение условий формирования гранулированных цеолитов ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой;
- определение влияния обмена Na^+ на H^+ на физико-химические характеристики гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой;
- разработка способа регулирования концентрации и силы кислотных центров, а также характеристик пористой структуры катион-декатионированных форм гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности за счет dealюминирования водными растворами лимонной кислоты;
- исследование каталитических систем на основе гранулированного цеолита ZSM-5, отличающихся силой и концентрацией кислотных центров, характеристиками пористой структуры в неокислительной конверсии метана.

Научная новизна результатов. Разработан способ приготовления гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности в Na-форме, который основан на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформированных гранул, содержащих 50-60 %мас. порошкообразного цеолита ZSM-5 и 40-50 %мас. синтетического аморфного алюмосиликата с отношением $\text{Si/Al} = 15$. Показано, что пористая структура такого цеолита ZSM-5 сформирована из микро-, мезо- и макропор. При этом объемы микро-, мезо- и макропор равны 0.12, 0.20 и 0.34 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно.

- Установлено, что различия в физико-химических характеристиках аморфных алюмосиликатов, приготовленных осаждением из растворов алюмината и силиката

натрия и двухстадийным золь-гель синтезом с использованием тетраэтилортосиликата и нитрата алюминия оказывают существенное влияние на морфологию и дисперсность кристаллов образцов полученного из них порошкообразного цеолита ZSM-5. Из аморфного алюмосиликата, приготовленного осаждением из растворов алюмината и силиката натрия, формируются кристаллы игольчатой формы длиной 1-2 мкм, из аморфного алюмосиликата, полученного золь-гель методом – форму вытянутых призм размерами от 50 до 200 нм.

- Обнаружено, что для полной замены катионов Na^+ на NH_4^+ в гранулированном цеолите ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой с целью получения его кислотной формы необходимо провести не менее 3 обменных обработок в растворе нитрата аммония при 80-90⁰С в течение 1-2 часов. При последующей термообработке в атмосфере воздуха при 550-600⁰С в течение 3-4 часов формируется Н-форма цеолита.

- Определены условия увеличения соотношения Si/Al с 24,0 до 37,0 в гранулированном цеолите ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой за счет dealюминирования в водном растворе лимонной кислоты при незначительном снижении степени кристалличности. При этом интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолите с 0.20 до 0.25 см³/г за счет уменьшения объема микропор.

- Показано, что гранулированный цеолит ZSM-5 в Н-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структуры после dealюминирования и промотирования 4%мас. Мо, представляет собой перспективную каталитическую систему для неокислительной конверсии метана.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется тем, что установлены закономерности кристаллизации синтетических алюмосиликатов, полученных осаждением из растворов алюмината и силиката натрия и двухстадийным золь-гель синтезом с использованием тетраэтилортосиликата и нитрата алюминия. Показано, что кристаллизация протекает через стадии растворения, образования силикаалюмогидрогеля и его последующей кристаллизации по механизму ориентированного наращивания на имеющихся в составе гранул кристаллов цеолита.

Обнаружено, что способ приготовления синтетического алюмосиликата оказывают существенное влияние на морфологию и дисперсность кристаллов образцов полученного из них порошкообразного цеолита ZSM-5.

Установлено, что при декатионировании и dealюминировании цеолита ZSM-5h формируется система, 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 разработан перспективный для практической реализации способ синтеза гранулированного

цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности в Na-форме, который основан на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул.

На основе гранулированного цеолита ZSM-5h в H-форме, промотированного 4%мас. Мо, предложена перспективная каталитическая система для неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

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 ZSM-5, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов, применении современных физико-химических методов исследования образцов, сопоставлении экспериментальных результатов с данными других исследователей.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка способѣ приготовления гранулированного цеолита ZSM-5h;
2. Установление основных стадий кристаллизации порошкообразного цеолита ZSM-5 с использованием синтетических аморфных алюмосиликатов, приготовленных методом осаждения и двухстадийным золь-гель медом;
3. Определение влияния катионного обмена на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры цеолита ZSM-5h;
4. Определение влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолита ZSM-5h;
5. Определение каталитических свойств катион-декатионированного и деалюминированного цеолита ZSM-5h в неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Степень достоверности результатов. 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.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: 10-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Москва, 2024); Тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2023); Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ – оз. Байкал, 2022); Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной

конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2022); Материалы II Международной Российско-Азербайджанской научной конференции, посвящённой 880-летию Великого Азербайджанского поэта-просветителя Низами Гянджеви (г. Уфа, 2021); Материалы VI Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2021); International Conference on Advanced Science and Engineering, Duhok, Kurdistan Region (Iraq, 2020)

Личный вклад автора. Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и обсуждении полученных результатов, их апробации, подготовки статей и тезисов докладов по теме работы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 15 научных трудов, из них 6 статей в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, тезисы 9 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 112 страницах машинописного текста, включает 2 схемы, 16 рисунков и 12 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (148 наименований).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Травкиной О.С. за выбор направления исследования и постоянную поддержку в ходе выполнения работы, к.х.н. Куватовой Р.З. за методическое руководство и обсуждение полученных результатов.

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 и каталитических свойствах ZSM-5 материалов. На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики синтеза, постсинтетических обработок, исследования физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств порошкообразных цеолитов NaZSM-5, а также гранулированного цеолита NaZSM-5h.

При изучении процесса кристаллизации синтетических алюмосиликатов в порошкообразные цеолиты 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 синтетических алюмосиликатов отличается от состава цеолита ZSM-5 недостатком натрия и 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 синтетических алюмосиликатов, 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 модифицирования физико-химических свойств цеолита ZSM-5h использовали постсинтетические термохимические обработки в водных растворах кислот. Обработке подвергали HNa-формы цеолита.

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 $\text{CuK}\alpha$ излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ 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 ^{27}Al . 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 AlCl_3 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/P_0 от 0.05 до 0.2. Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЈН (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 использовали эксикаторный метод.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99,99% об.) проводили в реакторе проточного типа при 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. В кварцевый реактор загружали 1 см³ катализатора (фракционный состав: от 0,5 до 1,0 мм). Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ГК «Новые технологии», Россия) через каждые 40 мин каталитического эксперимента. Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку ВР-1 PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Для оценки каталитических свойств образцов определяли степень превращения метана и выход образующихся газообразных и жидких продуктов реакции

В **третьей главе** приведены результаты исследований, направленных на разработку с использованием синтетических источников алюминия и кремния, способов кристаллизации порошкообразного и гранулированного цеолитов ZSM-5h.

Синтез и исследование физико-химических свойств порошкообразного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности

Способ синтеза гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой включает стадию синтеза высокодисперсного цеолита, от характеристик которого во многом зависят физико-химические свойства конечного продукта. В литературе описаны способы синтеза порошкообразного цеолита ZSM-5 с использованием в качестве сырья природных алюмосиликатов¹². Однако, стадии кристаллизации в представленных работах предшествует стадия предварительной термической или химической обработки природного алюмосиликата для получения цеолита ZSM-5 с отношением Si/Al более 15.0. Этих стадий можно избежать, если использовать для синтеза синтетический алюмосиликат с заданными свойствами. Поэтому в данном разделе рассмотрено

¹ M. Wu, W. Jiang, J. Jiang, Y. Zou, P. Zhang et. al. // Bull. Mater. Sc. – 2020. – V. 43. – Iss. 289. – P. 1-9.

² P.F. Corregidor, D.E. Acosta, H.A. Destéfani // Ind. Eng. Chem. Res. – 2018. – V. 57. – Iss. 41. – P. 13713-13720.

влияние способа приготовления синтетического алюмосиликата на характеристики формирующегося при последующей кристаллизации цеолита ZSM-5. Характеристики приготовленных образцов цеолита ZSM-5 сравнивали с характеристиками образца цеолита ZSM-5 фирмы «Zeolyst» с соотношением Si/Al, равным 25, и степенью кристалличности, близкой к 100% (ZSM-5 (Zeolyst)).

Для дальнейших экспериментов двумя различными способами были получены аморфные алюмосиликаты: осаждением из раствора силиката натрия раствором сернокислого алюминия (АС) и золь-гель методом (ASM).

В результате изучения химического состава полученных аморфных алюмосиликатов было установлено, что отношение Si/Al в них близко к 15 (Таблица 1). В образцах, полученных после кристаллизации аморфных алюмосиликатов, ZSM-5 (АС) и ZSM-5 (ASM), отношения Si/Al равны 23 и 24, соответственно.

Таблица 1 – Химический состав образцов алюмосиликатов до и после кристаллизации

Образец	Химический состав, %мас.			Отношение Si/Al
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
ZSM-5 (Zeolyst)	0.01	3.3	96.7	25
АС	5.4	5.0	89.6	15
ASM	0	5.3	94.7	15
ZSM-5 (АС)	3.4	3.4	93.2	23
ZSM-5 (ASM)	3.2	3.3	93.5	24

На рисунке 1 приведены рентгенограммы образцов ZSM-5 (АС), ZSM-5 (ASM) и ZSM-5 (Zeolyst).

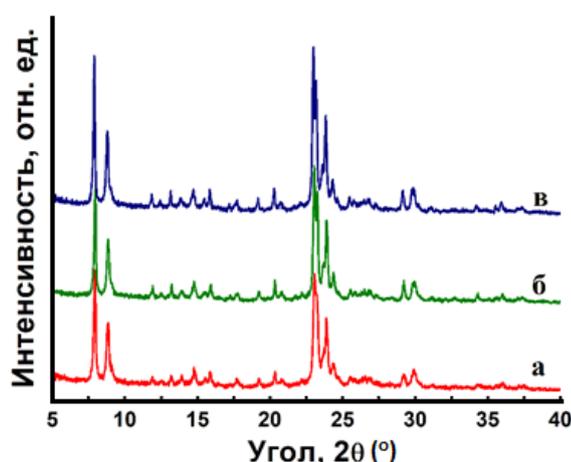


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов: *a* – ZSM-5 (АС), *б* – ZSM-5 (ASM), *в* – ZSM-5 (Zeolyst).

Видно, что на рентгенограммах всех образцов основные интенсивные рефлекссы наблюдаются при углах дифракции 7.92, 8.94, 23.04, 23.38 и 23.94°. Эти рефлекссы

характерны только для цеолита ZSM-5 (структурный тип MFI). Степени кристалличности образцов цеолитов ZSM-5 (AC), ZSM-5 (ASM) и ZSM-5 (Zeolyst) составляют 97, 98 и 100 %, соответственно.

Результаты изучения с помощью сканирующей электронной микроскопии морфологии частиц образцов AC, ASM, ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM) приведены на рисунке 2.

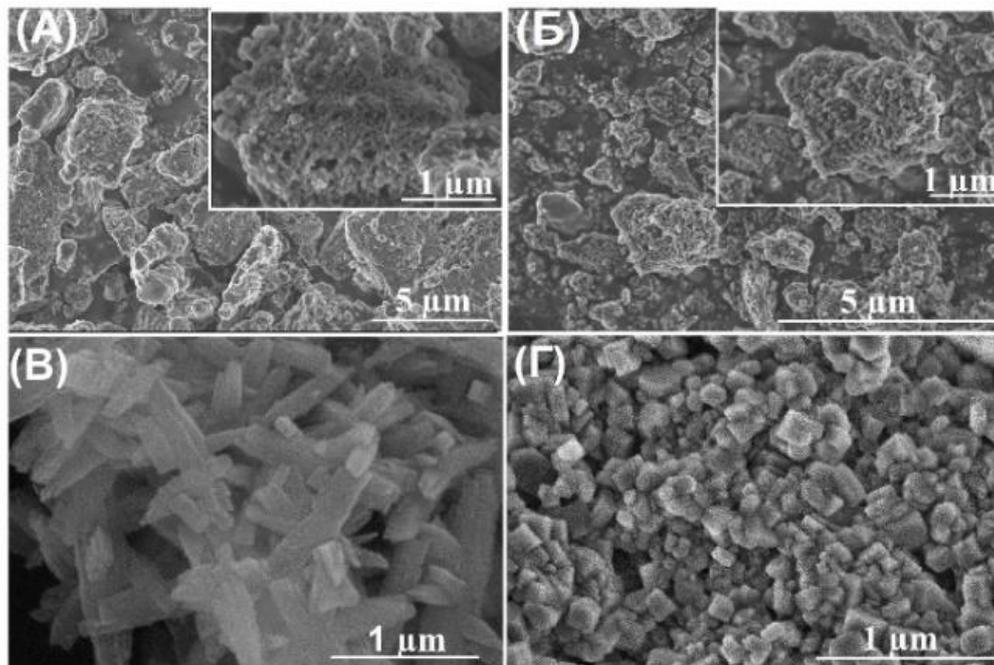


Рисунок 2 – Снимки СЭМ образцов: а – AC, б – ASM; в – ZSM-5 (AC); г – ZSM-5 (ASM).

Из приведенных снимков видно, что образцы аморфных алюмосиликатов AC и ASM состоят из глобулярных агрегатов различной формы и размеров. Размеры основной части агрегатов изменяются от 2 до 5 мкм. В небольших количествах присутствуют частицы гораздо меньших размеров.

Морфология и дисперсность образцов ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM) существенно отличаются. Из образца AC образуются кристаллы цеолита ZSM-5 игольчатой формы длиной 1-2 мкм. При кристаллизации образца ASM образуются агрегаты в виде призм размерами от 50 до 200 нм. Обращает на себя внимание, что формируются достаточно однородные по размерам сростки кристаллов. Средний размер сростков кристаллов, полученных из образца ASM в два раза меньше, чем из образца AC.

Формирование кристаллов обоих образцов цеолита ZSM-5 осуществляется через одни и те же стадии, однако соотношения скоростей отдельных стадий кристаллизации различны из-за разной реакционной способности образцов AC и ASM. Поэтому морфология и дисперсность полученных кристаллов образцов ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM) сильно отличаются.

На рисунке 3 приведены изотерма адсорбции азота на образцах ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM). Из представленного рисунка видно, что для представленных образцов наблюдаются изотермы IV типа с петлей гистерезиса типа H3 по классификации

ИЮПАК с резким подъемом при давлении $P/P_0 \sim 1$, которая характерна для микро-мезопористых материалов. Следует отметить, что на изотерме присутствует резкий подъем при низких давлениях, что указывает на наличие микропор.

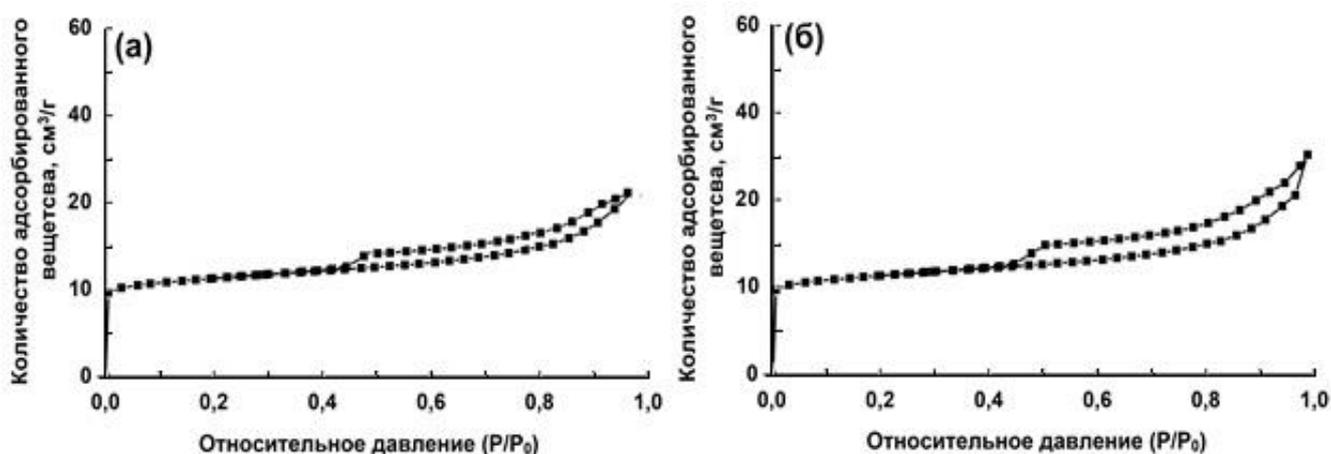


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции азота на образцах цеолита ZSM-5: *a* – ZSM-5 (AC), *б* – ZSM-5 (ASM).

В таблице 2 приведены характеристики пористой структуры образцов ZSM-5 (Zeolyst), ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM).

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры образцов ZSM-5 (Zeolyst), ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM)

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г
ZSM-5 (Zeolyst)	378	0.10	0.09	0.19
ZSM-5 (AC)	385	0.11	0.09	0.21
ZSM-5 (ASM)	413	0.11	0.12	0.24

Примечание: $S_{\text{БЭТ}}$ – площадь поверхности по БЭТ; $V_{\text{микро}}$ – удельный объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – удельный объем мезопор; V_{Σ} – общий удельный объем пор

Из данных таблицы видно, что характеристики пористой структуры образцов ZSM-5 (Zeolyst) и ZSM-5 (AC) близки. В структуре наблюдается наличие как микропор, так и небольшое количество мезопор. В то же время для пористой структуры цеолита, полученного кристаллизацией образца ASM, характерно увеличение объема мезопор, которые формируются при неполном срастании первичных кристаллов.

В таблице 3 приведены результаты изучения равновесных адсорбционных емкостей образцов цеолита ZSM-5.

Таблица 3 – Равновесные адсорбционные емкости образцов ZSM-5 (Zeolyst), ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM)

Образец	Равновесные* адсорбционные емкости (см ³ /г) по:	
	воде	гептану
ZSM-5 (Zeolyst)	0.12	0.14
ZSM-5 (AC)	0.12	0.14
ZSM-5 (ASM)	0.12	0.18

* - P/Ps = 0.8, T = 25 °C

Из приведенных результатов следует, что величины равновесных адсорбционных емкостей по парам воды и гептана образцов ZSM-5 (AC) и ZSM-5 (ASM) близки к предельным для цеолита ZSM-5, и свидетельствуют о их высокой степени кристалличности и фазовой чистоте. Однако, адсорбционные емкости по парам гептана у цеолита, полученного кристаллизацией образца ASM выше, чем у образцов ZSM-5 (Zeolyst) и ZSM-5 (AC), для которых характерна микропористая структура и наблюдается объемное заполнение пор. В образце ZSM-5 (ASM) дополнительно присутствуют мезопоры, в которых происходит капиллярная конденсация паров гептана.

Разработка способа синтеза гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с мольным отношением Si/Al = 25 и иерархической пористой структурой (NaZSM-5h)

Выше показано, что с использованием синтетического алюмосиликата можно синтезировать порошкообразные цеолиты 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.

Процесс формирования цеолита NaZSM-5h изучали при кристаллизации трех составов предварительно сформованных гранул (Таблица 4).

Таблица 4 – Содержание* цеолита и аморфного алюмосиликата в исходных гранулах

Образец	Цеолит ZSM-5, мас. %	Аморфный алюмосиликат, мас. %
ZSM-5(10)	10	90
ZSM-5(30)	30	70
ZSM-5(60)	60	40

* - в пересчете на сухое вещество.

Полученные гранулы подвергали кристаллизации при 120–160°C в течение 24-120 часов в растворе силиката натрия с добавлением темплата при следующем составе реакционной смеси: $11\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,3\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 2240\text{H}_2\text{O}$ (где R- темплата). При этом содержащийся в гранулах аморфный алюмосиликат превращался в кристаллы цеолита ZSM-5, и гранулы становились едиными сростками кристаллов. После кристаллизации гранулы отделяли от жидкой фазы, затем отмывали от избытка щёлочи до pH ~ 8,0-9,0, высушивали при 140-150°C и прокачивали при 550-600°C с целью удаления темплата.

На рисунке 4 приведены результаты исследования методом РФА кристаллической структуры образцов: микропористого цеолита ZSM-5, гранулированных образцов до (ZSM-5(10), ZSM-5(30) и ZSM-5(60)) и после кристаллизации (NaZSM-5h(10), NaZSM-5h(30) и NaZSM-5h(60)).

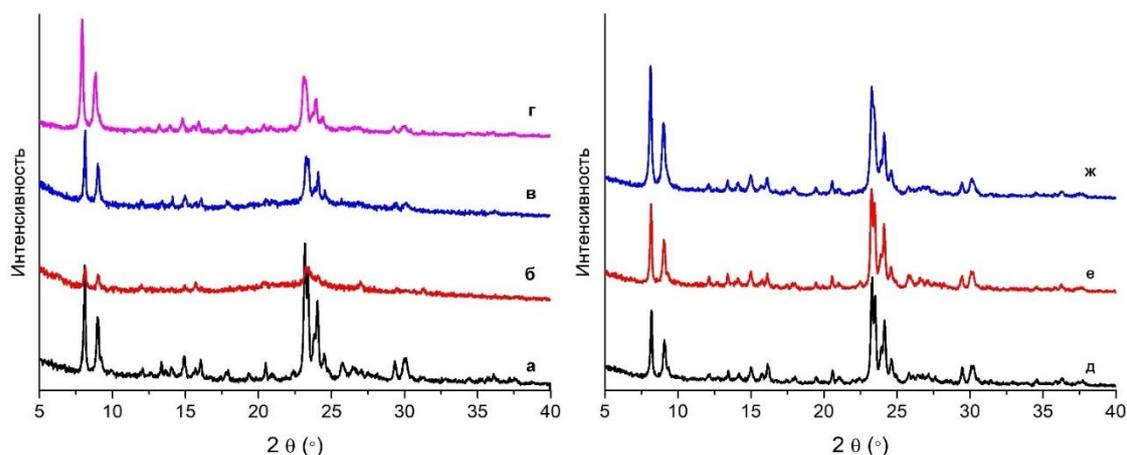


Рисунок 4 - Рентгенограммы образцов цеолита ZSM-5: (а) микропористый цеолит NaZSM-5; (б) ZSM-5(10); (в) ZSM-5(30); (г) ZSM-5(60); (д) NaZSM-5h(10); (е) NaZSM-5h(30) и (ж) NaZSM-5h(60).

Видно, что на всех рентгенограммах присутствуют рефлексы при следующих углах дифракции: 7.94° , 8.89° , 13.24° , 13.95° , 14.77° , 15.50° , 23.08° , 23.25° , 23.40° , 23.82° , 23.96° , 29.90° , 30.26° . Эти рефлексы характерны только для цеолитов типа MFI. Гало в области 2θ от 15 до 30° на рентгенограммах образцов ZSM-5(10); ZSM-5(30) и ZSM-5(60) свидетельствует о наличии аморфной фазы. После кристаллизации и ионного обмена катионов Na^+ на катионы H^+ на дифрактограммах всех образцов наблюдаются рефлексы, относящиеся только к цеолиту ZSM-5, при этом гало отсутствует. Степени кристалличности образцов NaZSM-5, NaZSM-5h(10), NaZSM-5h(30) и NaZSM-5h(60) близки к 100%.

На рисунке 5 представлены изображения образцов NaZSM-5, ZSM-5(10), ZSM-5(30) и ZSM-5(60), а на рисунке 6 – NaZSM-5h(10), NaZSM-5h(30) и NaZSM-5h(60), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Видно, что исходные гранулы (Рисунок 5) состоят из частиц аморфного алюмосиликата и кристаллов цеолита NaZSM-5 в форме параллелепипеда с длиной большей стороны от 70 до 100 нм.

Все образцы NaZSM-5h (Рисунок 6) представляют собой сростки исходных и вновь образованных кристаллов цеолита ZSM-5 различной морфологии. Из результатов расчетов следует, что средние размеры кристаллов образцов NaZSM-5h(10), NaZSM-5h(30) и NaZSM-5h(60) составляют 322, 201 и 83 нм, соответственно.

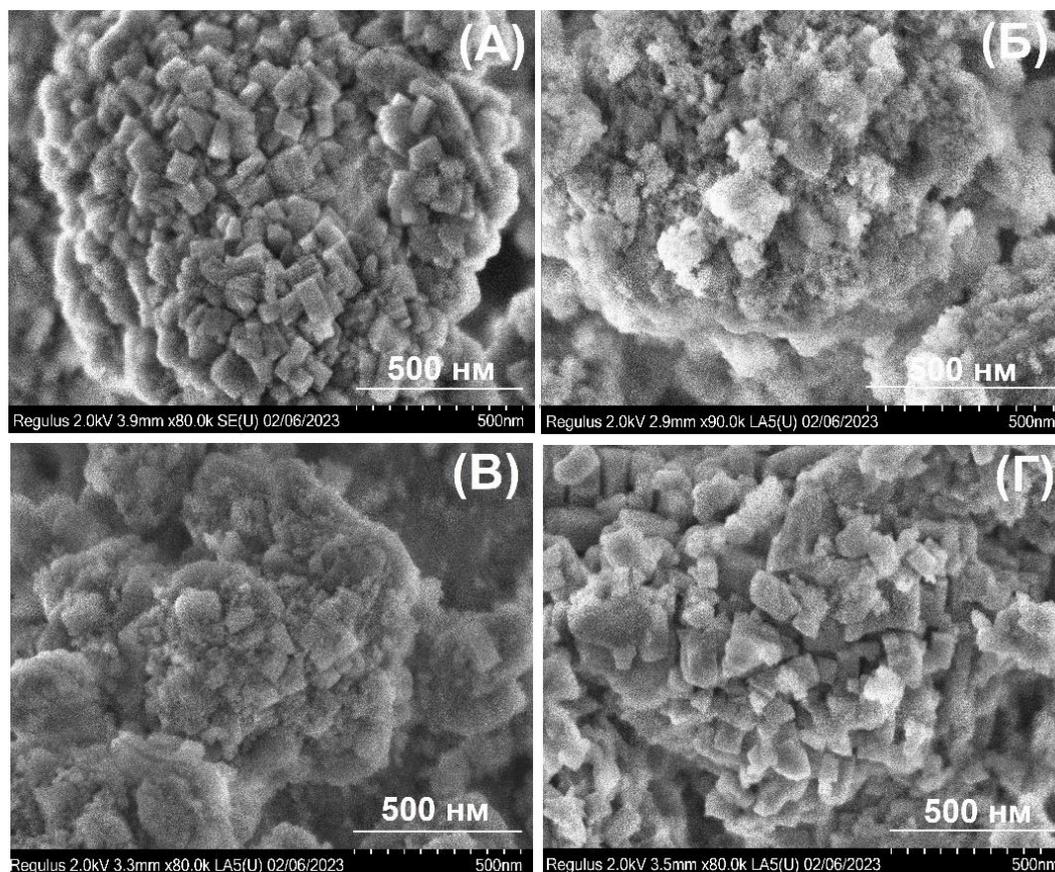


Рисунок 5 - СЭМ - изображения образцов: (а) NaZSM-5; (б) ZSM-5(10); (в) ZSM-5(30) и (г) ZSM-5(60).

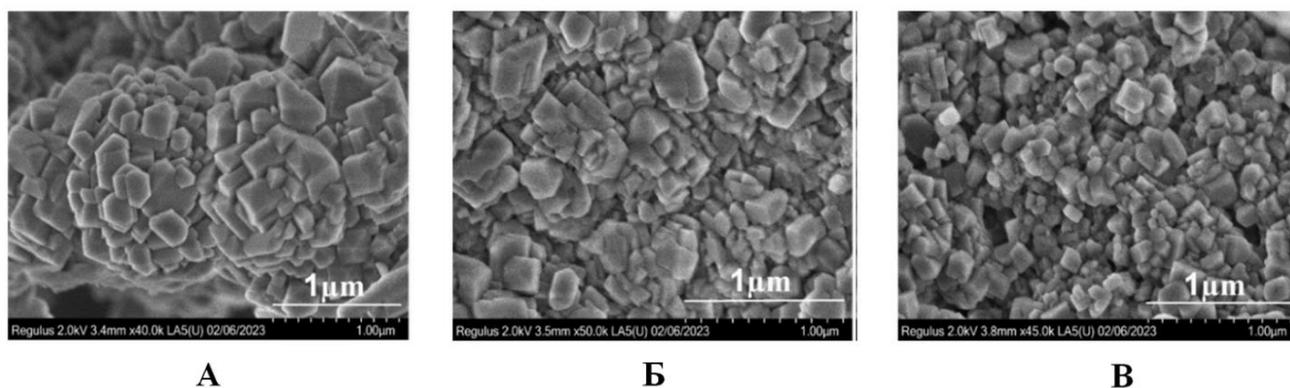


Рисунок 6 - СЭМ - изображения образцов: (а) NaZSM-5h(10), (б) NaZSM-5h(30) и (в) NaZSM-5h(60).

В таблице 5 приведены характеристики пористой структуры образцов аморфного алюмосиликата, микропористого цеолита ZSM-5, гранул до и после кристаллизации по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 5 - Характеристики пористой структуры аморфного алюмосиликата и образцов цеолита ZSM-5

Образец	$S_{БЭТ}^a$ (m^2/g)	$V_{микро}^b$ (cm^3/g)	$V_{мезо}^b$ (cm^3/g)	$V_{макро}^g$ (cm^3/g)
NaZSM-5	285	0.11	0.02	-
Аморфный алюмосиликат	160	0.01	0.56	-
ZSM-5(10)	183	0.03	0.40	0.39
ZSM-5(30)	215	0.04	0.31	0.42
ZSM-5(60)	263	0.07	0.25	0.49
NaZSM-5 _h (10)	239	0.10	0.05	0.34
NaZSM-5 _h (30)	284	0.11	0.08	0.31
NaZSM-5 _h (60)	295	0.13	0.19	0.29

Примечание: а – удельная поверхность; б, в и г – удельный объем микро-, мезо- и макропор, соответственно

Из представленных данных видно, что образец NaZSM-5 характеризуется объемом микропор $0.11 \text{ cm}^3/g$ и удельной поверхностью по БЭТ $285 \text{ m}^2/g$. Полученные результаты согласуются с литературными данными для данного цеолита. Пористая структура аморфного алюмосиликата состоит в основном из мезопор, их объем составляет $0.56 \text{ cm}^3/g$, удельная поверхность – $160 \text{ m}^2/g$. В исходных гранулах с повышением содержания цеолита ZSM-5 с 10 до 60% увеличиваются значения удельной поверхности с 183 до $263 \text{ m}^2/g$, объема микропор с 0.03 до $0.07 \text{ cm}^3/g$ и макропор с 0.39 до $0.49 \text{ cm}^3/g$, объем мезопор уменьшается с 0.40 до $0.25 \text{ cm}^3/g$.

Размеры мезопор у образцов NaZSM-5h(10) и NaZSM-5h(30), рассчитанные по методу ВЛН, изменяются от 2 до 100 нм, а у образца NaZSM-5h(60) – от 2 до 10 нм.

При переходе от образца NaZSM-5h(10) к образцу NaZSM-5h(60) удельная поверхность увеличивается с 239 до 295 м²/г, объем микропор – с 0.10 до 0.13 см³/г, мезопор – с 0.05 до 0.19 см³/г, в то же время объем макропор уменьшается с 0.34 до 0.29 см³/г.

Таким образом, из полученных результатов следует, что при кристаллизации происходит трансформация пористой структуры гранул. До кристаллизации она состоит из микропор отдельных кристаллов цеолита, мезопор аморфного алюмосиликата и мезо-макропор, представляющих собой пустоты между отдельными кристаллами и частицами аморфного материала. При его кристаллизации гранулы превращаются в единые сростки кристаллов. Формируется дополнительное количество микропор вновь образованных кристаллов, а также более крупных по размеру вторичных пор в результате образования сростков отдельных кристаллов. Размеры вторичных пор зависят, в основном, от дисперсности кристаллов, из которых формируются сростки. В сростках кристаллов размером 1-10 мкм образуются макропоры, а в сростках нанодисперсных кристаллов – мезопоры. В результате, в гранулах образцов NaZSM-5h(10), NaZSM-5h(30) и NaZSM-5h(60) формируется иерархическая пористая структура (микро-, мезо- и макропоры). При этом образец NaZSM-5h(60) с наименьшим средним размером кристаллов (83 нм) обладает наибольшим удельным объемом мезопор.

В результате проведенных исследований разработан способ синтеза гранулированного цеолита ZSM-5 в Na-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, обобщенная стадийная схема которого представлена на рисунке 7.



Рисунок 7 - Обобщенная стадийная схема приготовления гранулированного цеолита NaZSM-5h

В четвертой главе приведены результаты изучения влияния постсинтетических обработок цеолита NaZSM-5_h на физико-химические и каталитические свойства синтезируемых бифункциональных каталитических систем.

Известно, что цеолиты проявляют каталитическую активность, в первую очередь, в H-форме. Установлено, что для приготовления NaZSM-5_h со степенью обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ не менее 0,9 необходимы 3 обменные обработки с последующей термообработкой при 550-600°C.

Модифицирование физико-химических свойств цеолита NaZSM-5_h при деалюминировании его кристаллической решетки

Постсинтетические обработки порошкообразного ZSM-5 – удобный метод модифицирования его кислотных свойств и структуры при приготовлении промышленных катализаторов. В то же время отсутствует информация о влиянии постсинтетических обработок на физико-химические свойства цеолита NaZSM-5_h в катион-декационированных формах. Поэтому следующим этапом наших исследований стало изучение возможности модифицирования физико-химических свойств цеолита NaZSM-5_h в H-форме за счет частичного деалюминирования его кристаллической решетки. Исследовали влияние обработки в водных растворах лимонной кислоты различной концентрации (образцы серии HZSM-5_h-0,1H ÷ HZSM-5_h-1H). Для сравнения таким же обработкам был подвергнут образец порошкообразного микропористого ZSM-5 в H-форме (образцы микро- HZSM -1H).

В таблице 6 приведены значения степень деалюминирования, степеней кристалличности (СК), мольного отношения Si/Al порошкообразного и гранулированных образцов цеолита ZSM-5 до и после постсинтетических обработок.

Таблица 6 – Степень деалюминирования, степень кристалличности и Si/Al в порошкообразных и гранулированных образцах цеолита ZSM-5 до и после постсинтетических обработок

Образец	Степень деалюминирования, %	Степень кристалличности, %	Si/Al
микро- HZSM-5	-	98	25,0
микро-HZSM-5-1,0H	39,2	79	43,0
HZSM-5 _h	-	98	24,0
HZSM-5 _h -0,1H	0	98	24,0
HZSM-5 _h -0,3H	23,1	98	31,2
HZSM-5 _h -1,0H	34,9	92	37,0

Максимальное dealюминирование в HZSM-5h наблюдается при обработке 1,0 н раствором лимонной кислоты, при этом степень dealюминирования составляет 34,9 %.

По данным рентгенофазового анализа показано, что увеличение концентрации кислоты до 1,0 Н в HZSM-5h приводит к снижению степени кристалличности до 92%, что связано с удалением алюминия непосредственно из кристаллической решетки. Отношение Si/Al увеличивается с 24,0 до 37,0.

В таблице 7 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота. Видно, что гранулированный иерархический цеолит HZSM-5h характеризуется объемом микропор 0,12 см³/г и удельной поверхностью по БЭТ 334 м²/г. При кислотной обработке этого образца 1,0 н раствором лимонной кислоты объем микропор уменьшается до 0,10 см³/г за счет их частичного разрушения, и формируются мезопоры (0,25 см³/г).

Таблица 7 – Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}^{\text{д}}, \text{ см}^3/\text{г}$
микро- HZSM-5	350	0,15	0,01	0	0,16
микро-HZSM-5-1,0Н	390	0,12	0,06	0	0,18
HZSM-5 _h	334	0,12	0,20	0,34	0,64
HZSM-5 _h -0,1Н	335	0,12	0,21	0,34	0,65
HZSM-5 _h -0,3Н	342	0,12	0,24	0,33	0,69
HZSM-5 _h -1,0Н	347	0,10	0,25	0,33	0,68

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

По данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака (Таблица 8) максимальная концентрация «сильных» кислотных центров характерна для образца HZSM-5h, и составляет 423 мкмоль NH₃/г, соответственно. При его кислотной обработке наблюдается некоторое снижение концентрации «слабых» и «сильных» кислотных центров, так как происходит удаление атомов алюминия из решетки цеолита с одновременным разрушением кислотных центров (образец HZSM-5h-1,0Н).

Таблица 8 – Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах по данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака

Образец	«слабые»* кислотные центры	«сильные»** кислотные центры	Суммарное количество кислотных центров
микро-HZSM-5	386	286	672
микро-HZSM-5-1,0H	292	219	511
HZSM-5 _h	423	276	699
HZSM-5 _h -0,1H	360	180	540
HZSM-5 _h -0,3H	357	158	515
HZSM-5 _h -1,0H	312	147	459

* - количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 100-350⁰C

** - количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 350-500⁰C

Каталитическая система на основе декатионированного цеолита ZSM-5h

На основе цеолита HZSM-5h после промотирования 4%мас. Мо разработана каталитическая система для процесса неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды (Схема 1), который является эффективным способом утилизации природного газа, содержащего более 90 % метана.

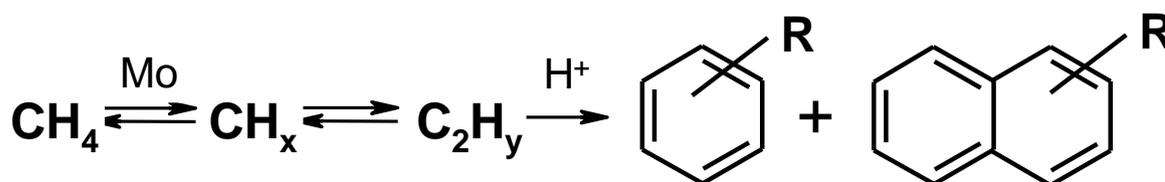


Схема 1. Основные стадии дегидроароматизации метана

Модифицирование исследуемых цеолитов молибденом приводит к снижению силы и концентрации сильных кислотных центров. Наиболее сильное уменьшение их содержания наблюдается для цеолита, обработанного лимонной кислотой. Основной причиной этого является взаимодействие молибдена с бренстедовскими кислотными центрами цеолита.

На рисунке 8 приведены результаты испытаний 4%Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана. Видно, что наибольшая конверсия метана достигается в первые 20 мин реакции на всех исследованных катализаторах (Рисунок 8а). С увеличением продолжительности процесса наблюдается снижение конверсии метана в результате зауглероживания активных центров катализатора, что подтверждается результатами ПЭМВР. Наибольшая конверсия метана достигается на

катализаторе 4% Mo/ZSM-5_h/ЛК и составляет 18,3% за 20 мин реакции. Конверсия метана на этом катализаторе выше на 4%, чем на образце 4% Mo/ZSM-5_h, что связано с большей мезопористостью катализатора 4% Mo/ZSM-5_h/ЛК в результате обработки лимонной кислотой. Улучшение доступности активных Mo₂C-центров катализаторов 4% Mo/ZSM-5 для активации молекул метана с образованием промежуточного продукта C₂H₄, несмотря на снижение количества сильных кислотных центров, приводит к росту активности и стабильности их работы в процессе ДГА метана. Это свидетельствует о том, что для дальнейшего превращения образующихся промежуточных C₂- углеводородов достаточно небольшого количества брэнстедовских кислотных центров цеолита.

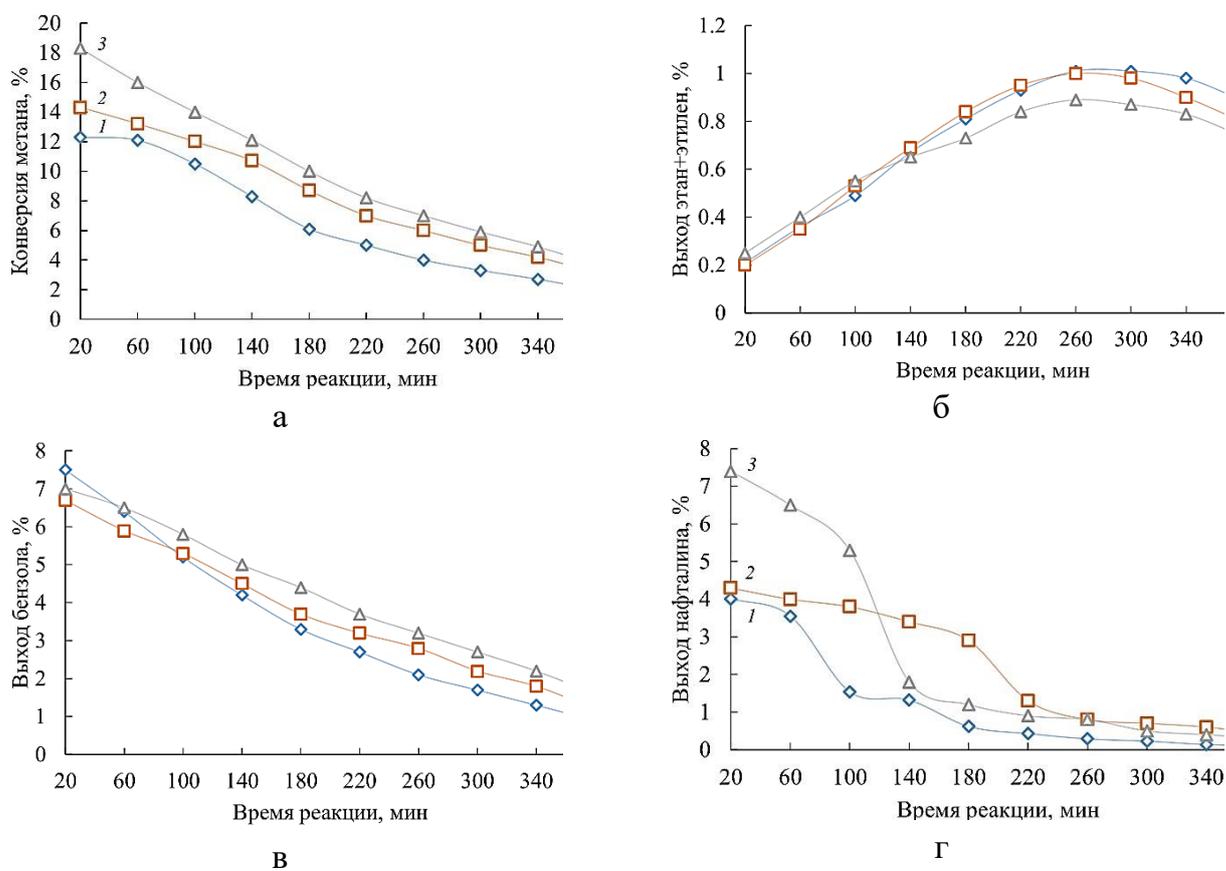


Рисунок 8 - Изменение конверсии метана (а) и суммарного выхода этана и этилена (б), бензола (в) и нафталина (г) на 4%Mo/ZSM-5 катализаторах:
1 – 4%Mo/ZSM-5/CT; 2 – 4%Mo/ZSM-5_h; 3 – 4%Mo/ZSM-5_hЛК

Анализ газообразных продуктов превращения метана на исследуемых катализаторах показал, что в их составе содержатся в основном этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1% (Рисунок 8б), а также в небольшом количестве присутствует водород. В самом начале процесса образуются небольшие количества CO, CO₂ и H₂O. По мере протекания процесса превращения метана наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов в течение 260 мин реакции,

после чего выход продуктов снижается, что указывает на постепенную дезактивацию катализаторов в результате образования кокса.

В составе жидких продуктов превращения метана на исследуемых катализаторах содержатся преимущественно бензол и нафталин, в следовых количествах присутствуют толуол, ксилол и алкил- нафталины. Наибольшее количество бензола образуется на катализаторе 4% Mo/ZSM-5/Ст и составляет 7,5% за 20 мин реакции (Рисунок 8в). Выход бензола на катализаторах 4% Mo/ZSM-5_н и 4% Mo/ZSM-5_н/ЛК несколько ниже и составляет 6,7 и 7,0% соответственно за 20 мин реакции. Это связано с тем, что катализаторы 4% Mo/ZSM- 5_н и 4% Mo/ZSM-5_н/ЛК имеют больший объем мезопор по сравнению с катализатором 4% Mo/ZSM-5/Ст.

Наибольший выход нафталина наблюдается на катализаторе 4% Mo/ZSM-5_н/ЛК, имеющем наибольший объем мезопор, и составляет 7,4% за 20 мин реакции (Рисунок 8г). По мере протекания реакции выход бензола и нафталина снижается на всех исследуемых катализаторах в результате зауглероживания активных центров и поверхности катализатора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ приготовления гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности в Na-форме, который основан на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул, содержащих 50-60 %мас. порошкообразного цеолита ZSM-5 и 40-50 %мас. синтетического аморфного алюмосиликата. Показано, что пористая структура такого цеолита ZSM-5 сформирована из микро-, мезо- и макропор. При этом объемы микро-, мезо- и макропор равны 0.12, 0.20 и 0.34 см³/г, соответственно.

2. Установлено, что различия в физико-химических характеристиках аморфных алюмосиликатов, приготовленных осаждением из растворов алюмината и силиката натрия и двухстадийным золь-гель синтезом с использованием тетраэтилортосиликата и нитрата алюминия оказывают существенное влияние на морфологию и дисперсность кристаллов образцов полученного из них порошкообразного цеолита ZSM-5. Из аморфного алюмосиликата, приготовленного осаждением из растворов алюмината и силиката натрия, формируются кристаллы игольчатой формы длиной 1-2 мкм, из аморфного алюмосиликата, полученного золь-гель методом – форму вытянутых призм размерами от 50 до 200 нм.

3. Обнаружено, что для полной замены катионов Na⁺ на NH₄⁺ в гранулированном цеолите ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой с целью получения его кислотной формы необходимо провести не менее 3 обменных обработок в растворе нитрата аммония при 80-90⁰С в течение 1-2 часов. При последующей термообработке в атмосфере воздуха при 550-600⁰С в течение 3-4 часов формируется H-форма цеолита.

4. Определены условия увеличения соотношения Si/Al с 24,0 до 37,0 в гранулированном цеолите ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой за счет dealюминирования в водном растворе лимонной кислоты при незначительном снижении степени кристалличности. При этом интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолите с 0.20 до 0.25 см³/г за счет уменьшения объема микропор.

5. Показано, что гранулированный цеолит ZSM-5 в H-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структуры после dealюминирования и промотирования 4%мас. Мо, представляет собой перспективную каталитическую систему для неокислительной конверсии метана.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. **A.Kh. Ishkildina**, O.S. Travkina, Effects of the Method for the Preparation of Synthetic Aluminosilicate on the Properties of ZSM-5. // *Petroleum Chemistry*, 2024, 64, 181–185.

2. O. S. Travkina, A. S. Artem'eva, **A. Kh. Ishkildina**, I. N. Pavlova, D. V. Serebrennikov, N. G. Grigor'eva, B. I. Kutepov. Influence of Granulated Hierarchical Zeolite ZSM-5 Physicochemical Properties on Its Catalytic Performance in Skraup Synthesis of Quinolines. // *Petroleum Chemistry*, 2024, 64, 245–257.

3. А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, Ж.Б. Будаев, А.В. Восмерилов, Е.Ю. Герасимов, **А.Х. Ишкильдина**. Влияние вторичной мезопористой структуры цеолита на свойства Мо/ZSM-5 катализаторов неокислительной конверсии метана // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 2023, 66, № 11, 58-66.

4. O. S. Travkina, R. Z. Kuvatova, **A. Kh. Ishkildina**, I. N. Pavlova, and D. Sh. Sabirov. Mass Transfer between Liquid and Solid Phases in the Synthesis of High-Crystallinity Granular ZSM-5 with Hierarchical Porous Structure // *Petroleum Chemistry*, 2022, 62, 8, 813-819.

5. А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, **А.Х. Ишкильдина**, О.С. Травкина, Р.З. Куватова, А.В. Восмерилов, Б. И. Кутепов Мо-содержащие гранулированные цеолиты ZSM-5 различной кислотности с иерархической пористой структурой в неокислительной конверсии метана // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 2022, 333, 10, 86-97.

6. R. Kuvatova, O. Travkina, K. R. Ahmed, V. Zaripov, **A. Ishkildina**, B. Kutepov. "Development of synthesis of granular ZSM-5 with a hierarchical porous structure," // 2020 International Conference on Advanced Science and Engineering (ICOASE), 2020, 49-52.

7. Травкина О. С., **Ишкильдина А. Х.**, Серебренников Д. В., Кутепов Б. И. Регулирование свойств пористой структуры гранулированного цеолита ZSM-5 без веществ и их каталитические свойства в депарафинизации дизельных топлив // 10-ая

Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», Москва, 24-27 июня 2024.

8. Гильманов А., **Ишкильдина А.Х.**, Травкина О.С. Кинетика массообмена и основные стадии кристаллизации гранулированного иерархического цеолита ZSM-5 // Тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 25–26 мая 2023, 7.

9. Столяров С.С., **Ишкильдина А.Х.**, Травкина О.С. Способ получения каталитической системы на основе гранулированного иерархического цеолита ZSM-5 // Тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 25–26 мая 2023, 34.

10. Травкина О. С., Куватова Р. З., **Ишкильдина А. Х.**, Кутепов Б. И. Синтез гранулированных иерархических молекулярных сит со структурой FAU, MOR, MFI и их применение в катализе // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ – оз. Байкал, 1–7 июля 2022, 443-445.

11. Ахмадуллина Л.Р., Куватова Р.З., **Ишкильдина А.Х.**, Столяров С.С., Травкина О.С., Алехина И.Е. Изучение влияния процесса dealюминирования гранулированного иерархического цеолита ZSM-5 на его физико-химические свойства. // Тезисы докладов VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 19-20 мая 2022, 9.

12. **Ишкильдина А.Х.**, Столяров С.С., Травкина О.С. Перспективная каталитическая система для процесса депарафинизации углеводородного сырья на основе гранулированного цеолита ZSM-5 с иерархической пористой структурой. // Материалы II Международной Российско-Азербайджанской научной конференции, посвящённой 880-летию Великого Азербайджанского поэта-просветителя Низами Гянджеви, Уфа, 17-19 ноября 2021, 303.

13. **Ишкильдина А.Х.**, Куватова Р.З., Травкина О.С. Разработка способа модифицирования концентрации и силы кислотных центров гранулированного цеолита типа MFI высокой степени кристалличности. // Материалы VI Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 20-21 мая 2021, 34.

14. **Ишкильдина А.Х.**, Зарипов В.И., Травкина О.С. Изучение влияния условий кристаллизации на физико-химические свойства гранулированного цеолита ZSM-5 // Материалы VI Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 20-21 мая 2021, 21.

15. Kuvatova R.Z., Travkina O.S., Kanaan R Ahmed, Zaripov V.I., **Ishkildina A.H.**, Kutepov B.I. Development of Synthesis of Granular ZSM-5 with a Hierarchical Porous Structure // International Conference on Advanced Science and Engineering, Duhok, Kurdistan Region, Iraq. December 23-24 2020, 59.