

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

Зарипов Валерий Ильдарович

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ ТИПА ВЕА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Направление 04.06.01 – Химические науки
Кинетика и катализ

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2025

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:

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

Аглиуллин Марат Радикович
кандидат химических наук, доцент,
ИНК УФИЦ РАН

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «17» сентября 2025 года в 14⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

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 со структурным типом ВЕА является одним из самых востребованных цеолитных катализаторов, обладая развитой системой пор с диаметром 0,76*0,64 нм и 0,55*0,55 нм, высокой термической устойчивостью и значительной кислотностью. Крупные поры цеолита ВЕА не способствуют возникновению диффузионных ограничений и позволяют использовать его для реакций, протекающих с участием объемных молекул. Благодаря этим свойствам он находит широкое применение в качестве катализатора различных процессов, такие как синтез кумола, крекинг полиолефинов, метилирование фенола, гидрокрекинг, алкилирование бензола пропиленом, изомеризация легких бензиновых фракций, процесс Фишера-Тропша.

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 сведения о способе приготовления гранулированного цеолита ВЕА высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой отсутствовали.

В связи с изложенным выше, актуальна разработка перспективного для промышленного внедрения способа приготовления гранулированного цеолита

ВЕА высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и создание на его основе высокоэффективных катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья.

Цель настоящей работы состояла в разработке способа получения гранулированного цеолита ВЕА 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:

- выяснение зависимости химического и фазового составов, а также характеристик пористой структуры продуктов кристаллизации исходных гранул, содержащих аморфную и кристаллическую алюмосиликатную части (высокодисперсный цеолит ВЕА), от соотношения последних, их морфологии и дисперсности, состава кристаллизационного раствора, температуры и продолжительности кристаллизации;
- установление интервалов составов исходных гранул и условий их кристаллизации, позволяющих синтезировать частицы, представляющие собой единые сростки наноразмерных кристаллов цеолита ВЕА с иерархической пористой структурой;
- исследование физико-химических и каталитических свойств гранулированного цеолита ВЕА с иерархической пористой структурой.

Научная новизна результатов. Разработан способ приготовления гранулированного цеолита ВЕА высокой степени кристалличности в Na-форме, который основан на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул, содержащих 50-60 %мас. порошкообразного цеолита ВЕА и 40-50 %мас. синтетического аморфного алюмосиликата с отношением $Si/Al = 6$. Показано, что пористая структура такого цеолита ВЕА сформирована из микро-, мезо- и макропор. При этом объемы микро-, мезо- и макропор равны 0.22, 0.31 и 0.29 см³/г, соответственно.

Разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита Na-Beta с применением синтетического аморфного алюмосиликата, полученного осаждением из растворов силиката натрия и серноокислого алюминия. Способ заключается в кристаллизации алюмосиликата в растворе силиката натрия при 140-150°C в течение 48 ч в присутствии темплата - бромиды или гидроксида тетраэтиламмония.

Показано, что увеличение температуры предварительной выдержки с 30 до 90 °С при последующей кристаллизации реакционной смеси приводит к увеличению размеров кристаллов от 500 нм до 2 мкм. Выдержка при 60 °С

способствует росту кристаллов примесной фазы цеолита ZSM-5 в виде вытянутых игл.

Установлено, что изменение продолжительности кристаллизации реакционной смеси и природы используемого органического соединения (темплата) приводит к образованию в продуктах кристаллизации примесных фаз цеолитов ZSM-5 и морденита.

С помощью методов химического и рентгенофазового анализа, адсорбционных измерений, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии определены химический и фазовый составы, характеристики пористой структуры, а также морфология гранулированных цеолитов ВЕА.

Обнаружено, что для полной замены катионов Na^+ на NH_4^+ в гранулированном цеолите ВЕА 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 80-90°C в течение 1-2 часов. При последующей термообработке в атмосфере воздуха при 550-600°C в течение 3-4 часов формируется Н-форма цеолита.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется тем, что разработан способ приготовления гранулированного цеолита ВЕА со степенью кристалличности не менее 90% и иерархической пористой структурой, основанный на а кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул, содержащих 50-60 %мас. порошкообразного цеолита ВЕА и 40-50 %мас. синтетического аморфного алюмосиликата с отношением $\text{Si}/\text{Al} = 6$.

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

Практическая значимость работы определяется тем, что разработан перспективный для практической реализации способ синтеза гранулированного цеолита тип ВЕА высокой степени кристалличности, который основан на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул.

На основе гранулированного цеолита ВЕА в Н-форме, предложена перспективная каталитическая система для реакции алкилирования бензола пропиленом.

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 ВЕА, 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. Способ приготовления гранулированного цеолита ВЕА;
2. Зависимость химического и фазового составов, а также характеристик пористой структуры продуктов кристаллизации исходных гранул, содержащих аморфную и кристаллическую алюмосиликатную части, от соотношения последних, их морфологии и дисперсности, состава кристаллизационного раствора, температуры и продолжительности кристаллизации;
3. Оптимальный состав исходных гранул и условия их кристаллизации, позволяющих синтезировать частицы, представляющие собой единые сростки наноразмерных кристаллов цеолита ВЕА с иерархической пористой структурой;
4. Каталитические свойства полученного гранулированного цеолита ВЕА в H-форме в реакции алкилирования бензола пропиленом.

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 VII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2022); Тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2023); Тезисы докладов X Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 2025); Тезисы докладов XVIII

Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы науки и техники - 2025” (г. Уфа, 2025); 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 13 научных трудов, из них 4 статьи в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 1 патент РФ, тезисы 8 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 147 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 (114 наименование).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Травкиной О.С. за выбор направления исследования и постоянную поддержку в ходе 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 и каталитических свойствах цеолита ВЕА. 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 ВЕА, а также гранулированного цеолита ВЕА.

При изучении процесса кристаллизации синтетических алюмосиликатов в порошкообразные цеолиты ВЕА 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 ВЕА 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).

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 программе Shimadzu PCXRD с привлечением базы данных PDF2 (2011 год). Расчет абсолютной степени кристалличности проводили в программе Shimadzu XRD Crystallinity с учетом гало в области от 15 до 30 °С, характерного для аморфной фазы.

Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Перед съёмкой 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 ВЖН (Barrett- Joyner-Halendy) по ветви десорбции.

Для определения равновесной адсорбционной емкости цеолитов по парам воды, бензола, гептана использовали эксикаторный метод.

Испытания каталитических свойств проводили в жидкофазном режиме. Реакция осуществлялась при давлении 3,0 МПа и температуре 170 °С, при массовой объемной скорости подачи сырья (WHSV) 5 ч⁻¹, с молярным соотношением бензола к пропилену 5:1. Навеску катализатора с размером частиц 0,5–1,0 мм предварительно разбавляли инертным наполнителем — кварцевым песком с фракцией 1–2 мм. Перед проведением испытаний катализатор активировали термической обработкой в потоке азота со скоростью 30 мл/мин при температуре 350 °С в течение 30 минут.

Конверсию пропилена по продуктам реакции рассчитывали по формуле:

$$K = \left(\left(\sum \frac{S_i \times k_i \times \omega_i}{M_i} - \frac{S_{\text{пропилен}} * k_{\text{пропилен}}}{M_i} \right) / \sum \frac{S_i \times k_i \times \omega_i}{M_i} \right) \times 100,$$

где S_i – площадь хроматографического пика i -го продукта, образованного из пропилена,

M_i – молекулярная масса i -го продукта,

ω_i – коэффициент, позволяющий учесть количество молекул пропилена, вошедших в i -ый продукт,

k_i – коэффициент соответствия между площадью пика и массовой долей продукта для пламенно-ионизационного детектора.

Селективность образования из пропилена продукта i (мас. %) определяли по формуле:

$$X_i = \frac{S_i \times k_i}{\sum S_i \times k_i} \times 100$$

Выход i -го продукта реакции (мас. %) рассчитывали по формуле:

$$B_i = \frac{K \times X_i}{100}$$

Производительность (П) катализатора рассчитывали по формуле:

$$П = \text{WHSV} \times ((M_{\text{C}_6\text{H}_6} + M_{\text{C}_3\text{H}_6}) / (5 \times M_{\text{C}_6\text{H}_6} + M_{\text{C}_3\text{H}_6})) \times (B_{\text{C}_9\text{H}_{12}} / 100)$$

В расчетах использовали коэффициенты, указанные в справочнике или определенные путем хроматографического анализа эталонных смесей.

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

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

В лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН был разработан научно обоснованный подход к синтезу гранулированных цеолитов различных структурных типов, характеризующихся высокой степенью кристалличности и наличием иерархической пористой структуры. В рамках данного подхода в качестве исходных компонентов используются порошкообразный цеолит и аморфное временное связующее — аморфный алюмосиликат.

С учётом вышеизложенного, представляет научный и практический интерес применение аналогичной методологии для получения гранулированного иерархического цеолита ВЕА. Однако оставался открытым вопрос о принципиальной возможности синтеза цеолита структурного ВЕА из аморфного алюмосиликата. Таким образом, первой ключевой задачей проводимых исследований стало получение аморфного алюмосиликата заданного химического состава и изучение его физико-химических характеристик.

Образец аморфного алюмосиликата готовили путем смешения растворов силиката натрия (77 мас.% SiO_2 , 23 мас.% Na_2O) и сернокислого алюминия (7 мас.% Al_2O_3), полученную смесь подвергали старению при 30°C в течение 24 ч, затем полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при $115\text{-}120^\circ\text{C}$ в течение 4-5 ч. Его физико-химические свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики полученного аморфного алюмосиликата

Образец	Химический состав (%мас) в пересчете на:			Равновесные адсорбционные емкости ($\text{cm}^3/\text{г}$) при $20\text{-}22^\circ\text{C}$ по парам	
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	C_6H_6
Аморфный алюмосиликат	6,17	11,91	81,91	0,17	0,75

На следующем этапе исследований была поставлена задача определить оптимальные условия синтеза цеолита структурного ВЕА из аморфного алюмосиликата, а также оценить влияние этих условий на морфологию и фазовый состав образующихся продуктов.

Для этого проводилось систематическое изучение влияния температуры предварительной выдержки реакционной смеси (30 , 60 и 90°C) на процесс

кристаллизации при постоянных условиях: температуре синтеза 150 °С и продолжительности 48 часов. Результаты рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии полученных материалов представлены на рисунке 1.

Во всех исследованных условиях синтеза происходит формирование цеолита структурного ВЕА. Однако изменение температуры предварительной выдержки реакционной смеси оказывает существенное влияние как на морфологию, так и на фазовый состав полученных продуктов.

При температуре 30 °С образуются агрегаты кристаллов цеолита ВЕА, имеющие форму сферических частиц размером от 500 нм до 1 мкм. Увеличение температуры выдержки до 60 °С приводит к росту размеров сферических агрегатов, которые достигают 1–2 мкм. При дальнейшем повышении температуры до 90 °С наряду с цеолитом ВЕА начинает формироваться примесная фаза цеолита ZSM-5, кристаллы которого имеют характерную вытянутую игольчатую морфологию.

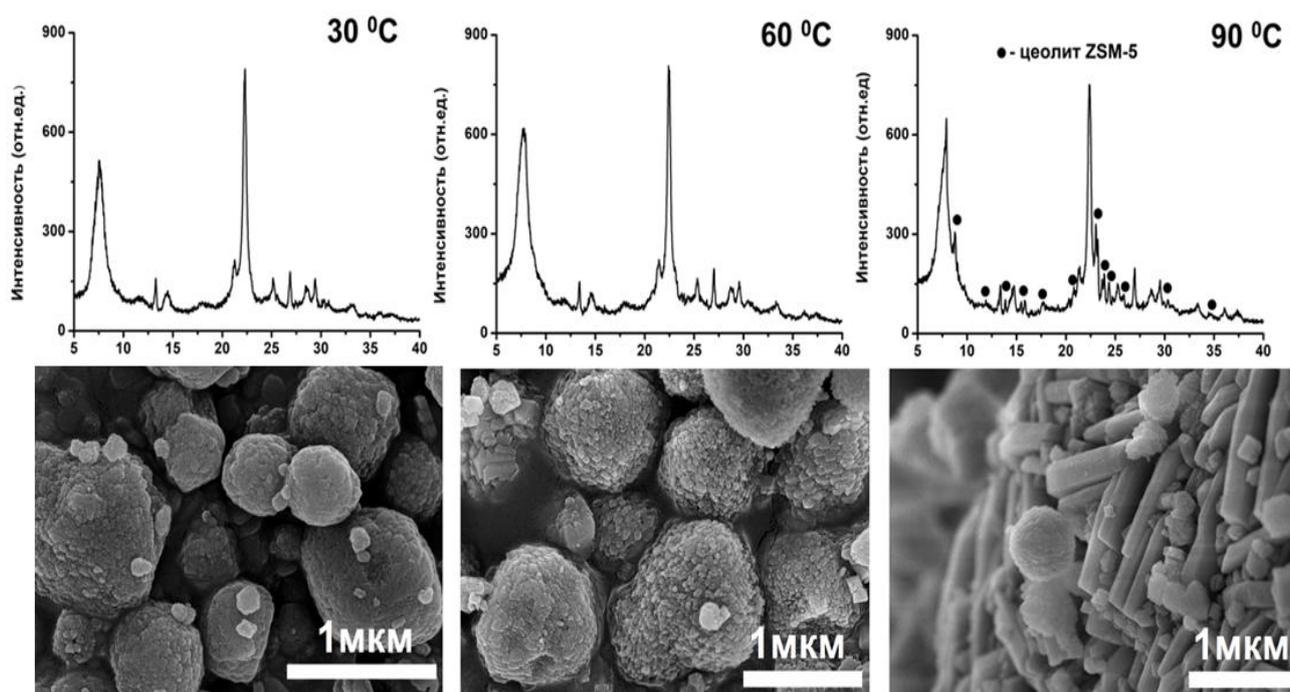


Рисунок 1 - Рентгенограммы и СЭМ-изображения материалов, полученных при разной температуре (30, 60 и 90 °С) предварительной выдержки реакционной смеси.

Изучение влияния продолжительности кристаллизации (при сохранении температуры синтеза 150 °С) (Рисунок 2) показало, что увеличение времени синтеза с 48 до 168 часов не способствует улучшению

фазовой чистоты целевого продукта, а, напротив, приводит к образованию дополнительной примесной фазы — морденита. Это также сопровождается изменением морфологии образующихся кристаллов. Было установлено, что помимо характерных для цеолита ВЕА сферических кристаллов в полученных образцах присутствуют кристаллы морденита, имеющие форму вытянутых призм.

Особый интерес представляли результаты исследования влияния природы используемого темплата на процесс кристаллизации реакционной смеси, а также на формирование морфологии и фазового состава конечных продуктов (Рисунок 3). Полученные данные позволяют расширить понимание механизмов направленного синтеза цеолитов с заданными структурными и текстурными характеристиками.

При введении в состав реакционной смеси триэтиламмоний бромида (ТЭАВr) и триэтиламмоний гидроксида (ТЭАОН) в качестве структурообразующих агентов (темплатов), синтезированные продукты представляли собой цеолит структурного типа ВЕА, кристаллы которого характеризовались сферической морфологией.

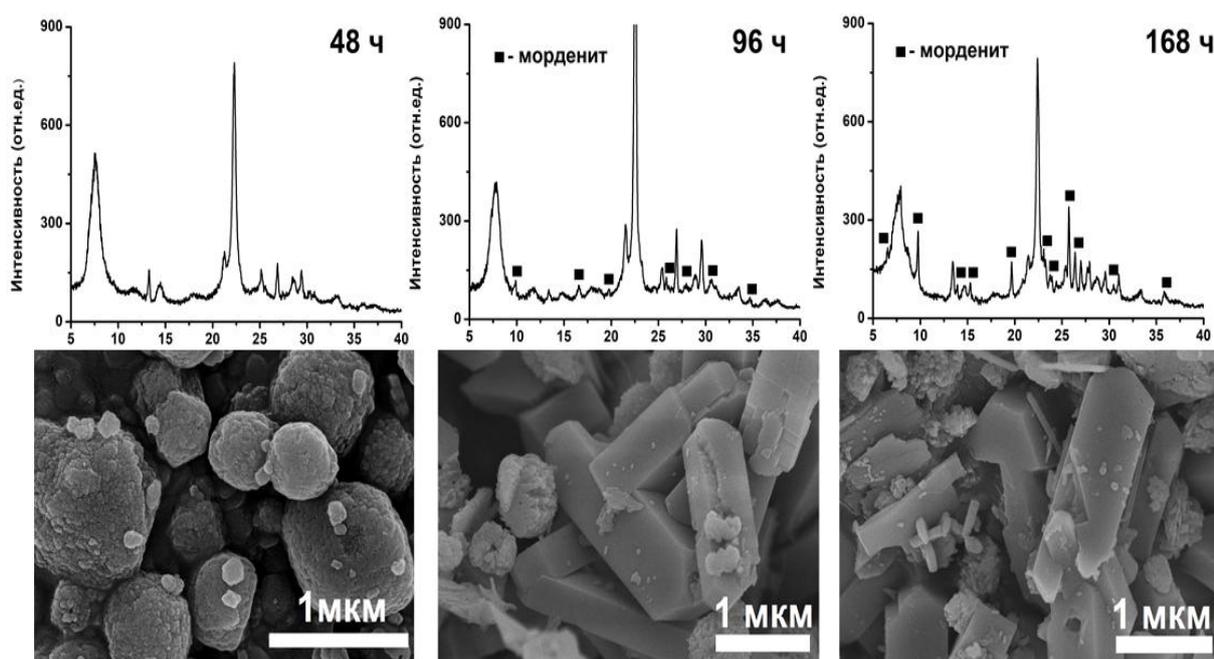


Рисунок 2 - Рентгенограммы и СЭМ-изображения материалов, полученных при разной продолжительности кристаллизации при 150 °С реакционной смеси.

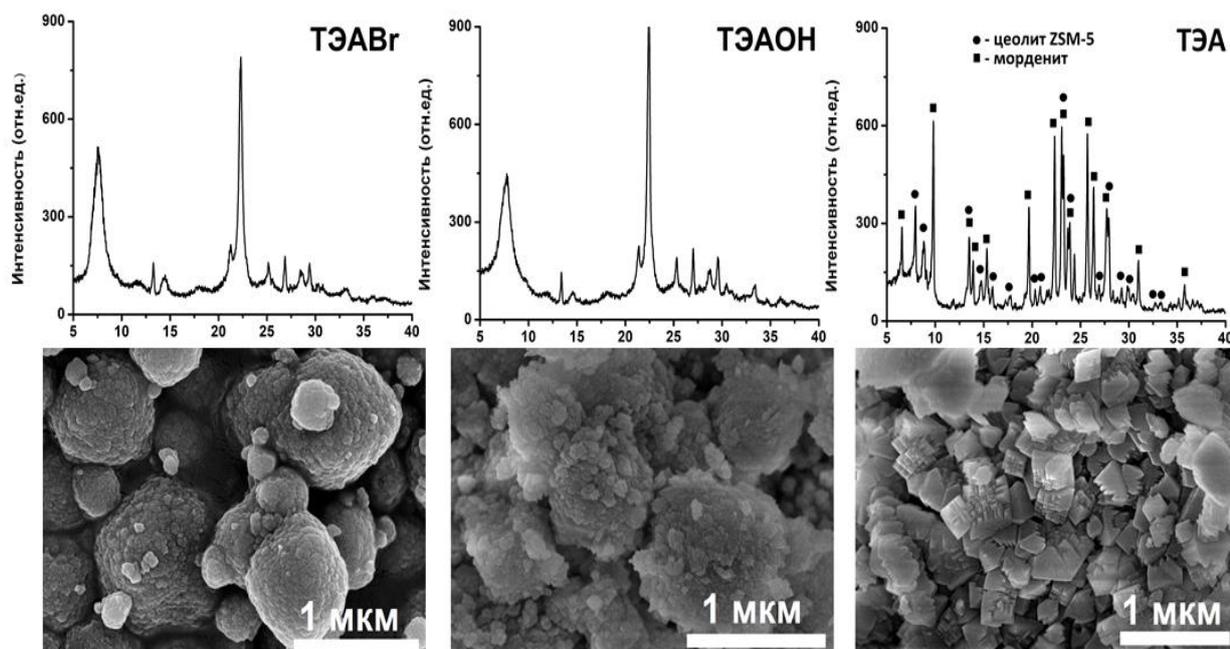


Рисунок 3 - Рентгенограммы и СЭМ-изображения материалов, полученных при кристаллизации реакционной смеси с использованием различных темплатов: ТЭАВr – бромид тетраэтиламмония, ТЭАОН – гидроксид тетраэтиламмония, ТЭА – триэтиламин.

Следует отметить, что при использовании ТЭАОН наблюдалось формирование кристаллов целевого цеолита ВЕА с широким диапазоном дисперсности — от 200 нм до 1 мкм. Введение триэтиламина (ТЭА) привело к образованию не только целевого цеолита ВЕА, но и двух примесных фаз — цеолитов ZSM-5 и морденита. Кристаллы данных примесных фаз имели форму сросшихся тетраэдров, что свидетельствует о специфических условиях их роста.

В результате проведённых исследований нами были определены оптимальные условия кристаллизации порошкообразного цеолита ВЕА из исходного аморфного алюмосиликата. Схема синтеза и параметры процесса представлены на рисунке 4.



Рисунок 4 - Разработанный способ синтеза цеолита ВЕА из аморфного алюмосиликата

Разработка способа синтеза гранулированного цеолита ВЕА высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

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 соответствии с разработанным в лаборатории подходом к получению гранулированных цеолитных материалов, для формирования гранул

использовали синтезированный порошкообразный цеолит ВЕА и аморфный алюмосиликат, которые смешивали в массовых соотношениях, представленных в таблице 2. Полученную смесь увлажняли до достижения оптимальной пластичности и подвергали грануляции. Далее сформованные гранулы подвергали прокаливанию, после чего проводили их кристаллизацию в растворе силиката натрия с добавлением гидроксида тетраэтиламмония в качестве структурообразующего агента (темплата). Далее образцы после кристаллизации обозначены ВЕА_h.

Таблица 2 - Составы исходных гранул

Условное обозначение	Содержание в гранулах, % мас.	
	Цеолит ВЕА	Алюмосиликат (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 12)
NaBEA (10)	10	90
NaBEA (30)	30	70
NaBEA (60)	60	40

На рисунке 5 представлены дифрактограммы гранулированных образцов после кристаллизации (ВЕА_h). Из приведенных данных видно, что основные рефлексы наблюдаются при углах дифракции: 7,74; 13,43; 14,53; 22,11; 25,28; 27,09; 28,64 и 29,570, которые характерны для цеолита ВЕА. Следовательно, полученные образцы обладают фазовой чистотой, степень кристалличности равна 98 %.

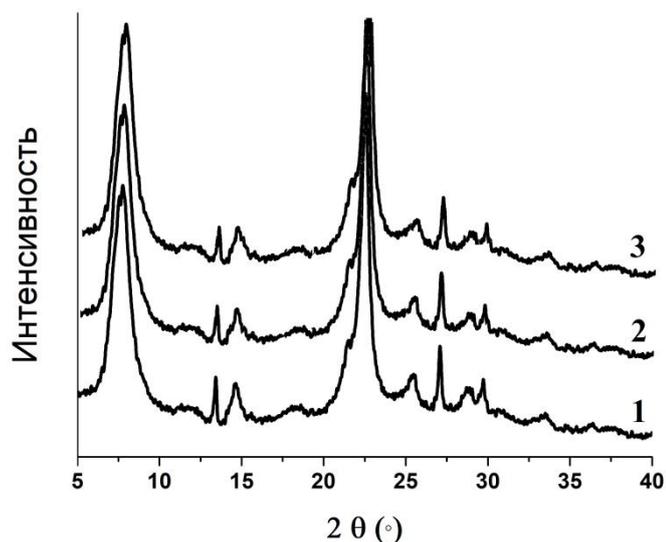


Рисунок 5 - Дифрактограммы гранулированных образцов ВЕА_h после кристаллизации: 1 - NaBEA_h (60); 2 - NaBEA_h (30); 3 - NaBEA_h (10)

В таблице 3 приведены характеристики пористой структуры порошкообразного и гранулированных цеолитов ВЕА, определенные методами низкотемпературной адсорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 3 - Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
Н-ВЕА	570	0,25	0,01	0
Аморфный алюмосиликат	160	0,01	0,56	0
NaBEA (10)	201	0,02	0,50	0,39
NaBEA (30)	283	0,08	0,39	0,43
NaBEA (60)	442	0,13	0,18	0,45
ВЕА _h (10)	457	0,22	0,16	0,14
ВЕА _h (30)	509	0,22	0,23	0,19
ВЕА _h (60)	557	0,22	0,31	0,29

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

Пористая структура аморфного алюмосиликата состоит в основном из мезопор. В исходных гранулах с повышением содержания цеолита ВЕА с 10 до 60% увеличиваются значения удельной поверхности, объемов микро- и макропор, объем мезопор уменьшается.

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.

Таким образом, в ходе проведённых исследований нами разработаны методы синтеза как порошкообразного, так и гранулированного цеолитов ВЕА, характеризующихся степенью кристалличности не менее 90 % и наличием иерархической пористой структуры. Определены и экспериментально обоснованы условия синтеза, позволяющие целенаправленно влиять на морфологию и фазовый состав материалов на основе цеолита ВЕА.

На рисунке 6 представлена схема синтеза гранулированного цеолита ВЕА высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

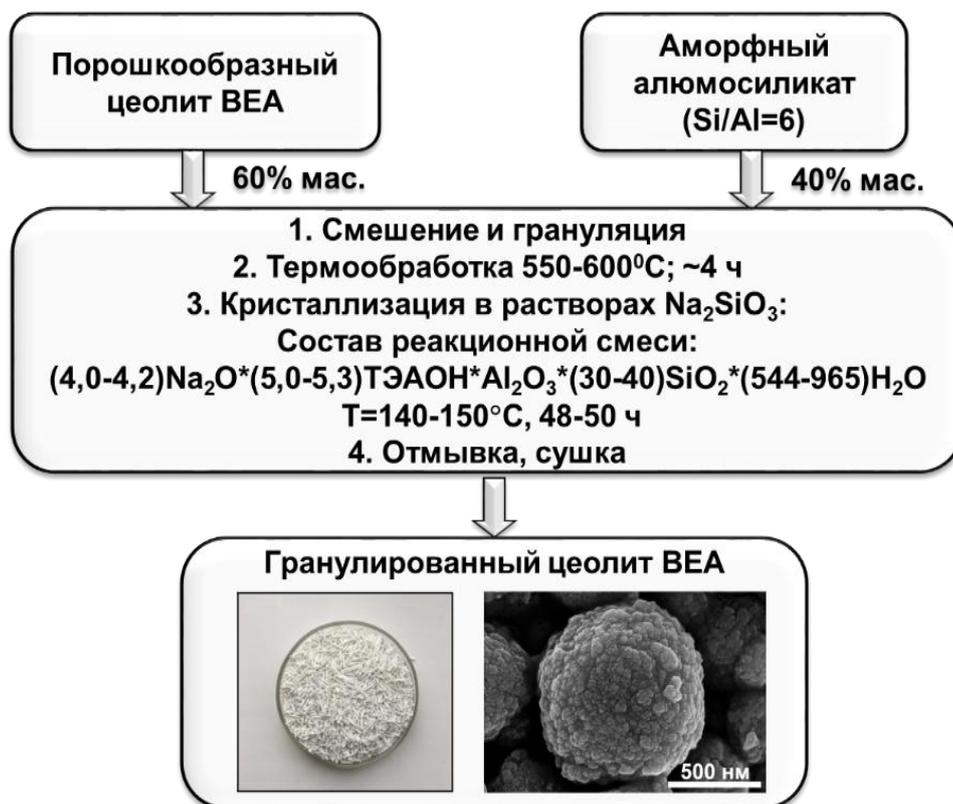


Рисунок 6 - Синтез гранулированного цеолита ВЕА высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

Синтез Н-формы гранулированного цеолита ВЕА

Известно, что кислотные центры в цеолитах, которые проявляют каталитическую активность в реакциях кислотно-основного типа, формируются при замене катионов Na⁺ на протон H⁺.

Обычно Н-форму цеолита того или иного типа синтезируют заменой катионов Na^+ на катионы NH_4^+ из водных растворов солей аммония и последующей термообработкой, при которой NH_3 удаляется и формируется Н-форма.

Сведения об обмене указанных выше катионов в гранулированном цеолите ВЕА с иерархической пористой структурой отсутствуют, поэтому были определены условия синтеза этого цеолита в Н-форме.

Установлено, что для получения предельной степени обменов катионов для гранулированного цеолита ВЕА необходимо 3 обменные обработки с последующей термообработкой при $550\text{-}600^\circ\text{C}$.

На рисунке 7 представлено влияние количества обменов на степень обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ в гранулированном цеолите ВЕА. Было обнаружено, что для полной замены катионов Na^+ на NH_4^+ в гранулированном цеолите ВЕА высокой степени кристалличности необходимо 3 и более обменных обработок в растворе нитрата аммония при $80\text{-}90^\circ\text{C}$ в течение 1-2 часов. При последующей термообработке в атмосфере воздуха при $550\text{-}600^\circ\text{C}$ в течение 3-4 часов формируется Н-форма цеолита.

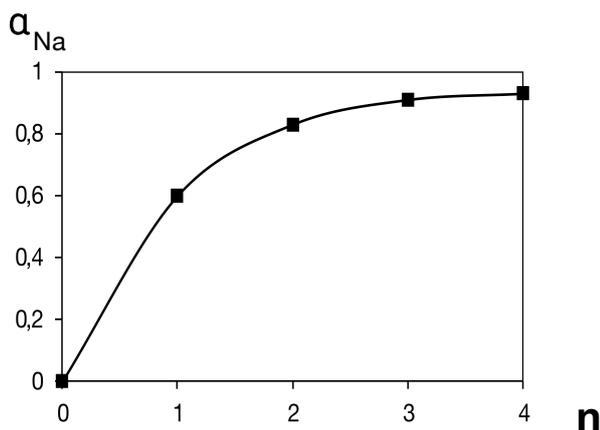


Рисунок 7 - Влияние количества обменов (n) на степень обмена (α_{Na}) катионов Na^+ на катионы NH_4^+ в гранулированном цеолите ВЕА

Каталитические свойства гранулированного цеолита ВЕА_h

Каталитическая активность цеолитов ВЕА с развитой иерархической пористой системой была оценена в реакции алкилирования бензола пропиленом в условиях жидкофазного взаимодействия. По истечению 3,5 часов проведения реакции были получены следующие результаты (Таблица 4): основным целевым продуктом являлся кумол, селективность образования которого достигала 88,3 мас. %; побочные соединения включали

диизопропилбензол (~11,4 мас. %), триизопропилбензол (~0,1 мас. %), н-пропилбензол (~0,05 мас. %) и пропиленовые олигомеры (~0,15 мас. %).

Таблица 4 - Каталитические свойства гранулированных образцов ВЕА без связующего (ВЕА-БС) и ВЕА_h(60) в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом (Т = 170 °С, Р = 3 МПа, Б/П = 5, 5ч⁻¹)

Показатели процесса	ВЕА-БС	ВЕА _h (60)
Конверсия С ₃ Н ₆ , %	77,9	98,9
Селективность, мас. %		
Кумол	81,5	88,3
ДИПБ + ТИПБ	18,2	11,5
Другие продукты	0,3	0,2

Сравнительный анализ каталитической активности образцов ВЕА-БС и ВЕА_h(60), представленный на рисунке 8, свидетельствует о превосходстве последнего в условиях жидкофазного алкилирования бензола пропиленом.

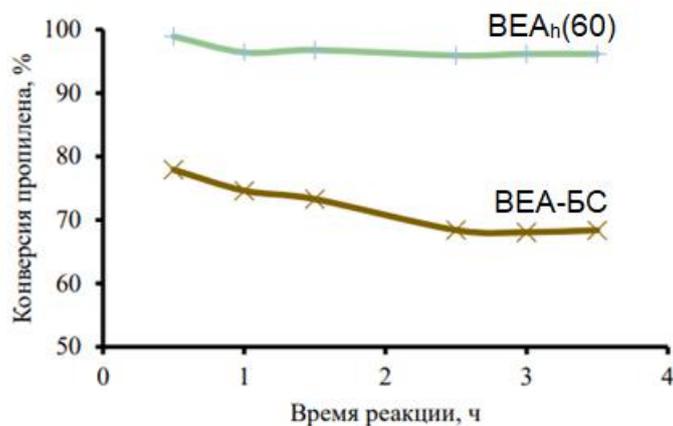


Рисунок 8- Конверсия пропилена в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом в присутствии цеолитов ВЕА-БС и ВЕА_h(60) (Условия реакции: Т = 170 °С, Р = 3 МПа, Б/П = 5, 5 ч⁻¹)

Катализатор на основе цеолита ВЕА_h(60) обеспечивает наивысшую степень конверсии пропилена — до 98,9 %. Такая эффективность объясняется наличием хорошо развитой пористой структуры (Таблица 3), способствующей улучшенному диффузионному транспорту реагентов к активным центрам поверхности.

Кроме того, в течение 3,5 часов испытаний катализатор ВЕА_h демонстрирует стабильную активность, практически не теряя своей

эффективности, что указывает на его высокую устойчивость к дезактивации. В противоположность ему, образец ВЕА-БС обеспечивает начальную степень превращения пропилена на уровне лишь 77,9%, с последующим снижением активности приблизительно на 9% в течение того же временного периода. Вероятной причиной такого поведения являются ограниченные транспортные свойства пористой структуры и/или ускоренная дезактивация кислотных центров в результате отложения кокса.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ приготовления гранулированного цеолита ВЕА высокой степени кристалличности, который основан на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул, содержащих 50-60 %мас. порошкообразного цеолита ВЕА 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 0.22, 0.31 и 0.29 см³/г, соответственно.

2. На основе синтезированного гранулированного цеолита ВЕА в Н-форме предложена перспективная каталитическая система для реакции алкилирования бензола пропиленом. В присутствии разработанного катализатора селективность образования кумола составляет 88,3% при конверсии пропилена 98,9%.

3. Разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита Na-ВЕА с применением синтетического аморфного алюмосиликата, полученного осаждением из растворов силиката натрия и сернокислого алюминия. Способ заключается в кристаллизации алюмосиликата в растворе силиката натрия при 140-150 °С в течение 48 ч в присутствии темплата - бромиды или гидроксиды тетраэтиламмония.

4. Исследован процесс кристаллизации в растворах силиката натрия гранул, содержащих различные количества цеолита ВЕА и синтетического аморфного алюмосиликата и определены условия формирования гранулированных цеолитов ВЕА высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

5. Обнаружено, что для полной замены катионов Na⁺ на NH₄⁺ в гранулированном цеолите ВЕА высокой степени кристалличности с целью получения его кислотной формы необходимо провести не менее 3 обменных обработок в растворе нитрата аммония при 80-90°С в течение 1-2 часов. При последующей термообработке в атмосфере воздуха при 550-600°С в течение 3-4 часов формируется Н-форма цеолита.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи:

1. **В.И. Зарипов**, Р.И. Зиянуров, А.Р. Исхаков, О.А. Воронин, О.С. Травкина. Современное состояние синтеза цеолита Beta с иерархической пористой структурой// Вестник молодого ученого УГНТУ. 2025, Т. 28, №1. С. 14-22.

2. **Zaripov V.I.**, Travkina O.S., Kutepov B.I. Influence of synthesis conditions on the phase composition and morphology of crystals of granulated zeolite Beta // Petroleum Chemistry, 2025, V.73, № 2, P. 374-381.

3. **Зарипов В.И.**, Травкина О.С. Современные способы получения гранулированного цеолита типа ВЕА // Башкирский химический журнал. 2025, № 3. С. 41-44.

4. Kanaan R Ahmed, Travkina O.S., **Zaripov V.I.**, Kutepov B.I. Development of synthesis of granular BEA with a hierarchical porous structure.// AIP Conference Proceedings. – 2023. - 2944, 020017. DOI: 10.1063/5.0205325

Патенты:

5. Кутепов Б.И., Травкина О.С., **Зарипов В.И.**, Карчевский С.Г., Бубеннов С.В., Кирсанов В.Ю., Григорьева Н.Г., Коржова Л.Ф. Гранулированный цеолит типа ВЕА без связующего с иерархической пористой структурой и способ его получения. Патент на изобретение RU 2830125 С1, 13.11.2024.

Тезисы докладов:

6. **Зарипов В.И.**, Галиакберов Х.Г., Травкина О.С. Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита типа ВЕА из синтетического алюмосиликата// Материалы VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», г. Уфа, 2022, С. 18.

7. **Зарипов В.И.**, Галиакберов Х.Г., Травкина О.С. Влияние природы сырья на физико-химические характеристики порошкообразного цеолита типа ВЕА// Материалы VIII Всероссийской конференции “Достижения молодых ученых: химические науки”, г.Уфа, 2023, С. 35.

8. Филиппова Н.А., **Зарипов В.И.**, Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Синтез 3,5-лутидина под действием новых каталитических систем на основе гранулированных мезопористых алюмосиликатов // Научные труды института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

9. **Зарипов В.И.**, Зиянуров Р.И., Исхаков А.Р., Травкина О.С. Синтез и изучение свойств гранулированного цеолита ВЕА// 10-ая Всероссийская цеолитная конференция “Цеолитные и мезопористые материалы: достижения и перспективы” г. Москва, 2024, С. 108.

10. **V.I. Zaripov**, D.V. Serebrennikov, R.E. Yakovenko, I.N. Zubkov, O.S. Travkina, A.I. Malunov, A.R. Zabirov, G.T. Bagautdinova, A.N. Khazipova, B.I. Kutepov, M.R. Agliullin. Hydroisomerization of high C16+ paraffins on granulated Pt-containing molecular sites // VII International scientific schoolconference for young scientists «Catalysis: from science to industry» (30 September - 3 October, 2024) Tomsk, Russia, С. 55.

11. **Zaripov V.I.**, Serebrennikov D.V., Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Travkina O.S., Malunov A.I., Zabirov A.R., Bagautdinova G.T., Khazipova A.N., Kutepov B.I., Agliullin M.R. "Hydroisomerization of high C16+ paraffins on granulated Pt-containing molecular sites // XIII Международная конференция «Химия нефти и газа» (23–27 сентября 2024 г.), Томск, Россия. С. 278-279.

12. **Зарипов В.И.**, Исхаков А.Р., Зиянуров Р.И., Воронин О.А., Травкина О.С. Изучение влияния соотношения кристаллической и аморфной составляющих в исходных гранулах на физико-химические характеристики продукта кристаллизации// XVIII Международная научно-практическая конференция “Актуальные проблемы науки и техники” г.Уфа, 2025

13. **Зарипов В.И.**, Исхаков А.Р., Зиянуров Р.И., Воронин О.А., Травкина О.С. Исследование влияния параметров синтеза на структурные особенности гранулированного цеолита Beta// X Всероссийская молодежная конференция "Достижения молодых ученых: химические науки" г.Уфа, 2025