

На правах рукописи



ЖИРНОВА ЕВГЕНИЯ ДМИТРИЕВНА

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО
ЦЕОЛИТА МСМ-22 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Уфа – 2026

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ) и 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
руководитель:

Травкина Ольга Сергеевна

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Официальные
оппоненты:

Гордина Наталья Евгеньевна

доктор технических наук, доцент, ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Восмеригова Людмила Николаевна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитической переработки легких углеводородов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии нефти Сибирского отделения Российской
академии наук

Ведущая
организация:

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук» (г. Новосибирск)**

Защита состоится «14» октября 2026 года в 11 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УфИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

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 (ufaras.ru) по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2026/06/ZHirnovaED_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.218.02
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Цеолит MCM-22 (структурный тип MWW) представляет собой один из наиболее востребованных микропористых материалов современной нефтехимии и катализа. Его топология характеризуется наличием двух независимых систем пор – двумерных синусоидальных десятичленных каналов и двенадцатичленных суперъячеек, а также «чаш» на внешней поверхности, что обеспечивает уникальную геометрическую селективность и высокую устойчивость к дезактивации. Благодаря этим особенностям цеолит MCM-22 играет ключевую роль в крупнотоннажных процессах алкилирования бензола олефинами (этиленом и пропиленом) при производстве этилбензола и кумола – важнейших мономеров для синтеза полистирола, фенола и ацетона.

В последние годы сфера применения MCM-22 активно расширяется в направлении «зелёной» энергетики и устойчивого развития. Материал демонстрирует высокую эффективность в качестве катализатора и носителя в процессах дегидрирования пропана в пропилен, переработки метанола в олефины (МТО), олигомеризации лёгких олефинов в компоненты высокооктановых топлив, а также гидрокрекинга возобновляемого сырья (растительных масел) для получения авиационного топлива. Кроме того, цеолит MCM-22 успешно применяется в мембранных и адсорбционных технологиях разделения газов (пропилен/пропан) и в природоохранных технологиях в качестве эффективного носителя фотокатализаторов для очистки сточных вод.

Несмотря на значительный промышленный спрос и обширный массив исследований, посвящённых синтезу порошкообразного MCM-22, его массовое промышленное использование сдерживается отсутствием эффективных и технологичных методов получения гранулированной формы катализатора. Использование порошка в промышленных реакторах с неподвижным слоем невозможно, а традиционная формовка с инертными связующими (бемит, силиказоль, глины) приводит к блокированию устьев микропор, снижению удельной поверхности и ухудшению доступности активных центров. Альтернативные методы создания гранул без связующего (например, парофазная кристаллизация) либо не обеспечивают требуемой механической прочности, либо сложны в аппаратном оформлении и трудно масштабируемы.

Таким образом, центральной научно-технической проблемой остаётся разработка способа получения гранулированного цеолита MCM-22, сочетающего в себе три ключевых, но трудно совместимых свойства: высокую степень кристалличности и, как следствие, максимальное сохранение уникальных кислотных характеристик; развитую иерархическую (микро-, мезо-

и макро-) пористую структуру, обеспечивающую эффективную диффузию объёмных молекул и снижающую скорость коксообразования; а также достаточную механическую прочность для эксплуатации в реакторах с неподвижным слоем. Решение этой фундаментальной и прикладной задачи имеет стратегическое значение для импортозамещения катализаторов, обеспечения технологического суверенитета Российской Федерации в области нефте- и газохимии, а также для развития перспективных «зелёных» химических технологий.

Степень разработанности темы исследования. Гидротермальному синтезу порошкообразного цеолита MCM-22 и исследованию его физико-химических и каталитических свойств посвящено значительное количество научных работ. Вместе с тем, данные о механизме и условиях кристаллизации аморфных алюмосиликатов в цеолиты структурного типа MWW остаются ограниченными.

Известны способы трансформации двухмерного слоистого предшественника MCM-22(P) в соответствующие ему 3D-структуры с иерархической системой пор, основанные преимущественно на проведении постсинтетических модификаций, таких как деламинирование, силанизация, пилларирование и рекристаллизация. В результате подобных обработок формируются материалы с иными структурами, такие как MCM-36, MCM-56, ITQ-2 и др. При этом в литературе практически отсутствуют сведения о формировании иерархической микро-мезо-макропористой структуры цеолита MCM-22 непосредственно в процессе синтеза, без применения постсинтетических модификаций.

Несмотря на обширный массив публикаций, посвящённых синтезу порошкообразного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности, информация о разработке методов получения его гранулированной формы, сохраняющей высокую степень кристалличности и пригодной для использования в качестве промышленного катализатора в реакторах с неподвижным слоем, носит фрагментарный и отрывочный характер. Большинство известных подходов к формированию или приводят к снижению содержания цеолита в гранулах и блокированию микропор связующим материалом, или не обеспечивают требуемой механической прочности гранул и развитой вторичной пористости.

Таким образом, разработка эффективного способа получения гранулированного цеолита MCM-22 с высокой степенью кристалличности и иерархической пористой структурой представляет собой недостаточно изученную научную задачу, решение которой имеет важное значение для

создания отечественных высокоэффективных катализаторов алкилирования бензола пропиленом и других процессов нефтехимии.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют 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.

Целью диссертационной работы является разработка перспективного для практической реализации способа приготовления гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности и пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор и создание на его основе каталитической системы для реакции алкилирования бензола пропиленом.

Для достижения сформулированной цели решали следующие наиболее важные **задачи**:

- совершенствование способа синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля;
- изучение влияния условий (состав реакционной среды, температура и продолжительность) кристаллизации аморфного алюмосиликата в водном растворе силиката натрия на характеристики формирующихся материалов;
- разработка перспективного для практической реализации способа синтеза гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности с микро-, мезо- и макропористой структурой (MCM-22h);
- изучение физико-химических, кислотных и каталитических свойств полученных гранулированных материалов в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Научная новизна. Установлено влияние природы кремнийсодержащего сырья на кинетику его растворения в щелочной среде и последующие процессы зародышеобразования и роста кристаллов цеолита MCM-22. Показано, что использование высокодисперсных источников кремния («белая сажа» с удельной поверхностью $720 \text{ м}^2/\text{г}$ и молотый силикагель с удельной поверхностью $500 \text{ м}^2/\text{г}$) способствует формированию цеолита с высокой фазовой чистотой и степени кристалличности $\sim 98\text{-}100 \%$.

Определены оптимальные условия кристаллизации аморфного синтетического алюмосиликата в цеолит MCM-22. Установлено, что для получения фазово-чистого цеолита со степенью кристалличности, близкой к

100 %, необходимо: обеспечить в реакционной смеси мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,7$; гексаметиленимин (ГМИ)/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$; введение 20 масс. % кристаллической затравки и продолжительность кристаллизации 96 ч.

Впервые показана возможность кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит МСМ-22 и аморфный алюмосиликат, в растворе силиката натрия и гексаметиленимина с формированием гранулированного цеолита МСМ-22h, представляющего собой единые сростки кристаллов с иерархической микро-мезо-макропористой структурой. Установлено, что предложенный подход позволяет получать гранулированный материал без использования дополнительных связующих веществ.

Обнаружено, что гранулированный иерархический цеолит Н-МСМ-22h сохраняет высокую концентрацию сильных бренстедовских кислотных центров (354 мкмоль/г), сопоставимую с порошкообразным аналогом, и значительно (на 26-54 %) превосходит по этому показателю образец, полученный традиционной грануляцией со связующими веществами. Это обусловлено отсутствием инертного связующего, блокирующего активные центры.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие представлений о закономерностях гидротермальной кристаллизации цеолитов типа MWW. Расширены знания о влиянии кремнийсодержащего сырья на зародышеобразование и рост кристаллов цеолита МСМ-22: показано, что высокодисперсные источники кремния («белая сажа» и молотый силикагель) обеспечивают получение фазово-чистого цеолита со степенью кристалличности 98-100 %. Выявлены оптимальные условия кристаллизации аморфного алюмосиликата в цеолит МСМ-22 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3= 2,7$; ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3= 15$; 20 масс. % затравки; 96 ч), что подтверждает перспективность использования аморфных алюмосиликатов для синтеза цеолитов семейства MWW. Впервые продемонстрирована возможность получения гранулированного цеолита МСМ-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой без связующих веществ при сохранении высокой концентрации сильных бренстедовских кислотных центров (354 мкмоль/г). Полученные результаты создают прочную научную основу для дальнейших исследований в области синтеза иерархических форм других цеолитов с использованием аморфных алюмосиликатов в качестве источника сырья и временного связующего, а также разработки гранулированных катализаторов без связующих веществ для процессов кислотного катализа.

Практическая значимость работы заключается в разработке перспективных для промышленного внедрения способов синтеза цеолита МСМ-22 в порошкообразной и гранулированной формах, а также высокоэффективного

катализатора на его основе. Предложен упрощённый метод получения порошкообразного цеолита МСМ-22 с высокой степенью кристалличности (до 100 %) и фазовой чистотой, не требующий непрерывного механического перемешивания и отличающийся сокращённой продолжительностью кристаллизации и более простым аппаратным оформлением. Разработан способ получения гранулированного цеолита МСМ-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой путём гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат (в качестве временного связующего); полученный материал обладает высокой механической прочностью (5,39 Н/мм²), развитой пористостью (удельная поверхность 531 м²/г, объём пор 0,86 см³/г) и может быть напрямую использован в реакторах с неподвижным слоем. Создан гранулированный катализатор Н-МСМ-22h, проявляющий высокую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом (конверсия пропилена 92,7 %, селективность по кумолу 85,5 %), практически не уступающий порошкообразному аналогу и превосходящий традиционные образцы, полученные грануляцией со связующими веществами.

Результаты работы могут быть использованы на предприятиях нефтехимической промышленности в процессах алкилирования бензола олефинами, диспропорционирования толуола и др., в научно-исследовательских организациях при разработке новых гранулированных цеолитных катализаторов без связующих веществ, а также в учебном процессе при подготовке магистрантов и аспирантов по специальностям «Кинетика и катализ» и «Нефтехимия».

Методология и методы исследования. В основе исследований лежит методология системного анализа. Она предусматривает последовательное изучение с применением методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) закономерностей синтеза цеолитов МСМ-22, а также МСМ-22h; дальнейшую разработку с использованием полученных результатов способов приготовления упомянутых выше материалов с требуемыми характеристиками; создание на их основе каталитических систем и исследование каталитических свойств в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Положения, выносимые на защиту:

– влияние природы источника кремния на морфологию кристаллов и физико-химические характеристики порошкообразных образцов цеолита МСМ-22;

- способ синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты из синтетического алюмосиликата;
- перспективный для практической реализации способ синтеза гранулированного цеолита MCM-22h;
- каталитические свойства декатионированного цеолита MCM-22h в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность научных положений и полученных результатов основывается на большом объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов (рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция N₂, термопрограммируемая десорбция NH₃, ИК-спектроскопия), 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: XVI Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (г. Москва, 2022), XVI Международной научно-практической конференции молодых учёных и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники–2023» (г. Уфа, 2023), 10-й Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Москва, 2024), V Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г. Санкт-Петербург, 2025), X Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых учёных: химические науки» (г. Уфа, 2025), IX Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Плёс, 2025).

Личный вклад автора состоит в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, проведении экспериментов по синтезу цеолитов MCM-22 и исследованию каталитических характеристик полученных материалов, а также в анализе полученных результатов, подготовке материалов к публикации и их апробации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в

международных базах данных Web of Science и Scopus, тезисы 6 докладов на научных конференциях различного уровня, получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 173 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведены результаты анализа литературы по теме диссертации. Рассмотрены химический состав, структурные особенности и физико-химические свойства цеолита MCM-22 и других материалов структурного типа MWW. Описаны известные способы получения порошкообразного цеолита MCM-22, а также проанализированы методы синтеза иерархических цеолитных материалов структурного типа MWW. Рассмотрены основные подходы к получению гранулированного цеолита MCM-22. Особое внимание уделено применению цеолитов структурного типа MWW в катализе: описано использование в реакции алкилирования бензола олефинами (включая значение процесса алкилирования бензола пропиленом для нефтеперерабатывающей промышленности и современные представления о механизме), а также в других реакциях кислотного и бифункционального катализа.

Во второй главе описаны методики синтеза и анализа физико-химических свойств порошкообразных цеолитов MCM-22, полученных из силикаалюмогидрогеля и аморфного алюмосиликата. Представлен способ получения гранулированного образца MCM-22h с микро-, мезо-, макропористой структурой. Описаны условия приготовления H-форм цеолитов MCM-22.

Химический состав полученных образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии на приборе EDX 720/900HS (Shimadzu). Их фазовый состав и степень кристалличности определяли с помощью метода рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu). Морфологию и размеры кристаллов образцов MCM-22 исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-

десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e и на ртутном порозиметре Carlo Erba Porosimeter-2000. Прочность гранул оценивали методом механической прочности на раздавливание по методике Bulk Crushing Strength SHELL method SMS-1471. Равновесные адсорбционные емкости цеолитов измеряли эксикаторным методом.

Каталитические свойства приготовленных катализаторов исследовали на проточных каталитических установках со стационарным слоем катализатора в диапазоне температур 125–135 °С, давлении 3,0 МПа, скорости подачи сырья 6,8 ч⁻¹, мольном отношении бензол/пропилен равном 3,0. Ошибка эксперимента составляла ±5,0 %отн.

В третьей главе приведены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств порошкообразного и гранулированного цеолитов MCM-22 высокой степени кристалличности. Описаны закономерности кристаллизации порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля и из синтетического алюмосиликата. Представлены физико-химические характеристики образцов гранулированного цеолита MCM-22h высокой степени кристалличности с микро-мезо-макропористой структурой.

Синтез порошкообразного цеолита MCM-22 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности из силикаалюмогидрогеля

Первой стадией синтеза гранулированного цеолита MCM-22h является синтез порошкообразного цеолита. Основным условием для получения порошкообразных цеолитов структурного типа MWW является непрерывное перемешивание во время гидротермальной обработки реакционной смеси. Следует отметить, что перемешивание значительно усложняет аппаратное оформление процесса. Поэтому разработке перспективного для практической реализации способа синтеза описанного выше гранулированного материала предшествовали исследования, направленные на определение условий, позволяющих кристаллизовать порошкообразный цеолит из щелочного алюмокремнегеля в статических условиях.

Важным этапом оптимизации процесса стало исследование кинетики растворения различных источников кремния в щелочном растворе при 30 °С и 60 °С. Наибольшую скорость растворения показали источники кремния, обладающие наибольшей удельной поверхностью: «белая сажа» (720 м²/г) и молотый силикагель (500 м²/г). Именно эти материалы были отобраны для последующих исследований.

Рентгенофазовый анализ образцов (Рисунок 1) подтвердил формирование фазово-чистого цеолита МСМ-22 с характерными интенсивными дифракционными рефлексами при 2θ 7,17; 8,06; 10,04; 14,35; 22,76 и 26,11°.

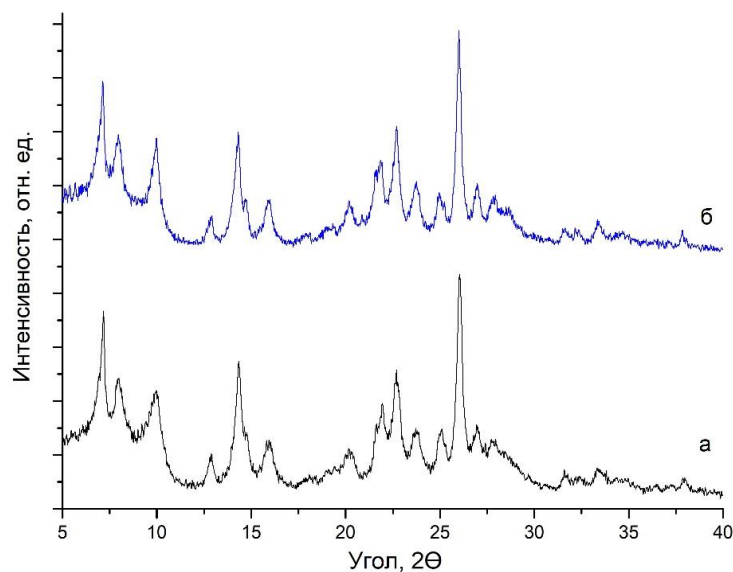


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов цеолита МСМ-22, полученных кристаллизацией реакционных смесей, приготовленных с использованием различных источников кремния: (а) «белой сажи», (б) молотого силикагеля

Степень кристалличности полученных образцов при использовании «белой сажи» составила 98 %, а при использовании молотого силикагеля – 95 %. Морфология кристаллов (Рисунок 2) представлена сфероподобными сростками размером около 4 мкм, состоящими из тонких пластинок.

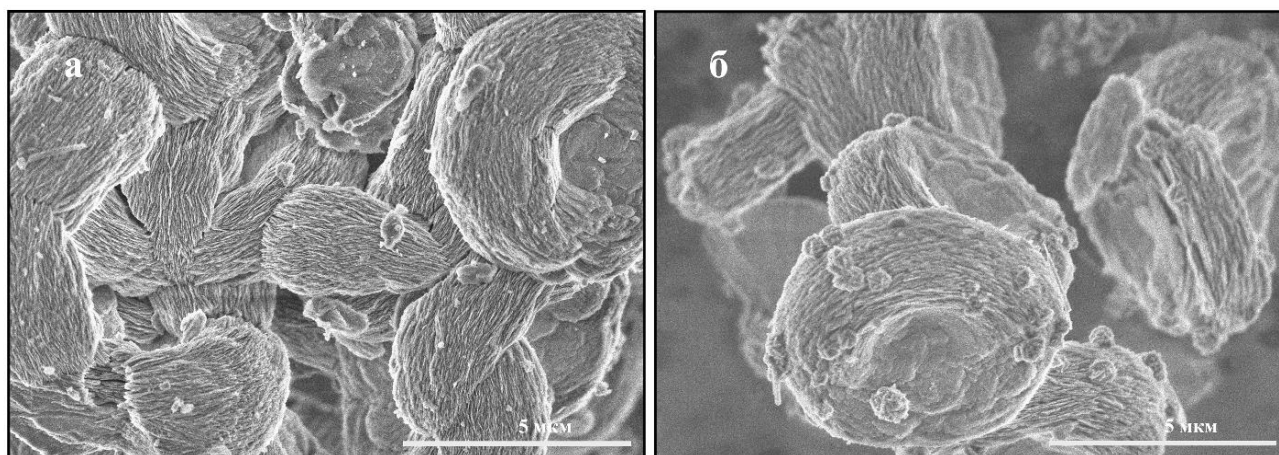


Рисунок 2 – СЭМ-изображения образцов, синтезированных с использованием различных источников кремния: (а) «белой сажи», (б) молотого силикагеля

Дальнейшая оптимизация была направлена на сокращение продолжительности синтеза. Было изучено влияние содержания органического темплата – гексаметиленimina (ГМИ) в реакционной смеси на характеристики образующегося цеолита. Показано, что при мольном отношении ГМИ/ Al_2O_3 = 5

преимущественно образуется аморфная фаза (Рисунок 3а). Оптимальными являются соотношения 10 и 15 (Рисунок 3б,в).

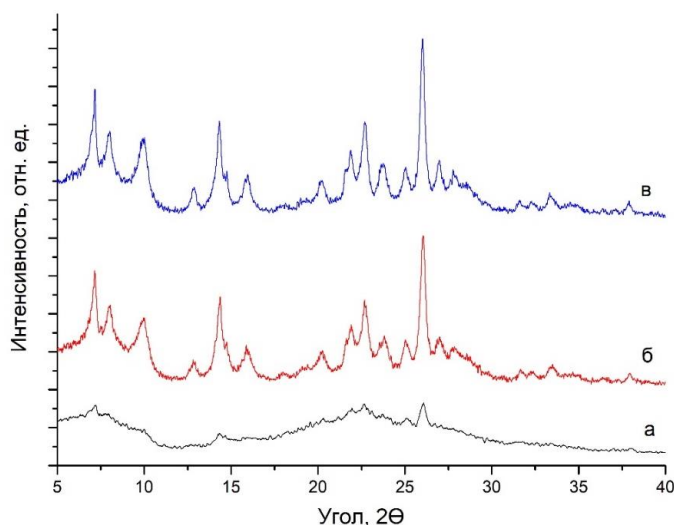


Рисунок 3 – Рентгенограммы продуктов кристаллизации реакционных смесей с различным соотношением ГМИ/ Al_2O_3 : а) 5; б) 10; в) 15

Согласно кривым кристаллизации, при соотношении ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ высококристаллический цеолит формируется за 120 ч, при соотношении ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ продолжительность кристаллизации составляет 168 ч. Морфология образцов (Рисунок 4) также зависит от содержания темплата. При ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ в реакционной смеси образуются крупные агрегаты пластинчатых кристаллов размером 7-8 мкм, при соотношении ГМИ/ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ – более компактные сфероподобные сростки размером около 5 мкм.

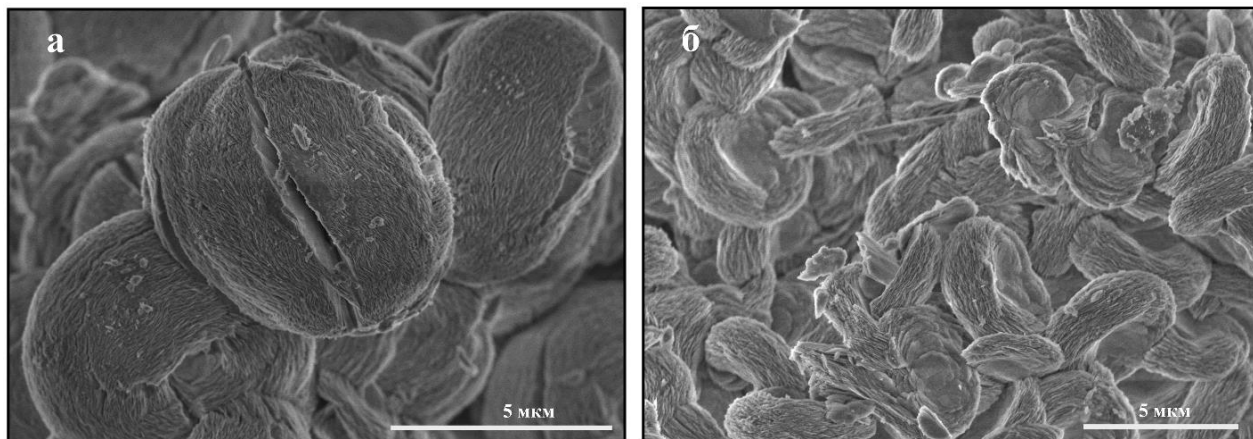


Рисунок 4 – Морфология образцов, синтезированных из реакционных смесей с различным соотношением ГМИ/ Al_2O_3 : а) 10; б) 15

Показано, что введение стадии предварительной выдержки при 60 °С в течение 24 ч силикаалюмокремнегеля следующего состава: $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O} \cdot 15\text{ГМИ}$, приготовленного с использованием растворов гидроксида и алюмината натрия, гексаметиленimina (ГМИ) и «белой сажи» позволяет при дальнейшей кристаллизации при 150 °С в течение 120-168 ч синтезировать фазовоочищенный цеолит MCM-22 с размером кристаллов 3 мкм,

удельной поверхностью 532 м²/г, объемом микро- и мезопор 0,17 и 0,15 см³/г соответственно.

Таким образом, разработанный подход обеспечивает получение порошкообразного цеолита МСМ-22 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности (95–98 %) в статических условиях, что существенно облегчает аппаратное оформление процесса и повышает его воспроизводимость.

Синтез порошкообразного цеолита МСМ-22 на основе синтетического алюмосиликата

В основе метода получения гранулированного материала МСМ-22h лежит процесс кристаллизации предварительно сформированных гранул, содержащих порошкообразный цеолит и временное связующее – аморфный алюмосиликат. Несмотря на значительное количество исследований, посвященных выбору источников кремния и алюминия, информация о закономерностях синтеза порошкообразного цеолита МСМ-22 с использованием в качестве сырья синтетических алюмосиликатов на момент начала исследований отсутствовала.

В данной работе изучено влияние концентраций гидроксида натрия и структурообразующего агента в реакционной смеси, содержания кристаллической затравки, и продолжительности последующей кристаллизации на характеристики формирующихся материалов.

В результате определены условия, позволяющие кристаллизовать цеолит МСМ-22 со степенью кристалличности, близкой к 100 %. Стадийная схема его приготовления представлена на рисунке 5.



Рисунок 5 – Стадийная схема приготовления порошкообразного цеолита МСМ-22 из синтетического алюмосиликата

Способ основан на кристаллизации при 150 °С в течение 96 часов синтетического аморфного алюмосиликата в растворе силиката натрия и структурообразующего агента (ГМИ) в присутствии 20 масс. % кристаллической затравки при следующем составе реакционной смеси: $2,7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 1347\text{H}_2\text{O} \cdot 15\text{ГМИ}$.

Морфология образцов осажденного алюмосиликата и кристаллизованного из него цеолита МСМ-22 представлены на рисунке 6. Образец алюмосиликата представлен агрегатами частиц разной формы и размера. Кристаллы порошкообразного цеолита, полученного с использованием в качестве источников кремния и алюминия синтетического алюмосиликата, имеют сферическую форму, образованную в результате агрегации первичных кристаллов цеолита МСМ-22. Средний размер кристаллов образца составляет 3-4 мкм.

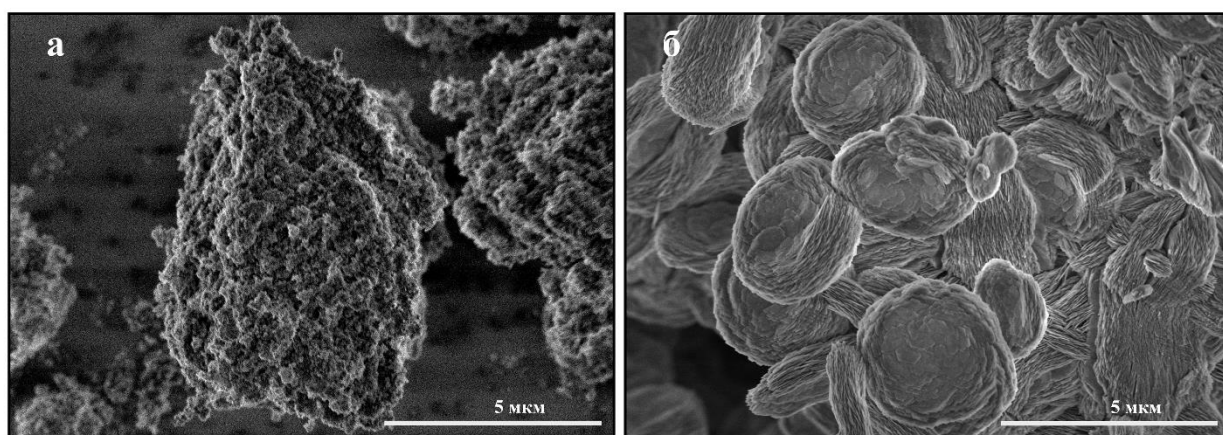


Рисунок 6 – СЭМ-изображения для (а) алюмосиликата и (б) синтезированного из него цеолита МСМ-22

Разработка способа кристаллизации гранулированного цеолита МСМ-22h высокой степени кристалличности

Целью исследований являлась разработка перспективного для практической реализации способа приготовления гранулированного цеолита МСМ-22 (МСМ-22h). Для этого использовался подход, разработанный ранее в ИНК УФИЦ РАН, основанный на гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат, в растворе силиката натрия и органического структурообразующего агента (темплата)¹.

В данной работе было проведено исследование влияния условий кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит МСМ-22 и

¹ Травкина, О. С. Гранулированные цеолиты А, Х, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с нерархической пористой структурой: синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе : диссертация ... д-ра хим. наук : 1.4.14 / Травкина Ольга Сергеевна ; место защиты: Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. – Уфа, 2024. – 332 с.

синтетический алюмосиликат ($\text{Si}/\text{Al} = 15$), в растворе силиката натрия в присутствии гексаметиленмина.

На рисунке 7 представлены рентгенограммы порошкообразного цеолита MCM-22 и гранулированного образца. После кристаллизации в образцах наблюдаются сигналы, характерные только для цеолита MCM-22, что свидетельствует о высокой фазовой чистоте полученных образцов. Полученные материалы обладают высокой степенью кристалличности (98 %).

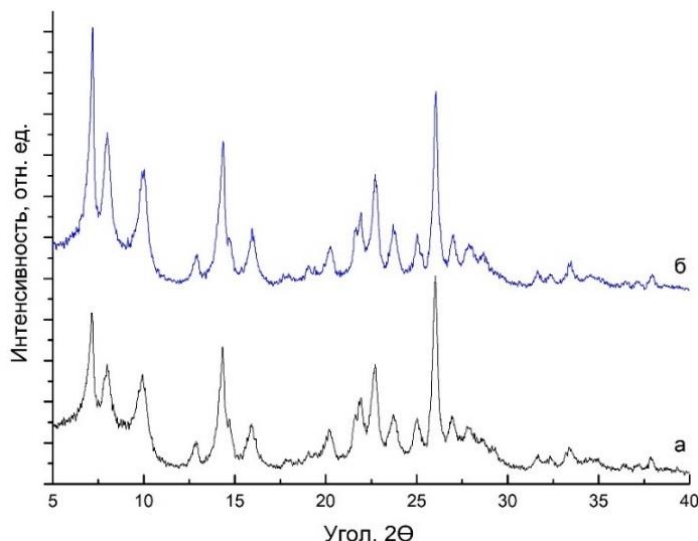


Рисунок 7 – Рентгенограммы синтезированных образцов цеолита MCM-22: (а) MCM-22, (б) MCM-22h

В таблице 1 приведены характеристики пористой структуры синтезированных в данной работе порошкообразного и гранулированного цеолитов MCM-22 и образца, полученного по традиционной технологии грануляцией со связующими материалами (MCM-22wb).

Таблица 1 – Характеристика пористой структуры образцов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{а}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{б}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{meso}}^{\text{в}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{macro}}^{\text{г}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{у}}^{\text{д}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)
MCM-22	532	0.17	0.15	—	0.32
MCM-22h	531	0.18	0.22	0.46	0.86
MCM-22wb	412	0.16	0.18	0.38	0.72

Примечания: ^а – площадь поверхности по методу БЭТ, ^б – объем микропор, ^в – объем мезопор, ^г – объем макропор, ^д – общий объем пор.

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и ртутной порометрии, пористая структура образца НМСМ-22 характеризуется площадью поверхности $532 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом микро- и мезопор 0.17 и $0.15 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Удельная поверхность по методу БЭТ у образца MCM-22h достигает $531 \text{ м}^2/\text{г}$, что на 43,5 % выше по сравнению с гранулированным цеолитом со связующим ($370 \text{ м}^2/\text{г}$). Увеличение удельной поверхности напрямую

связано с сохранением кристаллической структуры цеолита и минимизацией блокирования микропор инертным связующим материалом. Объем микропор возрос с 0,16 до 0,18 см³/г, объем мезопор – с 0,18 до 0,22 см³/г, а объем макропор увеличился с 0,38 до 0,46 см³/г. Увеличение объема транспортных (мезо- и макро-) пор особенно важно, поскольку способствует улучшению диффузионных характеристик гранул и повышению доступности активных центров для реагентов в каталитических процессах.

Морфология частиц порошкообразного цеолита MCM-22 и гранулированных образцов MCM-22h и MCM-22wb изучены методом сканирующей электронной микроскопии, полученные изображения приведены на рисунке 8.

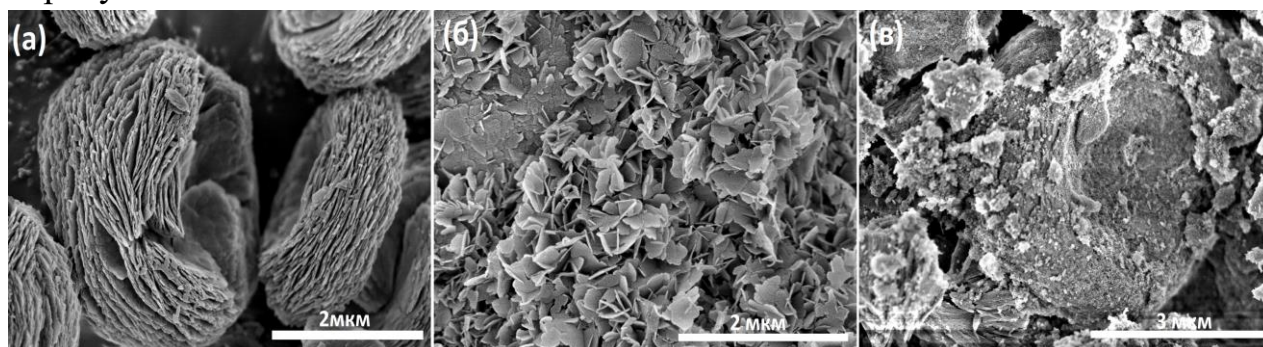


Рисунок 8 – СЭМ-изображения порошкообразного и гранулированных образцов цеолита MCM-22: (а) порошкообразный MCM-22; (б) MCM-22h; (в) MCM-22wb

Кристаллы порошкообразного цеолита MCM-22 имеют форму «розеток», полученную в результате агрегации пластинок цеолита MCM-22 (Рисунок 8а). Средний размер кристаллов образца MCM-22 составляет 3 мкм. Структура образца MCM-22h представлена множеством тонких, изогнутых и переплетённых пластинчатых частиц, формирующих хаотичную трехмерную сетку с большим количеством межчастичных пор и пустот (Рисунок 8б). Морфология образца MCM-22wb (Рисунок 8в) характеризуется наличием агломератов в виде «розеток», которые являются кристаллами цеолита MCM-22, окружённые слоистыми и пластинчатыми частицами связующего материала. Частицы связующего вещества частично маскируют исходную текстуру цеолитных кристаллов и формируют относительно плотную, неоднородную поверхность.

Таким образом, в результате проделанной работы был разработан способ приготовления гранулированного цеолита MCM-22, представляющего собой единый сросток кристаллов с пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор. Принципиальная схема получения представлена на рисунке 9.



Рисунок 9 – Принципиальная схема получения гранулированного цеолита MCM-22h

В четвёртой главе приведены результаты исследования кислотных и каталитических свойств в реакции алкилирования бензола пропиленом синтезированных образцов цеолита MCM-22.

Кислотные свойства синтезированных образцов цеолита MCM-22

Кислотные свойства H-форм порошкообразного и гранулированных образцов цеолита MCM-22 были изучены методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

На кривых ТПД-NH₃ (Рисунок 10) видны три характерных пика с максимумами при 200 °C, 250 °C и 420 °C, соответствующих десорбции аммиака со «слабых» (преимущественно Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) и слабых Бренstedовских центров (БКЦ)), «средних» и «сильных» БКЦ, соответственно.

Анализ данных NH₃-ТПД (Таблица 2) выявил, что образец H-MCM-22h обладает наиболее высокой концентрацией «сильных» кислотных центров (354 мкмоль/г) по сравнению с H-MCM-22wb (328 мкмоль/г) и исходным микропористым H-MCM-22 (299 мкмоль/г). Суммарная концентрация кислотных центров иерархического образца H-MCM-22h также имеет высокое значение (820 мкмоль/г), что свидетельствует о сохранении значительного количества доступных БКЦ.

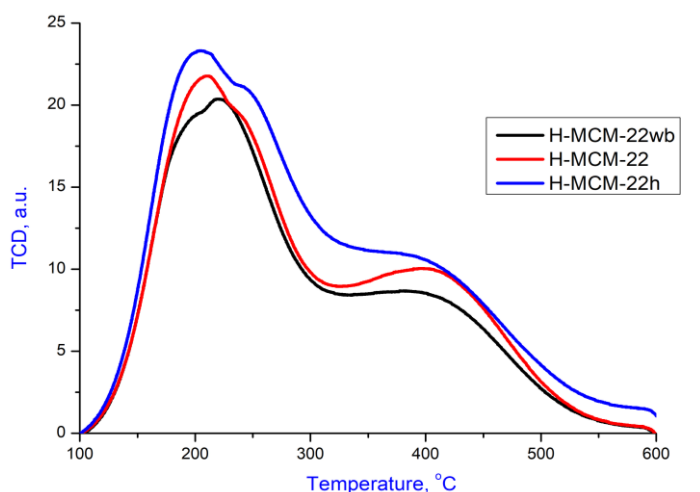


Рисунок 10 – Кривые ТПД- NH_3 для образцов: порошкообразного Н-МСМ-22; гранулированных без связующего (Н-МСМ-22h) и со связующими веществами (Н-МСМ-22wb)

Таблица 2 – Кислотные свойства порошкообразных и гранулированных образцов цеолитов МСМ-22

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			
	«Слабые» ^а	«Средние» ^б	«Сильные» ^в	ΣКЦ ^г
Порошкообразный Н-МСМ-22 (синтезированный из алюмосиликата)	362	134	299	795
Гранулированный иерархический Н-МСМ-22h	346	120	354	820
Гранулированный со связующим Н-МСМ-22wb	167	228	328	723

^а Количество десорбируемого аммиака в интервале температур 100-250 °С, мкмоль/г

^б Количество десорбируемого аммиака в интервале температур 250-400 °С, мкмоль/г

^в Количество десорбируемого аммиака в интервале температур 400-600 °С, мкмоль/г

^г Суммарная концентрация кислотных центров, мкмоль/г

ИК–спектры адсорбированного пиридина представлены на рисунке 11.

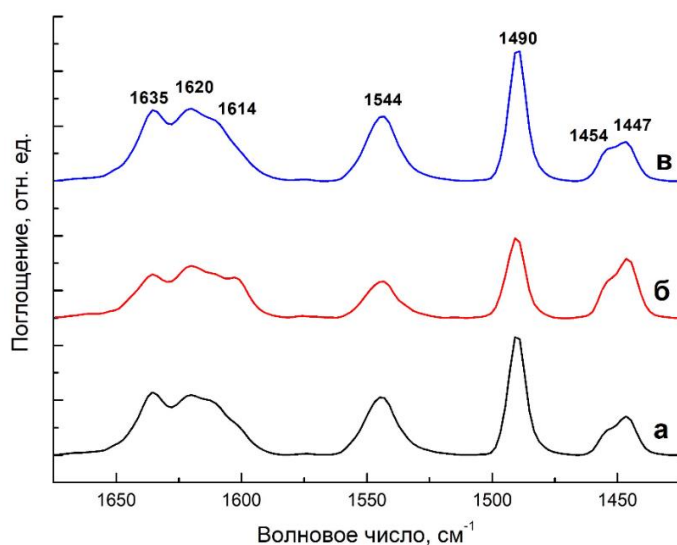


Рисунок 11 – ИК–спектры пиридина, адсорбированного на образцах МСМ-22:
а) Н-МСМ-22;
б) Н-МСМ-22 wb;
в) Н-МСМ-22h

Для образцов наблюдаются две полосы 1544 и 1635 см⁻¹, соответствующие ионам пиридиния (PyH⁺), адсорбированным на БКЦ, а также две полосы 1454 и 1620 см⁻¹, соответствующие пиридину, координированному на ЛКЦ первого типа (PyL₁). Полоса поглощения при 1490 см⁻¹ соответствует суммарному вкладу взаимодействия молекул пиридина с БКЦ и ЛКЦ. Две дополнительные полосы при 1447 и 1614 см⁻¹ относятся к молекулам пиридина, координированным на ЛКЦ второго типа (PyL₂).

Из результатов, представленных в таблице 3, видно, что в порошкообразном Н-МСМ-22 концентрация «слабых» БКЦ составляет 284 мкмоль/г (при 150 °С) и 169 мкмоль/г «сильных» центров (при 350 °С). Введение в состав гранул связующего вещества (образец Н-МСМ-22wb) приводит к снижению концентрации «слабых» БКЦ на 39 % (до 172 мкмоль/г) и «сильных» БКЦ на 54 % (до 77 мкмоль/г), что сопровождается увеличением доли ЛКЦ на 55 %. В образце Н-МСМ-22h концентрация «слабых» и «сильных» БКЦ сохраняется на уровне, сопоставимом с порошкообразным образцом, так как гранула представляет собой единый сросток кристаллов цеолита МСМ-22.

Таблица 3 – Значения концентраций кислотных центров в порошкообразном и гранулированных цеолитах МСМ-22

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина/г					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150 °С	250 °С	350 °С	150 °С	250 °С	350 °С
НМСМ-22	284	234	169	113	71	45
Н-МСМ-22wb	172	119	77	175	103	73
НМСМ-22h	318	280	200	123	77	66

Каталитические свойства синтезированных образцов цеолита МСМ-22 в реакции алкилирования бензола пропиленом

Каталитические свойства порошкообразного цеолита Н-МСМ-22 и гранулированных образцов Н-МСМ-22wb и Н-МСМ-22h были изучены в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом. Испытания проводили в проточном реакторе при 125-135 °С, давлении 3,0 МПа, мольном соотношении бензол:пропилен = 3:1, объёмной скорости подачи сырья 6,8 ч⁻¹. Результаты приведены на рисунке 12.

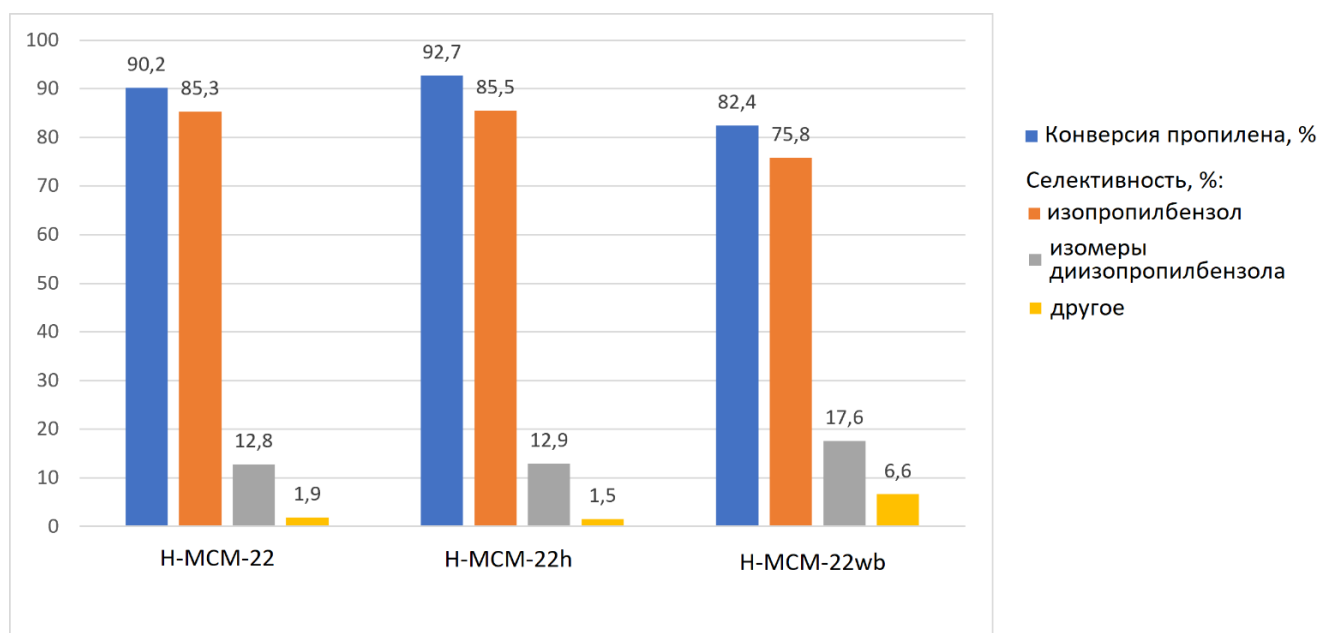


Рисунок 12 – Каталитические характеристики образцов цеолита МСМ-22 в реакции алкилирования бензола пропиленом

На исследуемых образцах цеолита Н-МСМ-22 наблюдается высокая селективность по целевому продукту – изопропилбензолу (кумолу), составляющая 82,4–92,7 % (в расчёте на превращенный пропилен), что согласуется со способностью структуры цеолита МСМ-22 эффективно подавлять реакции изомеризации *изо*-пропильной группы в *н*-пропильную за счёт пространственных ограничений в пористой системе. Доля диалкилпроизводных (главным образом, изомеров диизопропилбензола) составляет 12,8–17,6 %, что отражает умеренную склонность к вторичному алкилированию в выбранных условиях. В результате суммарный выход побочных продуктов (включая ди- и триалкилбензолы, олигомеры пропилена и следовые количества других примесей) не превышает 25 %, что свидетельствует о высокой эффективности подавления нежелательных вторичных превращений.

Следует отметить, что каталитическая активность и селективность образцов цеолита МСМ-22 напрямую коррелируют с их кислотными характеристиками, определёнными методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Таблица 3). Образец Н-МСМ-22h демонстрирует лучшую каталитическую активность, практически идентичную порошкообразному цеолиту: конверсия пропилена составляет 92,7 %, а селективность по кумолу – 85,5 %, что связано с высокой концентрацией и силой кислотных центров в обоих образцах. Снижение активности образца Н-МСМ-22wb (конверсия пропилена – 82,4 %) обусловлено введением связующего и материала и, как следствие, уменьшением концентрации и силы БКЦ.

Результаты оценки стабильности работы каталитических систем представлены на рисунке 13.

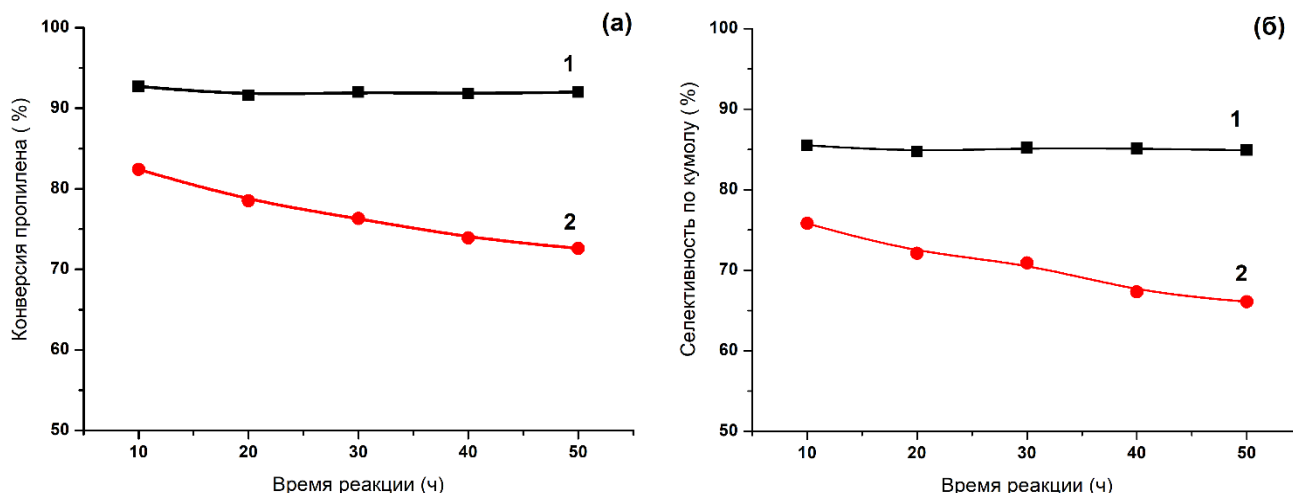


Рисунок 13 – Зависимость конверсии пропилена (а) и селективности образования кумола (б) от времени протекания реакции на гранулированных катализаторах: 1 – H-MCM-22h; 2 – H-MCM-22wb

Образец H-MCM-22h сохраняет конверсию пропилена выше 92 % в течение 50 ч непрерывной эксплуатации. В образце со связующим наблюдается более заметная дезактивация (снижение конверсии на 8-10 % за тот же период), связанная с повышенным содержанием ЛКЦ и ускоренным образованием тяжёлых полиароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационного исследования разработан и научно обоснован перспективный способ получения гранулированного цеолита MCM-22 высокой степени кристалличности с иерархической микро-, мезо- и макропористой структурой, обладающего значительным потенциалом для создания отечественных высокоэффективных катализаторов нефтехимических процессов.

Установлены ключевые закономерности влияния природы кремнийсодержащего сырья на процессы зародышеобразования и кристаллизации цеолита MCM-22, при этом показано, что использование высокодисперсных источников кремния существенно интенсифицирует кристаллизацию и позволяет получать материал фазовой чистоты и со степенью кристалличности, близкой к 100 %. Разработан упрощённый способ синтеза порошкообразного цеолита MCM-22 из силикаалюмогидрогеля, отличающийся отсутствием необходимости непрерывного перемешивания и сокращённой

продолжительностью процесса, а также предложен эффективный подход к прямому синтезу высококристаллического МСМ-22 на основе предварительно осаждённого синтетического аморфного алюмосиликата, что создаёт предпосылки для снижения себестоимости и повышения технологичности производства.

Наиболее значимым результатом работы стало создание оригинального способа получения гранулированного цеолита МСМ-22h с иерархической пористой структурой, основанного на гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит и аморфный алюмосиликат, выполняющий функцию временного связующего. Полученный материал характеризуется высокой степенью кристалличности, развитой иерархической пористостью и сохранением высокой концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров.

Исследование каталитических свойств показало, что гранулированный Н-МСМ-22h в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом демонстрирует высокую конверсию пропилена и селективность по кумолу на уровне 85,5 %, практически не уступая порошкообразному аналогу и превосходя традиционные гранулированные образцы, полученные с использованием связующих веществ; при этом формирование иерархической пористой структуры обеспечило улучшение диффузионных характеристик и повышение стабильности катализатора.

Таким образом, разработанные в работе подходы открывают перспективу создания в России конкурентоспособной технологии производства гранулированного цеолита МСМ-22 и катализаторов на его основе для процессов алкилирования ароматических углеводородов, формируя научную и технологическую базу для импортозамещения в одной из ключевых областей нефтехимии – производстве кумола, а также расширяя возможности применения полученных решений при разработке катализаторов других процессов, требующих сочетания высокой кислотности, селективности и эффективного массопереноса объёмных молекул.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан оригинальный способ получения гранулированного цеолита МСМ-22h с иерархической микро-мезо-макропористой структурой, основанный на гидротермальной кристаллизации гранул, содержащих порошкообразный цеолит МСМ-22 и аморфный алюмосиликат (временное связующее), в растворе силиката натрия и гексаметиленмина. Полученный материал характеризуется высокой степенью кристалличности (98 %), удельной поверхностью 531 м²/г,

общим объемом пор 0,86 см³/г (включая мезо- и макропоры), механической прочностью 5,39 Н/мм².

2. Установлено влияние природы кремнийсодержащего сырья на кинетику его растворения в щелочной среде и последующие процессы зародышеобразования и роста кристаллов цеолита МСМ-22. Показано, что использование высокодисперсных источников кремния («белая сажа» с удельной поверхностью 720 м²/г и молотый силикагель с удельной поверхностью 500 м²/г) способствует формированию цеолита с высокой фазовой чистотой и степени кристалличности ~98-100 %.

3. Разработан упрощённый способ синтеза порошкообразного цеолита МСМ-22 из силикаалюмогидрогеля, позволяющий получать продукт с высокой степенью кристалличности (до 100 %) и фазовой чистотой без непрерывного механического перемешивания реакционной смеси, при сокращенной продолжительности кристаллизации (120 ч против 168 ч в традиционном способе).

4. Впервые осуществлен прямой синтез порошкообразного цеолита МСМ-22 высокой степени кристалличности (98 %) на основе предварительно осаждённого синтетического аморфного алюмосиликата с мольным отношением Si/Al ≈ 15. Определены оптимальные условия кристаллизации: мольное отношение Na₂O/Al₂O₃ = 2,7; ГМИ/Al₂O₃ = 15; введение 20 масс. % кристаллической затравки; температура 150 °С; продолжительность 96 ч. Полученный материал характеризуется высокой фазовой чистотой, развитой микро-мезопористой структурой и адсорбционными характеристиками, сопоставимыми с лучшими литературными аналогами.

5. Показано, что гранулированный иерархический цеолит Н-МСМ-22h сохраняет высокую концентрацию сильных бренстедовских кислотных центров (354 мкмоль/г), сопоставимую с порошкообразным аналогом, и значительно превосходит по этому показателю (на 26-54 %) образец, полученный традиционной грануляцией со связующими веществами, благодаря отсутствию инертного связующего, блокирующего активные центры.

6. Установлено, что гранулированный цеолит Н-МСМ-22h проявляет высокую каталитическую активность в реакции жидкофазного алкилирования бензола пропиленом (Т = 125–135 °С, Р = 3,0 МПа, бензол : пропилен = 3 : 1, объёмной скорости подачи сырья 6,8 ч⁻¹): конверсия пропилена достигает 92,7 %, селективность по кумолу – 85,5 %, что практически не уступает показателям порошкообразного цеолита и значительно превосходит традиционные гранулированные образцы со связующими веществами.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:

1. **Жирнова, Е.Д.** Исследование алкилирования бензола пропиленом в кумол на образцах порошкообразного цеолита MCM-22, приготовленных с использованием различного сырья / **Е.Д. Жирнова**, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов. – DOI: 10.7868/S3034562626030072 // Нефтехимия. – 2026. – Т. 66, № 3. – С. 272-281.
2. **Жирнова, Е.Д.** Влияние условий кристаллизации аморфного синтетического алюмосиликата на физико-химические свойства цеолита MCM-22 / **Е.Д. Жирнова**, А.А. Исмагилов, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов. – DOI: 10.18412/1816-0387-2025-6-21-30 // Катализ в промышленности. – 2025. – Т. 25, № 6. – С. 21-30.
3. **Zhirnova, E.D.** Synthesis of granular MCM-22 zeolite with a hierarchical porous structure / **E.D. Zhirnova**, O.S. Travkina. – DOI: 10.1134/S0965544124020129 // Petroleum Chemistry. – 2024. – Т. 64, №. 2. – С. 186-192.
4. **Жирнова, Е.Д.** Современные способы получения цеолитов структурного типа MWW / **Е.Д. Жирнова**, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов. – DOI: 10.17122/bcj-2023-4-68-72 // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30, №. 4. – С. 68-72.
5. Пат. RU2825324 РФ, МПК C01B 39/02, C01B 33/26. Гранулированный цеолит MCM-22 без связующего с иерархической пористой структурой и способ его получения [Текст] / О.С. Травкина, **Е.Д. Жирнова**, Б.И. Кутепов / заявл. 29.08.2023; опубл. 26.08.2024. – С. 7.

Тезисы 6 докладов на Международных и Всероссийских конференциях