



# 7-ая ВСЕРОССИЙСКАЯ ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

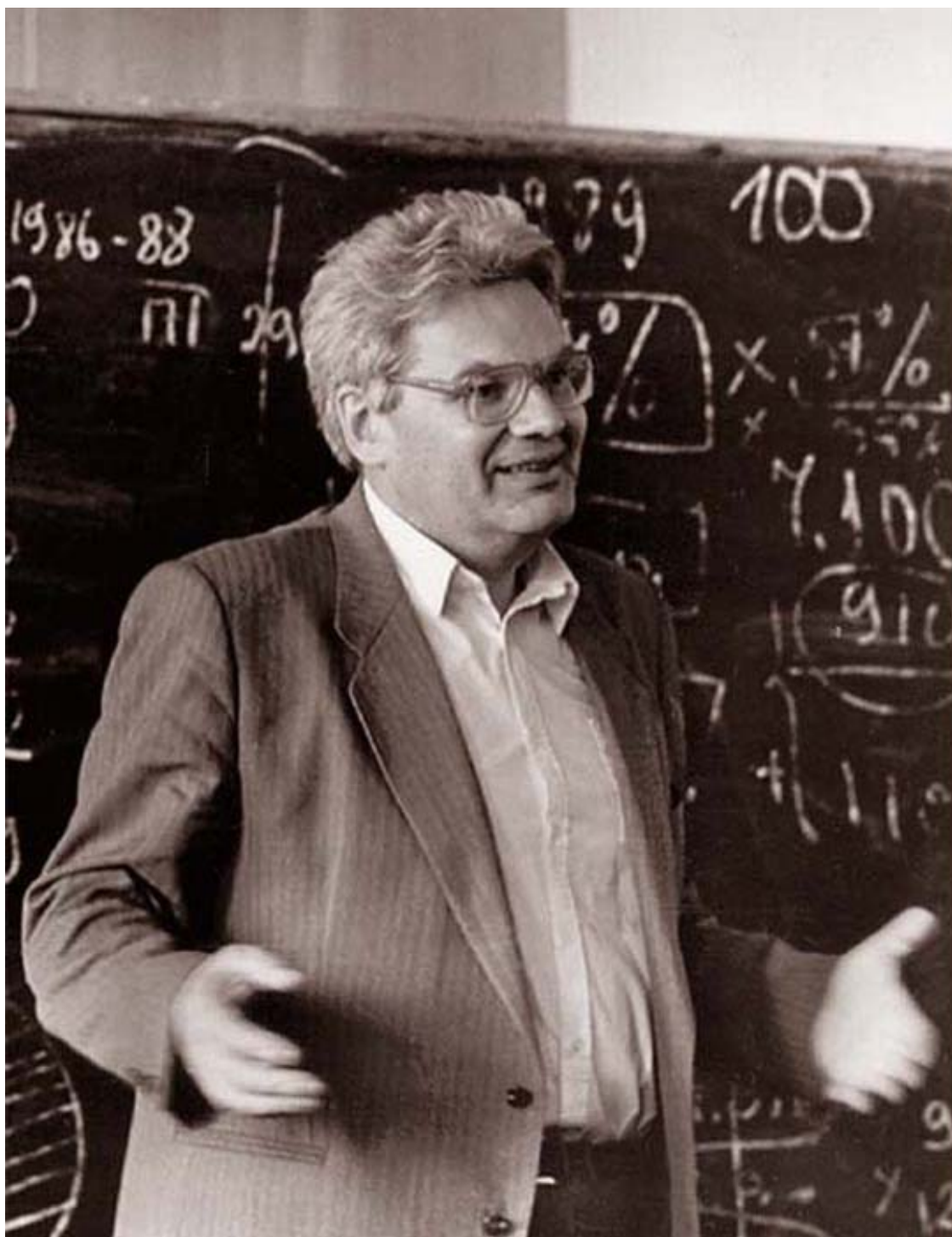
ЦЕОЛИТЫ И МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**VII** ВСЕРОССИЙСКАЯ  
ЦЕОЛИТНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Звенигород, 16-18 июня 2015 г.

**Памяти академика  
Кирилла Ильича Замараева**



**20.05.1939 – 26.06.1996**

## Организаторы конференции



Отделение химии и наук о материалах  
Российской академии наук



Российский фонд фундаментальных исследований



Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова



Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В. Топчиева РАН



Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН



Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН



Некоммерческое партнерство  
«Национальное цеолитное объединение»

## Финансовая поддержка

Финансовая поддержка



Золотой спонсор



Серебряные спонсоры



## **Организационный комитет**

### **Сопредседатели:**

*Лунин В.В.*, акад. РАН, МГУ  
*Пармон В.Н.*, акад. РАН, ИК СО РАН  
*Лихолобов В.А.*, чл.-корр.РАН, ИППУ СО РАН  
*Бодрый А.Б.*, Директор «ИСХЗК»  
*Дергачев А.А.*, д.х.н., проф., ИОХ РАН  
*Елисеев О.Л.*, к.х.н., ИОХ РАН  
*Князева Е.Е.*, к.х.н., МГУ  
*Косолапова А.П.*, к.т.н., ООО "Синтон"  
*Кустов Л.М.*, д.х.н., проф., ИОХ РАН  
*Кутепов Б.И.*, д.х.н., проф., ИКИН РАН  
*Ламберов А.А.*, д.т.н., проф., КГУ  
*Павлов М.Л.*, д.х.н., ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»  
*Пархомчук Е.В.*, к.х.н., ИК СО РАН  
*Пимерзин А.А.*, д.х.н., СамГТУ  
*Резниченко И.Д.*, к.х.н., ОАО "Газпром нефть"  
*Турова О.В.*, к.х.н., ИОХ РАН

## **Креативный комитет**

### **Сопредседатели:**

*Ечевский Г.В.*, д.х.н., ИК СО РАН  
*Иванова И.И.*, д.х.н., проф., МГУ  
*Левинбук М.И.*, д.т.н., проф., РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина

*Галибеев С.С.*, д.х.н., Директор Центра « СИБУР Технологии»  
*Гернер Ю.К.*, Ген. Директор ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»  
*Калюжный С.В.*, д.х.н., Директор департамента научно-технической экспертизы ГК «РОСНАНОТЕХ»  
*Капустин В.М.*, д.х.н., проф., Генеральный Директор ОАО «ВНИПИ-нефть»  
*Караванов А.Н.*, начальник Управления ДНХиПГ ОАО «НК» «РОСНЕФТЬ»  
*Каримов А.А.*, к.т.н., Исп. Директор ООО «Газпром переработка»  
*Клейменов А.В.*, д.т.н. Начальник Управления технической политики и инновационной деятельности Дирекции нефтепереработки ОАО «Газпром нефть»  
*Крюков О.В.*, к.х.н., консультант ОАО «НК» «РОСНЕФТЬ»  
*Левин О.В.*, Ген. Директор ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»  
*Медведев Д.А.*, Ком. Директор ООО «Салаватский катализаторный завод»  
*Томин В.П.*, к.т.н., Ген. Директор ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»  
*Усманов И.Ф.*, Зам. Директора Ишимбайского специализир. химического завода катализаторов  
*Яруллин Р.С.*, д.х.н., Ген. Директор ОАО «Татнефтехиминвест Холдинг»

## **Программный комитет**

### **Сопредседатели:**

*Егоров М.П.*, акад. РАН, ИОХ РАН  
*Хаджиев С.Н.*, акад. РАН, ИНХС РАН  
*Казанский В.Б.*, акад. РАН, ИОХ РАН  
*Лепидус А.Л.*, чл.-корр. РАН, РГУНГ  
*Герзелиев И.М.*, к.х.н., ИНХС РАН  
*Ечевский Г.В.*, д.х.н., ИК СО РАН  
*Иванова И.И.*, д.х.н., проф., МГУ  
*Исаева В.И.*, к.х.н., ИОХ РАН  
*Пирютко Л.В.*, к.х.н., ИК СО РАН  
*Романовский Б.В.*, д.х.н., проф., МГУ  
*Стахеев А.Ю.*, д.х.н., ИОХ РАН  
*Степанов А.Г.*, д.х.н., ИК СО РАН  
*Токтарев А.В.*, д.х.н. ИК СО РАН  
*Усачев Н.Я.*, д.х.н., проф. ИОХ РАН  
*Харитонов А.С.*, д.х.н., ИК СО РАН  
*Харламов В.В.*, д.х.н., ИОХ РАН  
*Яшник С.А.*, к.х.н., ИК СО РАН

## Программа конференции

15 июня		16 июня	
	8.30 - 9.00	Завтрак	
	9.00 - 9.50	Открытие конференции	
	9.50 -10.40	ПЛ-1 А.Г. Степанов	
	10.40-11.00	Перерыв	
	11.00-11.30	КЛ-1 И.М. Герзелиев	КЛ-2 А.В. Ларин
	11.30-11.50	Секция К УД К01-К05	Секция Ф УД Ф01-Ф05
	11.50-12.10		
	12.10-12.30		
	12.30-12.50		
	12.50-13.10	Обеденный перерыв	
	13.10-14.30	Обеденный перерыв	
	14.30-15.00	КЛ-3 А.Ю. Стахеев	КЛ-4 Г.В. Ечевский
	15.00-15.20	Секция К УД К06-К10	Секция М УД М01-М06
	15.20-15.40		
	15.40-16.00		
	16.00-16.20		
	16.20-16.40	Перерыв	
	16.40-17.00	Перерыв	
Заезд Регистрация Приветственный фуршет	17.00-17.15	Короткие устные сообщения	
	17.15-17.30		
	17.30-19.30	Стендовые доклады	
Ужин	19.30-20.30	Ужин	

**ПЛ** – пленарные лекции

**КЛ** – ключевые лекции

**УД** – устные доклады

**КУД** – короткие устные доклады

**ПС** – промышленная секция

**КС** – круглый стол

**СД** – стендовые доклады

17 июня			18 июня	
Завтрак		8.30 - 9.00	Завтрак	
ПЛ-2 Ф Фажула		9.00 - 9.50	ПЛ-4 И.И. Иванова	
ПЛ-3 В.М. Капустин		9.50 - 10.40	ПЛ-5 В.П. Федин	
Перерыв		10.40-11.00	Перерыв	
КЛ-5 М.И. Левинбук	КЛ-6 Е.В. Пархомчук	11.00-11.30	КЛ-7 Н.Г. Григорьева	КЛ-8 В.А. Никашина
Секция К УД К11-К15	Секция М УД М07-М11	11.30-11.50	Секция К УД К16-К19	Секция А УД А01-А04
		11.50-12.10		
		12.10-12.30		
		12.30-12.50		
Обеденный перерыв		13.00-14.00	Заккрытие конференции	
Секция "Опыт промышленной эксплуатации цеолитных катализаторов"		14.00-15.00	Обеденный перерыв	
		15.00-16.00	Отъезд	
Круглый стол "Катализаторы крекинга. Практика использования. Производим или покупаем?"				
Перерыв				
Открытое заседание НЦО				
Банкет (20.00-22.00)				

**Секция К** – Каталитические процессы на основе цеолитов и мезопористых материалов.

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

**Секция М** – Новые цеолитные и мезопористые материалы. Синтез, модифицирование.

**Секция А** – Адсорбция, диффузия, ионный обмен, концентрирование, разделение.

## Оглавление

<u>Пленарные доклады</u>		стр
ПЛ-01	<b>Степанов А.Г.</b> К.И. Замараев и цеолиты. Характеристика материалов и реакций методом ЯМР высокого разрешения в твердых телах	23
ПЛ-02	<b>Fajula F.</b> Catalytic and environmental application of zeolites: recent progress	25
ПЛ-03	<b>Капустин В.М.</b> Проблемы использования цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов в процессах нефтепереработки	27
ПЛ-04	<b>Иванова И.И.</b> Механизмы формирования активных центров цеолитных катализаторов	28
ПЛ-05	<b>Федин В.П.</b> Пористые металл-органические координационные полимеры - новый класс функциональных материалов	30

<u>Ключевые лекции</u>		стр
КЛ-01	<b>Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М.</b> Состояние исследований и реализации алкилирования ароматических углеводородов на цеолитах на российских предприятиях	35
КЛ-02	<b>Рыбаков А.А., Брюханов И.А., Ларин А.В., Жидомиров Г.М.</b> Теоретическое исследование карбонилирования метанола на медьсодержащих формах цеолитов	37
КЛ-03	<b>Стахеев А.Ю.,</b> Мытарева А.И., Криворученко Д.С., Телегина Н.С., Брагина Г.О., Бокарев Д.А. Цеолиты и проблема очистки выхлопных газов автотранспорта	39
КЛ-04	<b>Ци Вэйсинь, Токтарев А.В., У Вэй, Ечевский Г.В.</b> Физико-химические и каталитические свойства среднепористых элементоалюмофосфатных молекулярных сит в зависимости от их химического состава и способа синтеза	40
КЛ-05	<b>Левинбук М.И.</b> Корректировка методов МАТ активности катализаторов FCC с изменением инжиниринга реакторно-регенераторного блока	42

	промышленных установок	
<b>КЛ-06</b>	<b><u>Пархомчук Е.В.</u></b> , Сашкина К.А., Пармон В.Н. Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор	<b>43</b>
<b>КЛ-07</b>	<b><u>Григорьева Н.Г.</u></b> , Кутепов Б.И. Микро- и мезопористые алюмосиликаты в олигомеризации непредельных соединений	<b>45</b>
<b>КЛ-08</b>	<b><u>Никашина В.А.</u></b> Клиноптилолитсодержащие туфы как эффективные сорбенты для решения экологических задач	<b>46</b>
<b><u>Устные доклады</u></b>		<b>стр</b>
<b>Секция К: Каталитические процессы на основе цеолитов и мезопористых материалов.</b>		
<b>УД-К01</b>	Бубеннов С.В., Аглиуллин М.Р., Бикбаева В.Р., Алишева Л.М., <b><u>Григорьева Н.Г.</u></b> , Кутепов Б.И. Синтез компонентов синтетических смазочных масел под действием микро- и мезопористых алюмосиликатов	<b>51</b>
<b>УД-К02</b>	<b><u>Аксёнов Д.Г.</u></b> , Ечевский Г.В. Получение высокооктановых добавок из каменноугольного бензола на цеолитных катализаторах	<b>53</b>
<b>УД-К03</b>	Герзелиев И.М., Павлов М.Л., Басимова Р.А., <b><u>Лапшина Ю.А.</u></b> , Шавалеева Н.Н. Разработка и реализация оригинального процесса жидкофазного трансалкилирования бензола диэтилбензолами	<b>55</b>
<b>УД-К04</b>	<b><u>Филиппова Н.А.</u></b> , Шайхуллина Г.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Микро-мезо-макропористые цеолиты в синтезе N-гетероциклов	<b>57</b>
<b>УД-К05</b>	<b><u>Пирютко Л.В.</u></b> , Чернявский В.С., Парфенов М.В., Харитонов А.С. Цеолитные каталитические системы для реакции изомеризации окиси этилена в ацетальдегид	<b>59</b>
<b>УД-К06</b>	<b><u>Асалиева Е.Ю.</u></b> , Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние типа цеолита на поведение кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша	<b>61</b>
<b>УД-К07</b>	<b><u>Букина З.М.</u></b> , Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Окнина Н.В. Пилотные испытания цеолитного катализатора получения жидких углеводородов из синтез-газа через диметиловый эфир	<b>63</b>
<b>УД-К08</b>	<b><u>Пономарева О.А.</u></b> , Якимов А.В., Иванова И.И.	<b>65</b>



	Синтез изобутилена из ацетона на молекулярно-ситовых катализаторах	
<b>УД-К09</b>	Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., <b><u>Голубев К.Б.</u></b> , Колесниченко Н.В.	<b>67</b>
	Цеолитные катализаторы превращения диметилового эфира в олефины: влияние состава, морфологии и кислотных свойств	
<b>УД-К10</b>	Стахеев А.Ю., <b><u>Мытарева А.И.</u></b> , Баева Г.Н., Бокарев Д.А.	<b>69</b>
	Управление процессом селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на композитных катализаторах [Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> + алюмосиликат]	
<b>УД-К11</b>	<b><u>Липин П.В.</u></b> , Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.	<b>71</b>
	Закономерности совместных превращений жирных кислот и растительных масел с вакуумными газойлями на цеолитсодержащих катализаторах крекинга	
<b>УД-К12</b>	Арсланов Р.М., <b><u>Герзелиев И.М.</u></b> , Капустин В.М.	<b>73</b>
	Влияние модифицирования цеолитсодержащего катализатора и сырья прекурсором кобальта in situ на показатели каталитического крекинга	
<b>УД-К13</b>	Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., <b><u>Груданова А.И.</u></b>	<b>75</b>
	Влияние структурных и кислотных характеристик цеолитов на активность и селективность катализаторов для улучшения низкотемпературных характеристик дизельных топлив	
<b>УД-К14</b>	<b><u>Потапенко О.В.</u></b> , Доронин В.П., Сорокина Т.П., Лихолобов В.А.	<b>77</b>
	Цеолиты НРЗЭУ и HZSM-5 в реакциях межмолекулярного переноса водорода от нафтенев к олефинам	
<b>УД-К15</b>	<b><u>Илолов А.М.</u></b> , Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Третьяков К.В., Французова Н.А., Будняк А.Д.	<b>79</b>
	Получение авиационного топлива конверсией биоэтанола на цеолитных катализаторах	
<b>УД-К16</b>	<b><u>Восмери́кова Л.Н.</u></b> , Зайковский В.И., Волюнкина А.Н., Восмери́ков А.В.	<b>81</b>
	Деактивация Ga-содержащих цеолитов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды	
<b>УД-К17</b>	<b><u>Коденев Е.Г.</u></b> , Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В.	<b>83</b>
	Исследование активности и стабильности каталитического действия модифицированных цеолитов типа MFI в процессе ароматизации легких углеводородов	
<b>УД-К18</b>	<b><u>Восмери́ков А.В.</u></b> , Восмери́кова Л.Н., Рябова Н.В.	<b>85</b>
	Влияние природы структурообразующей добавки на свойства галлийсодержащего цеолита типа ZSM-5	
<b>УД-К19</b>	Алимарданов Х.М., <b><u>Джалилова А.А.</u></b> , Сулейманова Э.Т.	<b>87</b>

Окислительное дегидрирование 4-винилциклогексена в стирол в двухсекционном реакторе на металлсодержащих цеолитах

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

- УД-Ф02** Сереткин Ю.В., Бакакин В.В., Лихачева А.Ю., Дементьев С.Н. **91**  
Особенности структурных изменений под давлением в различных катионзамещенных формах натролита
- УД-Ф03** Рыбаков А.А., Брюханов И.А., Ларин А.В. **93**  
Термодинамические и кинетические аспекты образования карбонатов в щелочных формах цеолитов
- УД-Ф04** Касьянов И.А., Иванова И.И. **95**  
Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR
- УД-Ф05** Токтарев А.В., Аюпов А.Б., Серкова А.Н., Арзуманов С.С., Калинин А.В., Смирнова М.Ю., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В. **97**  
Исследование феномена изоморфного замещения в цеолите ZSM-12

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

- УД-М01** Князева Е.Е., Каснерик В.И., Коннов С.В., Иванов А.О., Добрякова И.В., Иванова И.И. **99**  
Влияние условий синтеза на физико-химические и каталитические свойства силикоалюмофосфата SAPO-18
- УД-М02** Дедов А.Г., Локтев А.С., Голиков С.Д., Караваяев А.А., Исаева Е.А., Левченко Д.А. **101**  
Гидротермально-микроволновой синтез цеолитов MFI
- УД-М03** Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Дмитриева А.А., Рахимов М.Н. **103**  
Бестемплатный синтез каталитически активных мезопористых алюмосиликатов
- УД-М04** Сушкевич В.Л., Коц П.А., Иванова И.И. **105**  
Пост-синтетическое внедрение циркония в структуру

	полиморфа с цеолита БЭТА	
<b>УД-М05</b>	<b><u>Исаева В.И.</u></b> , Кустов Л.М. Новые функциональные мезопористые материалы на основе металлоорганических каркасных структур (MOF)	<b>107</b>
<b>УД-М06</b>	Шавалеев Д.А., Травкина О.С., Павлова И.Н., <b><u>Кутепов Б.И.</u></b> , Басимова Р.А., Павлов М.Л., Бодрый А.Б. Синтез и изучение свойств катализатора для процесса газофазного алкилирования бензола этиленом	<b>109</b>
<b>УД-М07</b>	<b><u>Яшник С.А.</u></b> , Исмагилов З.Р. Химические аспекты регулирования структуры активных центров Cu-содержащих ZSM-5 катализаторов и их реакционной способности в DeNO <sub>x</sub> и окислении сажи	<b>111</b>
<b>УД-М08</b>	<b><u>Пономарев А.Б.</u></b> , Косолапова А.П., Вахмистров В.Е., Шостаковский М.В. Многостадийный кластерный синтез: новые цеолитные катализаторы гидроизомеризации n-алканов	<b>113</b>
<b>УД-М09</b>	<b><u>Уржунцев Г.А.</u></b> , Токтарев А.В., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В. Низкотемпературный синтез, физико-химические и каталитические свойства Mo <sub>2</sub> C, диспергированного на цеолитах семейства ZSM-5	<b>115</b>
<b>УД-М10</b>	<b><u>Калашникова Г.О.</u></b> , Житова Е.С., Ганичева Я.Ю. Новые регенерируемые сорбенты цеолитного типа на основе продуктов переработки сырья Кольского полуострова	<b>117</b>

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

<b>УД-А01</b>	<b><u>Атякшева Л.Ф.</u></b> , Добрякова И.В., Князева Е.Е., Иванова И.И. Адсорбция белков мезопористыми молекулярными ситами	<b>119</b>
<b>УД-А02</b>	<b><u>Милютин В.В.</u></b> , Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Селективные неорганические сорбенты в процессах очистки радиоактивно-загрязненных техногенных растворов и природных вод	<b>121</b>
<b>УД-А03</b>	Алехина М.Б., <b><u>Иванова Е.Н.</u></b> , Аверин А.А., Соколова Н.П., Конькова Т.В. Влияние CO <sub>2</sub> на активацию цеолита NaX,	<b>123</b>

<b>УД-А04</b>	Кожаметов С.К., <b><u>Панова Е.Н.</u></b> , Иванов А.И., Яковлев И.Л., Буленова К.Ж., Блынский П.А. Разработка технологии создания геохимического барьера на основе природных цеолитных материалов	<b>125</b>
---------------	---	------------

### **Короткие устные доклады**

		<b>стр</b>
<b>КУД-01</b>	Таран О.П., Яшник С.А., <b><u>Аюшеев А.Б.</u></b> , Приходько Р.В., Гончарук В.В., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. Композитные (углеродные наноматериалы/пористая матрица) катализаторы-сорбенты для очистки воды от органических экотоксикантов методом окислительной деструкции пероксидом водорода	<b>129</b>
<b>КУД-02</b>	Пылинина А.И., <b><u>Данилова М.Н.</u></b> , Михаленко И.И. Активность мезопористых каркасных двойных фосфатов циркония с ионами серебра в дегидратации изобутанола	<b>131</b>
<b>КУД-03</b>	<b><u>Яничева Н.Ю.</u></b> , Калашникова Г.О. Сорбция цезия и стронция синтетическим аналогом иванюкита и термическое преобразование Cs-Sr-обменных форм в титанатную керамику	<b>133</b>
<b>КУД-04</b>	<b><u>Шванская Л.В.</u></b> , Якубович О.В. Кристаллическая структура нового микропористого алюмината меди и цезия	<b>135</b>
<b>КУД-05</b>	Горшунова К.К., Травкина О.С., <b><u>Кутепов Б.И.</u></b> , Кустов Л.М. Катионообменные формы цеолита типа OFF. Синтез и свойства	<b>137</b>

### **Промышленная секция**

		<b>стр</b>
<b>ПС-1</b>	<b>Ечевский Г.В.</b> Опыт внедрения и промышленной эксплуатации цеолитных катализаторов. Новейшие разработки Института катализа СО РАН в области цеолитного катализа	<b>141</b>
<b>ПС-2</b>	<b>Бодрый А.Б.</b> Опыт промышленной эксплуатации катализаторов каталитического крекинга компании КНТ Групп (г. Ишимбай, РФ)	<b>143</b>
<b>ПС-3</b>	<b>Гурьевских С.Ю.</b> Отечественная технология производства катализаторов	<b>145</b>

крекинга ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»

- |             |   |            |
|-------------|---|------------|
| <b>КС-1</b> | <b>Доронин В.П.</b><br>Крекинг различного нефтяного сырья на цеолитсодержащих катализаторах   | <b>147</b> |
| <b>КС-2</b> | <b>Крюков О.В.</b><br>Современное состояние и перспективы развития процесса каталитического крекинга и производства катализаторов в мире и РФ | <b>149</b> |

### Стендовые доклады

стр

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

- |               |   |            |
|---------------|---|------------|
| <b>СД-К01</b> | <b>Фурда Л.В.</b> , Павлов А.А., Лисняк В.В., Лебедева О.Е.<br>Мезопористый материал со структурой MCM-41 как катализатор деструкции полиолефинов в жидкие углеводороды   | <b>153</b> |
| <b>СД-К02</b> | <b>Наранов Е.Р.</b> , Максимов А.Л., Караханов Э.А.<br>Применение катализаторов на основе микро/мезопористых материалов типа SBA-15/цеолит в гидрооблагораживании средних дистиллятов                                       | <b>154</b> |
| <b>СД-К03</b> | Дедов А.Г., Локтев А.С., Голиков С.Д., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Синельников А.А., <b>Исаева Е.А.</b><br>Конверсия диметилового эфира в низшие олефины на MgHZSM-5: влияние способа синтеза цеолита | <b>155</b> |
| <b>СД-К04</b> | Дедов А.Г., Локтев А.С., <b>Исаева Е.А.</b> , Голиков С.Д., Часова О.Д., Гавириков Б.А.<br>Цеолитсодержащие катализаторы переработки рапсового масла в продукты нефтехимии  | <b>157</b> |
| <b>СД-К05</b> | <b>Белова М.В.</b> , Пономарева О.А., Иванова И.И.<br>Одностадийный синтез N-метиланилина на молекулярно-ситовых катализаторах  | <b>159</b> |
| <b>СД-К06</b> | Першин Н.А., <b>Сушкевич В.Л.</b> , Пономарева О.А., Иванова И.И.<br>Получение ацетона из этанола на гетерогенных катализаторах   | <b>161</b> |
| <b>СД-К07</b> | <b>Кульчаковская Е.В.</b> , Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.<br>Особенности поведения кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Троша в присутствии фожазитов  | <b>163</b> |
| <b>СД-К08</b> | <b>Сизова И.А.</b> , Онищенко М.И., Максимов А.Л.   | <b>165</b> |

	Сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы на основе модифицированного пиперидиниевой ионной жидкостью молекулярного сита SBA-15	
<b>СД-К09</b>	<b><u>Аксёнов Д.Г.</u></b> , Ечевский Г.В. Применение цеолитов с наноразмерными кристаллами в процессе БИМТ	<b>167</b>
<b>СД-К10</b>	<b><u>Павлов В.С.</u></b> , Попов А.Г. Влияние локализации кислотных центров цеолита MFI на процесс олигомеризации легких алкенов	<b>168</b>
<b>СД-К11</b>	<b><u>Никитина М.А.</u></b> , Сушкевич В.Л. Иванова И.И. Дегидратация 2,3-бутандиола на цеолитных катализаторах	<b>169</b>
<b>СД-К12</b>	Дедов А.Г., Локтев А.С., <b><u>Караваяев А.А.</u></b> , Левченко Д.А., Исаева Е.А., Олязаев А.Э. Влияние способа синтеза цеолита MFI на результаты превращения технического пропана	<b>171</b>
<b>СД-К13</b>	Шаркина В.И., Ермина З.Е., Боевская Е.А., <b><u>Щанкина В.Г.</u></b> , Меньшиков В.В. Изучение фазового состава медьсодержащего катализатора, содержащего цеолит ZSM-5, в процессе низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром	<b>173</b>
<b>СД-К14</b>	<b><u>Мальцева А.А.</u></b> , Маерле А.А., Пономарева О.А., Касьянов И.А., Родионова Л.И., Сушкевич В.Л., Добрякова И.В., Смирнов А.В., Белова М.В., Коннов С.В., Иванова И.И. Получение изобутилена из ацетона на микро-мезопористых катализаторах	<b>175</b>
<b>СД-К15</b>	<b><u>Пантелеев М.А.</u></b> , Смирнов А.В., Кривецкий В.В. Окисление несимметричного диметилгидразина на Cu-содержащих катализаторах	<b>177</b>
<b>СД-К16</b>	Величина Л.М., Канашевич Д.А., Восмерилов А.В. Исследование процесса изомеризации n-алканов C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> и прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолите типа ZSM-5	<b>179</b>
<b>СД-К17</b>	Коробицына Л.Л., <b><u>Седельникова О.В.</u></b> , Восмерилов А.В. Исследование активности Mo/ZSM-5 катализаторов, полученных методом твердофазного синтеза, в процессе неокислительной конверсии метана	<b>180</b>
<b>СД-К18</b>	<b><u>Абдюшев Р.Р.</u></b> , Хамзин Ю.А., Теляшев Э.Г., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р. Влияние активации органометаллсилоксанами цеолитсодержащих катализаторов в процессе	<b>182</b>

	олигомеризации бутан-бутиленовой фракции	
<b>СД-К19</b>	<b><u>Хамзин Ю.А.</u></b> , Абдюшев Р.Р., Теляшев Э.Г., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р. Модифицированные цеолиты структуры FAU в процессе алкилирования	<b>184</b>
<b>СД-К20</b>	<b><u>Синева Л.В.</u></b> , Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Мордкович В.З. Влияние свойств цеолита на состав продуктов синтеза Фишера– Тропша в присутствии Со катализаторов	<b>185</b>
<b>СД-К21</b>	<b><u>Ефимов А.В.</u></b> , Попов А.Г. Олигомеризация пропилена на молекулярных ситах	<b>187</b>
<b>СД-К22</b>	<b><u>Сушкевич В.Л.</u></b> , Иванова И.И. Синтез бутадиена на цирконий содержащих цеолитах типа BEA	<b>188</b>
<b>СД-К23</b>	<b><u>Гахраманов Т.О.</u></b> , Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Мамедов Э.С., Эминова С.Ф. Каталитические свойства ультрасилов, модифицированных фосфором и титаном, в реакции этилирования этилбензола	<b>189</b>
<b>СД-К24</b>	Агаева С.Б., <b><u>Абасов С.И.</u></b> , Алиева А.Э., Стариков Р.В., Мамедова М.Т., Исаева Е.С., Иманова А.А., Искендерова А.А., Зарбалиев Р.Р., Насирова Ф.М., Тагиев Д.Б. Превращение газового конденсата на морденитных катализаторах, содержащих кобальт, никель и цирконий	<b>191</b>
<b>СД-К25</b>	Алиев А.М., <b><u>Шабанова З.А.</u></b> , Алиева М.К., Ализаде Г.А., Сарыджанов А.А. Окислительное дегидрирование циклогексанола на модифицированных цеолитах	<b>193</b>
<b>СД-К26</b>	Салаева З.Ч., <b><u>Сарыджанов А.А.</u></b> Исследование каталитической активности металлсодержащих цеолитных катализаторах в процессе трансалкилирования – гидрокрекинга ароматических углеводородов C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	<b>195</b>
<b>СД-К27</b>	Алиев А.М., Шабанова З.А., <b><u>Керимов А.И.</u></b> , Наджаф-Кулиев У.М. Исследование каталитической активности модифицированных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана	<b>197</b>
<b>СД-К28</b>	<b><u>Григорьева Н.Г.</u></b> , Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. Синтез α,β-ненасыщенных ароматических кетонов с применением микро- и мезопористых алюмосиликатов	<b>199</b>
<b>СД-К29</b>	<b><u>Меджидов Э.А.</u></b> , Мирзоев В.Г., Шахмурадов С.Т., Багирзаде Р.З., Абасов С.И., Расулов Ч.К.	<b>201</b>

	Фосфорсодержащие цеолиты - эффективные катализаторы в реакциях алкилирования фенолов	
<b>СД-К30</b>	Расулов Ч.К., Чалышкан М.М, <b><u>Багирзаде Р.З.</u></b> Реакции ацилирования циклоалкилфенолов с участием катализатора ЦЕОКАР-2	<b>203</b>
<b>СД-К31</b>	<b><u>Керимли Ф.Ш.</u></b> , Магеррамов А.М., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И. Изомеризация ароматических углеводородов C <sub>8</sub> на биметаллических цеолитных катализаторах	<b>204</b>
<b>СД-К32</b>	<b><u>Мамедова А.З.</u></b> , Мирзалиева С.Э., Ахмедов Э.И., Ахмедова Н.Ф. Гидроизомеризация н-додекана на бифункциональных бицеолитных катализаторах	<b>206</b>
<b>СД-К33</b>	<b><u>Мамедова А.М.</u></b> , Валиева Г.Х., Мустафаева Р.М., Ахмедов Э.И., Гасымова Г.Ш. Влияние способа деалюминирования на физико-химические и каталитические свойства морденита в алкилировании этилбензола и о-ксилола третбутанолом	<b>208</b>
<b>СД-К34</b>	<b><u>Масмалиева Т.А.</u></b> , Ганбарова Е.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А. Превращение природного газа и метанола на модифицированных ВК цеолитах типа ультрасила	<b>210</b>
<b>СД-К35</b>	Ахмедова Р.Г., <b><u>Бабаева Ф.А.</u></b> , Велиева Ф.М, Пириев Н.Н., Абасов С.И., Ибрагимов Х.Д. Конверсия метанола в диметиловый эфир на механической смеси катализаторов	<b>212</b>
<b>СД-К36</b>	<b><u>Mukhtarova G.S.</u></b> , Abdullayev M.A., Ibrahimov H.C., Abbasov V.M., Rustamov M.I. Infulunce of temperature to the hydrocracking process of goudron in the presence of modified halloysite	<b>214</b>
<b>СД-К37</b>	Криворученко Д.С., <b><u>Стахеев А.Ю.</u></b> , Бокарёв Д.А., Телегина Н.С., Кустов А.Л., Торгенсен Й.Р. «Бифункциональный» катализатор Mn-Ce/Beta для низкотемпературного восстановления оксидов азота	<b>216</b>
<b>СД-К38</b>	Попов А.Г., <b><u>Федосов Д.А.</u></b> , Иванова И.И., Ведерников О.С., Клейменов А.В., Кондрашев Д.О., Абрашенков П.А., Кузнецов С.Е. Катализатор олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на основе цеолита структуры MFI	<b>218</b>

**Секция Ф: Физико-химические методы исследования,**



**характеристика, исследование механизма, теория и моделирование.**

- СД-Ф02** Коложвари Б.А., Артюшевский Н.А., Федосов Д.А. **222**  
Кулонометрическое исследование кристаллизации цеолита NaA на проводящих подложках во внешнем электрическом поле
- СД-Ф03** Данилова И.Г., Уваркина Д.Д., Пирютко Л.В., Климов О.В. **224**  
Влияние модифицирования бором на кислотные и каталитические свойства Pd/ZSM-23 катализаторов в реакции гидроизомеризации дизельного топлива

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

- СД-М01** Яшник С.А., Зайковский В.И., Шарафутдинов М.Р., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. **226**  
Медь оксидные частицы на поверхности цеолита ZSM-5: формирование структур типа ядро/оболочка и полых и изучение их свойств
- СД-М02** Терентьев А.И., Хлытин А.Л., Юркин Н.А., Восмерилов А.В., Барбашин Я.Е. **228**  
Разработка промышленных катализаторов для процессов газо- и нефтепереработки
- СД-М03** Гариева Г.Ф., Бодрый А.Б., Павлова И.Н., Травкина О.С., Кутепов Б.И. **230**  
Синтез и исследование свойств NaK-, K-, Na- и Li – форм цеолита LSX
- СД-М04** Куватова Р.З., Павлова И.Н., Травкина О.С., Кутепов Б.И. **232**  
Синтез и изучение свойств гранулированного цеолита типа MOR
- СД-М05** Харрасов Р.У., Талипова Р.Р., Аглиуллин М.Р., Бикеева Л.Ф., Кутепов Б.И. **234**  
Влияние условий синтеза на физико-химические и каталитические характеристики мезопористых титаносиликатов
- СД-М06** Маерле А.А., Касьянов И.А., Родионова Л.И., Добрякова И.В., Смирнов А.В., Московская И.Ф., Романовский Б.В. **236**

Мезопористый MgO как носитель и катализатор основного характера: синтез и свойства

- СД-М07** Тябликов И.А., Мингазова Р.А., Родионова Л.И., Иванова И.И. **238**  
Синтез и исследование физико-химических свойств ванадий-содержащих цеолитов со структурой MFI
- СД-М08** Гашенко Г.А., Саидов У.Х., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П. **240**  
Синтез цеолитов типа NaA и синтетических фожазитов на основе каолинов, влияние минерального состава сырья
- СД-М09** Бараков Р.Ю., Щербань Н.Д., Яремов П.С., Волошина Ю.Г., Крылова М.Н., Соломаха В.Н., Ильин В.Г. **242**  
Низкотемпературный битемплатный синтез микро-мезопористых алюмосиликатов на основе цеолита ZSM-5, их структурно-сорбционные свойства и кислотность
- СД-М10** Гизетдинова А.Ф., Скорникова С.А, Целютина М.И. **244**  
Синтез и свойства высокомодульного цеолита морденит
- СД-М11** Бок Т.О., Онучин Е.Д., Иванов А.О., Колягин Ю.Г., Князева Е.Е., Иванова И.И. **246**  
Формирование кристаллической структуры и кислотных центров цеолита BEA
- СД-М12** Тябликов И.А., Родионова Л.И., Соболев П.Д., Иванова И.И. **248**  
Формирование активного центра титан-содержащего цеолита со структурой MFI для процесса эпоксидирования пропилена пероксидом водорода

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

- СД-А01** Шушков Д.А., Шуктомова И.И., Котова О.Б. **250**  
Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами
- СД-А02** Махмудов Ф.Т., Нуриев А.Н., Рагимли М.А., Аббасов М.А., Ильясова Х.А, Джаббарова З.А. **252**  
Кинетика и равновесие обмена ионов  $\text{NH}_4^+$  на природных и синтетических сорбентах
- СД-А03** Ситникова Е.Ю., Хафизова Л.Ш., Тырышкина А.А., Ламберов А.А. **254**  
Влияние структуры и состава цеолитов типа А и Р на их сорбционную емкость по кальцию

<b>СД-А04</b>	Серова И.Б., <b><u>Никашина В.А.</u></b> , Бычкова Я.В. Сорбция тяжелых металлов природными и модифицированными ферромагнитными цеолитами из поверхностной воды	<b>256</b>
<b>СД-А05</b>	<b><u>Никашина В.А.</u></b> , Серова И.Б., Кац Э.М., Торопченлова Е.С., Жилкина А.В. Кузьмина Т.Г., Буленова К.Ж., Кожахметов С.К. Ионообменная сорбция цезия и стронция на клиноптилолите Чанканайского месторождения из грунтовых вод Казахстана	<b>258</b>
<b>СД-А06</b>	<b><u>Курчатов И.М.</u></b> , Лагунцов Н.И., Феклистов Д.Ю., Нецименко Ю.П. Гибридный реагент для водоочистки	<b>260</b>
<b>СД-А07</b>	<b><u>Курчатов И.М.</u></b> , Лагунцов Н.И., Уваров В.И., Курчатова О.В. Несимметричный транспорт газа: композиционные пористые керамические мембраны	<b>262</b>
<b>СД-А08</b>	Воробьева Е.А., <b><u>Иванова М.В.</u></b> , Атякшева Л.Ф., Федосов Д.А., Добрякова И.В., Захарова М.Н., Иванова И.И. Композитный материал на основе силикалита для медицинской диагностики	<b>264</b>
<b>СД-А09</b>	<b><u>Васильева С.Ю.</u></b> , Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Бекетов Б.Н., Хромова А.С., Слащева Е.А. Изменение физико-химических и структурных характеристик клиноптилолитового туфа при адсорбции $\alpha$ – токоферола	<b>266</b>
<b>СД-А10</b>	Котова Д.Л., Фам Тхи Гам, Крысанова Т.А., <b><u>Васильева С.Ю.</u></b> , Бекетов Б.Н. Равновесие сорбции гидрохлорида пиридоксина из водного раствора на клиноптилолите	<b>268</b>
<b>СД-А11</b>	<b><u>Агатаева А.А.</u></b> , Ермекова К.Е., Кайынбаева Р.А., Кожабекова Н.Н., Султанбаева Г.Ш. Влияние рН среды и нормы природного цеолита на сорбцию кадмия (II)	<b>270</b>
<b>СД-А12</b>	<b><u>Агатаева А.А.</u></b> , Чернякова Р.М., Султанбаева Г.Ш., Джусипбеков У.Ж. Очистка жидкой фазы фосфорного шлама природным цеолитом	<b>272</b>
<b>СД-А13</b>	<b><u>Кусаинова М.Ж.</u></b> , Кожабекова Н.Н., Кайынбаева Р.А., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. Сорбции кадмия (II) в присутствии цинка (II) природным цеолитом в кислой среде	<b>274</b>

**СД-А14** Кусаинова М.Ж., Ермекова К.Е., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж.  
Сорбция катионов Pb (II), Cd (II), Zn (II) в фосфорной кислоте природным цеолитом

**276**



# Пленарные доклады



**К.И. ЗАМАРАЕВ И ЦЕОЛИТЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И РЕАКЦИЙ  
МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

Степанов А.Г.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

STEPANOV@CATALYSIS.RU

В начале 1980х годов Институт катализа был оснащен современной по тому времени приборным парком, позволяющим проводить исследования в области гетерогенного катализа на атомно-молекулярном уровне. В это время по инициативе К.И. Замараева в Институте и созданной им лаборатории Исследования механизмов каталитических реакций (МКР) были начаты работы по характеристике цеолитов и углеводородных превращений, протекающих на них, с помощью ЯМР спектроскопии твердого тела.

В докладе будут представлены результаты работ, инициированных и руководимых К.И. Замараевым, по характеристике структуры и кислотности цеолитов, и реакций, протекающих на цеолитах, с использованием метода ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердых телах.

Будет уделено внимание первым в России работам по анализу структуры цеолитов с помощью ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  (ВМУ- вращение образца под магическим углом) и первым в мире исследованиям протонных кислотных центров дегидратированных образцов цеолитов с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР ВМУ, используя запаянные стеклянные ампулы, вращающиеся в кварцевых роторах со скоростями 2-3 КГц.

Особый интерес К.И. Замараев проявлял к установлению природы интермедиатов в углеводородных превращениях на цеолитных катализаторах кислотной природы. Проведенные совместно с Г.М. Жидомировым в 1986 году кванто-химические исследования стабильности различных ожидаемых интермедиатов показали, что наиболее стабильным должен быть алкоксидный интермедиат, а карбений-ионный интермедиат является наименее стабильным. Поэтому работа была сфокусирована на обнаружении и характеристике поверхностных алкоксидных интермедиатов, которые к тому времени на поверхности цеолитов еще не были идентифицированы. В тоже время было обнаружено, что углеводороды (олефины), адсорбированные на цеолит, проявляют свойства, характерные исключительно для карбений-ионных интермедиатов.

Карбений -ионные свойства адсорбированных интермедиатов стимулировали исследование реакций, характерных для карбениевых ионов, протекающих на цеолитах в мягких условиях. Протекание этих реакций могло быть свидетельством образования карбениевых ионов на цеолитах в качестве устойчивых интермедиатов. Вследствие того, что продукты реакции в мягких условиях протекания реакций не десорбировались, разрабатывались специальные ЯМР методики для *in situ* анализа применимые для



## ПЛ-1

идентификации недесорбирующихся с цеолитов интермедиатов и продуктов. Результатом используемого подхода к анализу реакций было обнаружение и характеристика ряда ранее ненаблюдаемых карбений-ионных интермедиатов и реакций на поверхности цеолитов. В частности было показано, что превращение олефинов на кислотных формах цеолитов в условиях статического реактора протекает по механизму сопряженной полимеризации, аналогичному превращению олефинов в концентрированной серной кислоте, впервые обнаруженному В.Н. Ипатьевым в 1936 г.

Необходимость для установления механизмов реакции анализа кинетики реакций привела к разработке и осуществлению в лаборатории МКР первых в мировой практике экспериментов *in situ* мониторинга кинетики реакции, протекающей на цеолитном катализаторе, методом ЯМР ВМУ при высоких температурах. Эти эксперименты привели к пониманию механизмов активации алканов, водородного обмена алканов с брэнстедовскими кислотными центрами цеолитов и механизма ароматизации малых алканов на металл-модифицированных цеолитах.

Подходы предложенные К.И. Замираевым для исследования цеолитов и реакций на цеолитах методом ЯМР и развиваемые его сотрудниками позволили внести заметный вклад в формирование современных представлений о механизмах реакций на цеолитах и природе интермедиатов. Был обнаружен ряд ранее не известных для реакций на цеолитах интермедиатов, новых не известных для цеолитов реакций. Пришло понимание механизма синергетического действия протонных кислотных и металлических центров в ароматизации алканов, механизма совместной ароматизации метана с более тяжелыми алканами на Zn и Ga-модифицированных цеолитах типа ZSM-5 или BEA и механизмов других реакций.

**CATALYTIC AND ENVIROMENTAL APPLICATION OF ZEOLITES: RECENT PROGRESS**

François Fajula

*Institut Charles Gerhardt. University of Montpellier & CNRS, Montpellier -FRANCE*

FRANÇOIS.FAJULA@ICGM.FR

Recent advances in the use of zeolites for various catalytic and environmental applications are highlighted. Significant progresses have been gained through the improvement of the synthesis and activation procedures leading to the functional materials.

Among other, characteristic examples will be discussed in detail the field of catalysis. The first one concerns the improvement of the productivity of the CHA and MFI type zeolites for the conversion of methanol into olefins or hydrocarbons. By combining complementary approaches relying on advanced spectroscopies and modern microscopies, quantum modelling and microkinetics, active sites, and their mode of action in actual processes, can now be described with the same level of accuracy as in molecular catalysts ( Fig. 1). This allowed remarkable gains in time on stream stability and selectivity to be achieved by introducing innovative synthesis procedures based on the generation and re-assembly of nanocrystals or the use of dual templating to produce in a single step materials with a multimodal porosity and improved mass transport characteristics.

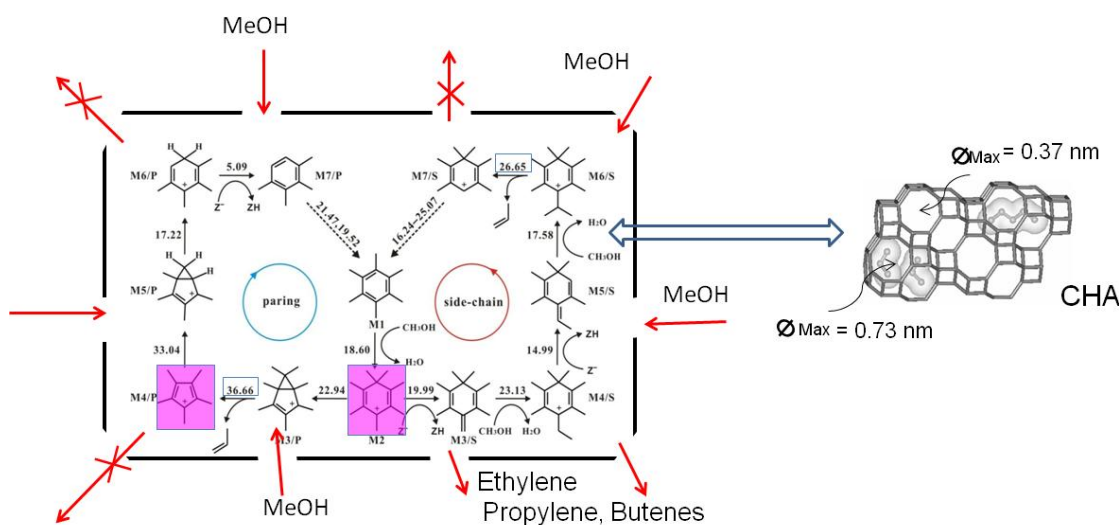


Figure 1: Elementary steps for the production of ethylene and propylene over chabazite-type zeolites

In the case of oil refining the main challenge is to adapt the catalyst performances of mature processes, such as hydrocracking (Fig.2) and alkane isomerization, to the peculiar reactivity of novel feedstocks and to cope with the new and increasing demand in high quality middle distillates and lubricants.



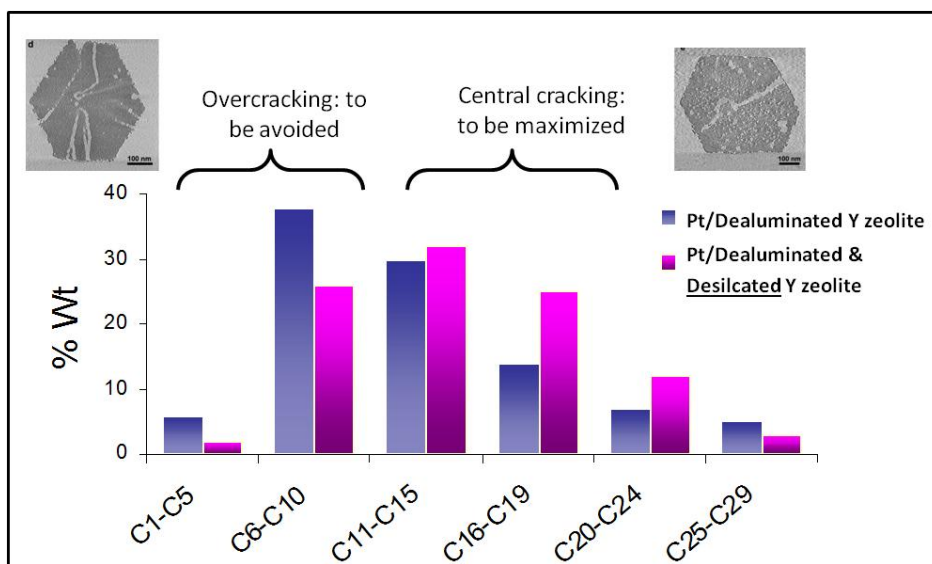


Figure 2: Product selectivities in the hydrocracking of squalane (a C30 hydrocarbon chain) over modified Y-type zeolites showing the impact of a secondary desilication treatment in the orientation of selectivity towards central cracking.

Similarly, the increasing demand in propylene and para-xylene calls for improved conversion levels and selectivity in petrochemical processes. Optimized syntheses and controlled modifications of traditional catalysts allow to adapt selectivity to the new standards while preserving economic activity levels.

Regarding environmental applications, recent reports point to a renewed interest in using zeolites for the decontamination of domestic and industrial water effluents and the remediation of soils. Thanks to their chemical inertness, tunable composition, surface polarity and functional versatility, zeolites constitute excellent candidates for the removal of radioactive nuclei removal from sea water ( Fig.3) and of heavy metals from urban stormwater runoff or the detoxification of water natural resources.

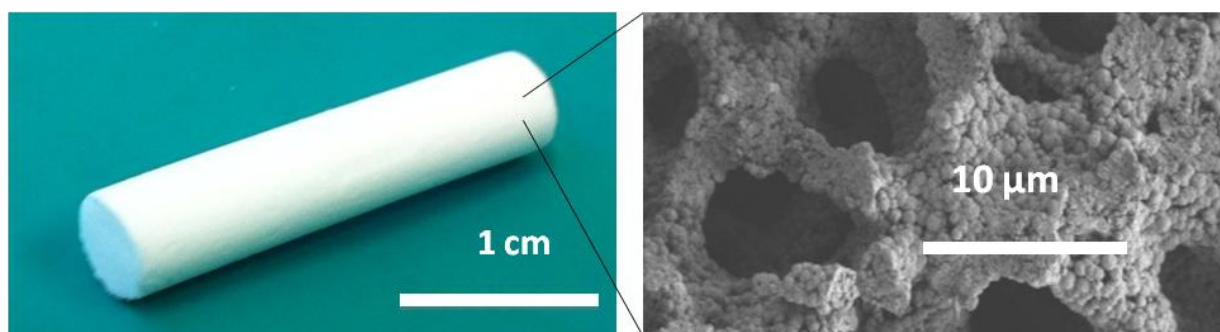


Figure 3: Macroporous monoliths consisting of zeolite LTA used for the removal and sequestration of radioactive Sr from contaminated sea water.

## ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Капустин В.М.

*РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Москва*

VMKAPUSTIN@RAMBLER.RU

Катализаторы в процессах нефтепереработки и нефтехимии играют основную роль в решении задачи углубления переработки нефти и перехода к выпуску нефтепродуктов европейского качества. В настоящий момент особенно остро встает вопрос импортозамещения катализаторов для основных процессов переработки нефти на российских НПЗ.

Особое внимание в работе уделено вопросам производства в России высококачественных цеолитов и катализаторов на их основе, используемых в нефтепереработке. Цеолитные катализаторы являются наиболее прогрессивными, так как большие возможности, заложенные в природе цеолитов, позволяют целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства. Показано, что ведущие мировые разработчики и производители катализаторов, такие, например, как Albemarle, BASF AG, Hanevel и другие компании, используют для синтеза катализаторов цеолиты специального производства, что во многом определяет активность и селективность катализаторов в целом. Вместе с тем в России на сегодняшний день осуществляется производство узкого ряда цеолитов, не удовлетворяющих потребностям современных технологий.

В работе также отмечено, что в настоящее время в России разработаны конкурентоспособные технологии и катализаторы на основе цеолитов, однако их промышленное производство и внедрение ограничено по ряду причин, связанных в том числе с незначительным количеством катализаторных производств и устаревшим оборудованием.

Цеолитные и цеолитсодержащие катализаторы применяются для широкого спектра технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии. Важнейшими из них являются процессы каталитического и гидрокрекинга, процессы производства низкозастывающих дизельных топлив, алкилирование на твердых катализаторах.

Анализ реализации планов модернизации российских НПЗ показал существенное увеличение потребности в цеолитсодержащих катализаторах в перспективе до 2030 г.

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Иванова И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (ИНХС РАН), Москва

PIVANOVA@PHYS.CHEM.MSU.RU

Современная теория гетерогенного катализа рассматривает концепцию активных центров как основу для развития представлений о механизме действия катализаторов. Поэтому проблема направленного формирования активных центров катализаторов занимает центральное место в теории и практике гетерогенного катализа. Решение этой проблемы открывает новые возможности для направленного регулирования каталитических свойств, а, следовательно, и для создания высокоэффективных каталитических систем для широкого круга процессов.

Неорганические молекулярные сита - цеолиты, микропористые алюмофосфаты и однородно мезопористые материалы - занимают особое место среди катализаторов гетерогенно-каталитических процессов. Наряду с молекулярно-ситовыми свойствами эти катализаторы проявляют кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, обладают высокой каталитической активностью и находят широкое применение в процессах нефте- и газохимии, органического и тонкого органического синтеза.

В настоящее время в литературе накоплено большое количество сведений по структуре, составу и типам активных центров молекулярно-ситовых катализаторов. По типу активных центров их можно разделить на четыре основные группы: бренстедовские кислоты, льюисовские кислоты, основные системы и окислительно-восстановительные системы. Бренстедовские кислотные центры в неорганических молекулярных ситах представляют собой протонные центры, которые компенсируют отрицательный заряд анионного каркаса материала. В случае цеолитов возникновение бренстедовской кислотности связывают с замещением атомов кремния  $\text{Si}^{4+}$  в кремне-кислородной решетке на атомы алюминия  $\text{Al}^{3+}$  или другие трехвалентные элементы. В случае силикоалюмофосфатов бренстедовские центры образуются в результате замещения фосфора на атомы кремния. Льюисовские кислотные центры образованы координационно-ненасыщенными атомами Al, Sn, Zr и др., которые могут быть локализованы как в структуре молекулярного сита, так и в соединениях включения. Основные центры возникают в щелочных и щелочноземельных формах молекулярных сит. В качестве таких центров могут выступать основные атомы кислорода структуры молекулярного сита, а также частицы основных оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, находящиеся во вне решеточном пространстве. Окислительно-восстановительные свойства связывают с атомами переходных металлов,

#### ПЛ-4

входящих в анионный или катионный состав структуры молекулярного сита, а также с различными соединениями включения: частицами металлов, оксидов, иммобилизованными ферментами или активными металлокомплексами.

Сила различных центров определяется их строением, локализацией в структуре цеолита и ближайшим окружением. В литературе накоплено большое количество информации о влиянии структуры и состава центров на их каталитические свойства в различных гетерогенно-каталитических процессах. Однако сведения по механизму формирования различных центров в процессе синтеза и пост-синтетического модифицирования весьма ограничены, что связано с отсутствием методов прямого наблюдения за процессами, происходящими в ходе синтеза этих материалов.

Между тем, успехи в развитии спектральных методов исследования открывают совершенно новые перспективы в изучении синтеза гетерогенных катализаторов. Основной прогресс в этой области связан с возможностью использования этих методов для прямого наблюдения за реагирующими веществами непосредственно в ходе гидротермального синтеза и пост-синтетического модифицирования (*in situ*). Поэтому в первой части доклада будут рассмотрены основные подходы к исследованию механизмов синтеза неорганических молекулярных сит; проанализированы достоинства и недостатки традиционных «*ex situ*» методов, а также преимущества новых подходов “*in situ*”, позволяющих осуществлять прямое наблюдение за процессом непосредственно в ходе синтеза.

Во второй части доклада будут проанализированы данные по механизмам формирования брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, основных и окислительных центров ряда базовых молекулярно-ситовых катализаторов, как в ходе их синтеза, так и пост-синтетического модифицирования. Формирование брэнстедовских центров будет рассмотрено на примере Al-содержащих цеолитов со структурой MFI и BEA, силикоалюмофосфатов со структурой SAPO-34 и SAPO-18, а также микро-мезопористых материалов на основе цеолитов. Для обсуждения формирования льюисовских кислотных центров выбраны Zr- и Sn- содержащие цеолиты со структурой BEA. Окислительные центры будут проанализированы на примере Ti- и V-содержащих цеолитов со структурой MFI. Основные центры будут рассмотрены для щелочных форм цеолитов со структурой FAU, мезопористых материалов со структурой MCM-41 и микро-мезопористых материалов.

В заключительной части доклада будут обсуждены возможности направленного формирования активных центров неорганических молекулярных сит для создания высокоэффективных каталитических систем.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

**ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ -  
НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Федин В. П.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

CLUSTER@NISC.NSC.RU

Пористые координационные полимеры являются новым классом материалов, имеющих перспективы широкого практического применения, прежде всего для селективной сорбции газов, разработки сенсорных материалов, высокоэффективного разделения сложных смесей и катализа. В докладе будут представлены результаты, полученные нами в области химии микропористых и мезопористых металл-органических координационных полимеров (МОКП), построенных на основе карбоксилатов металлов.

*Химия гость-хозяин: материалы для сорбции газов и разработки сенсоров.* Будет рассмотрен синтез и строение новых пористых карбоксилатов металлов. Буду приведены примеры изучения сорбции различных газов, рассмотрена химия гость-хозяин и сенсорные свойства. Примером является уникальное бипористое металл-органическое каркасное соединение, содержащее каналы двух типов. Помимо различных размеров, каналы принципиально отличаются внутренним функциональным окружением. Разница в размере и химической природе двух типов каналов позволяет предложить новые методы селективного разделения сложных смесей. Такая особенность строения открывает уникальные возможности использования бипористых каркасов в качестве молекулярного аккумулятора химической энергии за счет одновременного хранения реакционноспособных молекул, например, кислоты и основания, окислителя и восстановителя в одном кристалле. Полученные нами карбоксилаты лития сохраняют свою структуру при замене гостевых молекул. При этом происходит сильное изменение люминесцентных свойств. [1, 2]

*Материалы для энантиоселективной сорбции.* Разработан новый подход к синтезу пористых гомохиральных МОКП, установлено их строение. Впервые получены серии изоретикулярных пористых гомохиральных МОКП. Такие материалы демонстрируют селективную сорбцию хиральных гостей и впервые были использованы для энантиоселективного разделения методом колоночной хроматографии. Методами рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов впервые изучено взаимодействие хиральный гость – хиральный МОКП и получена уникальная информация для понимания природы энантиоселективного распознавания. [3, 4]

*Гетерогенные катализаторы.* Интересным представителем мезопористых координационных полимеров является терефталат хрома(III), MIL-101, имеющий размеры полостей до 3.8 нм и площадь внутренней поверхности 5900 м<sup>2</sup>/г. Изучены реакции включения различных наноразмерных полиоксометаллатов в мезополости MIL-101.

## ПЛ-5

Показано, что МИЛ-101 и соединения включения на его основе являются эффективными гетерогенными катализаторами жидкофазного селективного окисления различных органических субстратов «зелеными» окислителями (кислород или пероксид водорода). [5, 6]

*Протон-проводящие материалы.* Поиск новых протон-проводящих материалов чрезвычайно важен. Новые протон-проводящие материалы получены пропитыванием мезопористой матрицы терефталата хрома MIL-101 фосфорной или серной кислотами, а также солями азотистых оснований. Образующиеся соединения включения, например,  $\text{H}_2\text{SO}_4@\text{MIL-101}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4@\text{MIL-101}$ , обладают высокой протонной проводимостью (до  $1 \times 10^{-2}$  S/cm) в широком диапазоне температур (до 150 °C) и низкой влажности, что является одним из наилучших показателей среди известных протон-проводящих твердых электролитов. [7, 8]

*Работа поддерживается грантом Российского научного фонда 14-23-00013.*

### Список литературы.

1. S. N. Sapchenko et al., *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 9702-9704.
2. S. B. Aliev et al., *Cryst Growth Des.*, 2014, 14, 4355-4363.
3. D. N. Dybtsev et al., *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 10348 – 10356.
4. K. Suh et al., *Chem. Commun.*, 2012, 48, 513-515.
5. N. V. Maksimchuk et al., *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 2920–2930.
6. N. V. Maksimchuk et al., *Chem. Commun.* 2012, 48, 6812-6814.
7. V. G. Ponomareva et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 15640–15643.
8. D. N. Dybtsev et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 5161–5167.





# Ключевые доклады



## СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕАЛИЗАЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ НА РОССИЙСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М.

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

GERZELIEV@IPS.AC.RU

Традиционные технологии, базирующиеся на реакции алкилирования, реализованные в промышленности, предполагают использование хлористого алюминия, фтористого водорода или серной кислоты в качестве катализаторов. Это делает указанные процессы мало приемлемыми с экологической точки зрения.

В докладе представлено состояние исследований и реализации экологически чистых отечественных процессов алкилирования на цеолитных катализаторах.

### **Алкилирование бензола этиленом**

При разработке процесса алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе проведены комплексные лабораторные и пилотные исследования в ЗАО ГрозНИИ и ИНХС им. А.В. Топчиева РАН. Полупромышленные испытания в реакторах с загрузкой до 100 литров и 1 м<sup>3</sup> проводились на заводе пластмасс в г. Актау, Республика Казахстан и ОАО «Газпром нефтехим Салават». Головная промышленная установка алкилирования бензола этиленом на цеолитном катализаторе по лицензии ЗАО ГрозНИИ и ИНХС РАН, проектной мощностью 230 т. т. в год по этилбензолу построена на ОАО «Газпром нефтехим Салават». Промышленная эксплуатация процесса производства этилбензола начата с конца 2003 года. Установка производит этилбензол по качеству, полностью удовлетворяющему показателям для получения стирола, мономера при производстве полистиролов различных марок.

Особенностью реакции алкилирования бензола этиленом является образование побочных продуктов, в том числе диэтилбензолов, из которых может быть получено дополнительное количество этилбензола. ИНХС РАН совместно с НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез» реализован процесс трансалкилирования диэтилбензола бензолом, осуществляя последний в отдельном реакторе при оптимальных для реакции условиях с использованием высокоселективного цеолитного катализатора, гранулированного без связующих. Блок трансалкилирования на заводе «Мономер» ОАО «Газпром нефтехим Салават», после проведенных работ по техническому перевооружению, был успешно пущен в эксплуатацию в первой декаде декабря 2013 года. Экономия по сырью – бензолу и этилену составила до 10%, конверсия диэтилбензола за проход 80-85%, с учетом рецикла 99,5%. Дополнительная годовая выработка этилбензола составила 18,5 тыс. тонн.

### **Алкилирование бензола пропиленом**

Разработана технология синтеза высокоактивного и селективного катализатора на базе отечественного цеолита. Селективность по кумолу составляет 98%, конверсия олефинов – 98-100%.

## **КЛ-1**

Наработаны представительные партии изопропилбензола и проведена его аттестация, в том числе в окислении с получением гидроперекиси кумола. Проведены исследования механизма и кинетики, определены оптимальные условия осуществления реакции. Разработана «Базовая технология» процесса производства изопропилбензола для установки мощностью 120 т. т. в год по изопропилбензолу.

### **Алкилирование бензола линейными олефинами**

Проведены испытания процесса на цеолитном катализаторе, показана его эффективность и конкурентоспособность с аналогичными зарубежными процессами. Разработаны основные принципы синтеза катализатора. Наработаны представительные партии ЛАБ, на основе которых получен во ВНИИПАВ алкилбензолсульфонат. В г. Шебекино на заводе моющих средств проведено испытание на биоразлагаемость алкилбензолсульфонатов. Степень биоразлагаемости превышала 95%. Получены все необходимые данные для разработки «Базовой технологии» процесса производства алкилбензолов методом алкилирования бензола линейными олефинами. Селективность по моноалкилбензолам составляет 95%, конверсия олефинов - 98-100%.

### **Получение пара-этилтолуола алкилированием толуола этиленом**

Проведены экспериментальные исследования на лабораторных и пилотных установках с целью подбора катализатора процесса алкилирования толуола этиленом и отработки его технологии.

Селективность по пара-этилтолуолу составляет 95%, конверсия олефинов - 98-100%. Получаемый пара-этилтолуол используется для производства пара-метилстирола (винилтолуола), конкурирующего со стиролом или являющегося сополимером к нему при производстве полистирола. Сополимеризацией винилтолуолов с бутадиеном синтезируют каучуки, обладающие рядом весьма ценных свойств.

### **Процесс получения 1,2-диметил-4-трет.бутилбензол (ДМТББ) алкилированием о-ксилола трет-бутиловым спиртом**

Проведены экспериментальные исследования на лабораторных и пилотных установках с целью подбора катализатора процесса алкилирования о-ксилола трет-бутиловым спиртом и отработки его технологии.

В научно-исследовательском институте мономеров (ВНИПИМ) г. Тула проведена наработка образца соответствующего терефталата.

ДМТББ используется в качестве сырья для получения высококачественных фталоцианиновых пигментов, пластификаторов, фотоматериалов, веществ для новой техники.

Представленный набор новых процессов алкилирования позволит обеспечить в отечественной промышленности выпуск нефтехимической продукции без отрицательного влияния на окружающую среду и заменить при необходимости зарубежные технологии.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА НА  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ**Рыбаков<sup>1</sup> А.А., Брюханов<sup>2,3</sup> И.А., Ларин<sup>1</sup> А.В., Жидомиров<sup>1,4</sup> Г.М.<sup>1</sup>*Химический факультет, Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва,*<sup>2</sup>*Механико-математический факультет, Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва,*<sup>3</sup>*Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*<sup>4</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

Экологические проблемы применения фосгена в существующих технологиях получения полиуретанов, поликарбонатов и диметилкарбоната (ДМК), обуславливают необходимость поиска новых методов синтеза ДМК. Этот современный "зеленый" реагент и растворитель мог бы заменить фосген, как карбонилирующий агент, а диметилсульфат – в метилировании нафтолов и фенолов. ДМК находит применение и в качестве добавки к топливу, повышающей октановое число. В качестве альтернативы жидкофазному синтезу ДМК из фосгена и метанола в растворах солей меди, сопровождающемуся коррозией и дезактивацией реагентов, наиболее часто обсуждается окислительное карбонилирование (ОК) с монооксидом углерода на медьсодержащих цеолитах. Была проанализирована литература, касающаяся экспериментальных и теоретических исследований в данной области. В докладе будут более подробно обсуждены последние экспериментальные [1] и теоретические [2-4] результаты в данной области и показаны развитые подходы к исследованию механизмов ОК. На основании выполненного литературного анализа были выбраны и смоделированы три потенциальные реакционные схемы в рамках изолированного кластера (8R, 6R+4R, 10T) на уровнях теории функционала плотности (DFT) и Мёллера-Плессе (MP2) с пакетом GAUSSIAN09 [5] и с периодическими граничными условиями (ПГУ) на цеолитах CuMOR и CuX типов на уровне PBE/PAW с пакетом VASP5.3.3 [6, 7]. В рамках двух схем из трёх механизм ОК исследовался на цеолитах разного катионного состава. Для расчёта переходного состояния применялся метод QST3 [5] для кластерных моделей и NEB [8] для моделей с ПГУ. Первая реакционная схема позволила протестировать реакцию карбонатов меди с метанолом [9]. Такой процесс мог бы дать объяснение механизма ОК благодаря окислению CO в карбонат на биядерных кластерах меди CuO<sub>x</sub>Cu, X = 1 - 2, аналогично ранее изучавшемуся окислению на кластерах щелочноземельных металлов [9]. На возможное участие карбонатов при образовании ДМК указывают обычно присутствующие после откачки полосы с расщеплением около 130 см<sup>-1</sup> [1, 10], которые могут быть отнесены к пикам симметричного и асимметричных колебаний карбоната в CuY [1] и NaKA [11]. В двухстадийной реакции с последовательными атаками молекул метанола на

## КЛ-2

бидентантном карбонате меди первая стадия является лимитирующей с величиной барьера на CuMOR, почти в два раза превышающей известные экспериментальные значения для CuZSM-5 (11.70 ккал/моль [12]) и CuY (14.80 ккал/моль [13]). Это существенное различие позволило дискриминировать данный вариант.

Вторая реакционная схема ОК включала образование карбометокси-интермедиата на изолированном катионе в CuMOR и 8R кластере. Это один из механизмов, обсуждавшихся ранее теоретически в рамках изолированного кластера [3, 4]. Для обоих  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  катионов барьер реакции между  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CO}$  оказался одного порядка, при этом, будучи рассчитан с функционалами DFT разного уровня (PBE, B3LYP, HSEh1PBE), он более чем в два раза меньше экспериментальных значений [12, 13].

Третья схема включала реакцию  $\text{CO}$  с кластером  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Cu}$ , предложенную для реакции с участием  $\text{CuCl}$  в жидкой фазе [14]. При её моделировании на цеолите CuX была получена энергия активации, близкая к экспериментальной для CuY, что указывает на неё как на наиболее вероятную схему для описания механизма ОК.

### Список литературы.

1. J. Engeldinger, *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 2183–2191.
2. Y. Shen, *et al.*, RSC Adv. 2 (2012) 7109.
3. R. Zhang, *et al.*, RSC Adv. 3 (2013) 12287–12298.
4. H. Zheng, *et al.*, Fuel Process. Technol. 128 (2014) 310–318.
5. M.J. Frisch, *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
6. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
7. G. Kresse, J. Furthmüller, *ibid.* 54 (1996) 11169-11184.
8. G. Henkelman, *et al.*, J. Chem. Phys., 113 (2000) 9901-9904.
9. A.V. Larin, *et al.*, J. Catal. 281 (2011) 212-221.
10. J. Engeldinger, *et al.*, Applied Catalysis A: General 382 (2010) 303–311.
11. A.V.Larin, *et al.*, Microp. Mesop. Mater., 173 (2013) 15–21.
12. Y. Zhang, *et al.*, J. Catal. 244 (2006) 219–229.
13. Y. Zhang, *et al.*, J. Catal. 255 (2008) 153-161.
14. T. Saegusa, *et al.*, J. Org. Chem., 35 (1970) 2976.

**ЦЕОЛИТЫ И ПРОБЛЕМА ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА**

Стахеев А.Ю., Мытарева А.И., Криворученко Д.С., Телегина Н.С.,

Брагина Г.О., Бокарев Д.А.

*Институт органической химии им. Зелинского РАН, Москва,*

ST@IOС.AC.RU

Разработка и производство катализаторов для очистки выхлопных газов автотранспортных средств является одной из наиболее динамично развивающихся областей каталитической химии, удельный вес которой стремительно возрастает как благодаря значению этого направления для охраны окружающей среды, так и в связи с непрерывно увеличивающимися объемами финансовых средств в этом секторе мирового каталитического бизнеса. Ключевую роль в создании новых поколений каталитических систем играют цеолиты и цеолитоподобные материалы. В лекции рассматриваются основные процессы, происходящие в современных автомобильных каталитических конверторах, и подробно анализируются три основных аспекта использования цеолитов:

*Цеолитные катализаторы селективного восстановления оксидов азота*

Использование цеолитов для разработки систем удаления  $\text{NO}_x$  из выхлопных газов дизельных двигателей диктуется необходимостью замены традиционных V-W-TiO<sub>2</sub> катализаторов содержащих токсичней ванадий. Наиболее перспективными системами являются цеолитные катализаторы Fe-BEA, Cu-BEA, Cu-SSZ-13 и Cu-SAPO-34. Анализируются их преимущества и недостатки.

*Композитные катализаторы, содержащие цеолитный компонент*

Цеолитные катализаторы также все шире используются как компоненты сложных композитных катализаторов, способных проводить несколько каталитических реакций одновременно. Рассмотрены примеры композитных катализаторов, способных проводить несколько процессов параллельно или последовательно, обсуждаются синергетические эффекты, наблюдаемые при использовании композитных каталитических систем.

*Цеолиты как адсорбенты для решения проблемы «холодного старта»*

Использование адсорбционных свойств цеолитов привлекает в последние годы все большее внимание в связи с тем, что значительное количество токсичных компонентов выбрасываются в окружающую среду в период после запуска двигателя и до того, как каталитический нейтрализатор достигнет рабочей температуры. В лекции анализируются перспективы использования цеолитных каталитических ловушек для решения этого комплекса вопросов.



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДНЕПОРИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОАЛЮМОФОСФАТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СПОСОБА СИНТЕЗА**Ци Вэйсинь<sup>1</sup>, Токтарев<sup>2</sup> А.В., У Вэй<sup>1</sup>, Ечевский<sup>2</sup> Г.В.<sup>1</sup> *Хэйлуцзянский университет, Китай*<sup>2</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

EGV@CATALYSIS.RU

Проведен синтез образцов микропористых SAPO-11 (AEL) и SAPO-31 (ATO) с использованием, как метода традиционного гидротермального синтеза, так и метода микроволнового нагревания. Показано, что образцы, синтезированные с использованием метода традиционного гидротермального синтеза, обладают большей концентрацией и силой кислотных центров по сравнению с образцами, синтезированными с использованием микроволнового метода синтеза. Обнаружено, что основными факторами, определяющими размер и морфологию кристаллов, текстурные и кислотные характеристики не только SAPO-31, но и SAPO-11, являются не только размер молекулы используемого для синтеза темплата, но и кристалличность получаемого продукта, содержание в нем кремния, а также метод синтеза.

Впервые был отработан синтез фазово-чистых образцов SAPO-31 при использовании в качестве источника кремния метакаолина ( $\text{SiO}_2=54,8\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=42,1\%$ ), прокален при 750 С) вместо силиказоля. Комплексом физико-химических методов сравнены свойства образцов, синтезированных гидротермальным методом с использованием силиказоля и метакаолина в качестве источника кремния. Проведено сравнение каталитических свойств бифункциональных катализаторов, приготовленных на основе этих SAPO-31, в реакции гидроизомеризации н-декана. При использовании силиказоля в качестве источника кремния, мольное отношение Si/Al в реакционной смеси при синтезе было равно 0,6, при этом синтезирован фазово-чистый SAPO-31 (силиказоль-0,6). При использовании метакаолина в качестве источника кремния, мольное отношение Si/Al в реакционной смеси при синтезе было равно 0,2, при этом также синтезирован фазово-чистый SAPO-31 (метакаолин-0,2). Затем на основе этих образцов были приготовлены бифункциональные катализаторы нанесением Pd в количестве 0,5 % мас. Образцы были исследованы в реакции гидроизомеризации н-декана в диапазоне температур 300–380 °С при прочих равных условиях (загрузка катализатора 1г, P=2МПа,  $\text{H}_2=40$  мл/мин,  $\text{WHSV}=2,6$  ч<sup>-1</sup>, время реакции 180 мин).

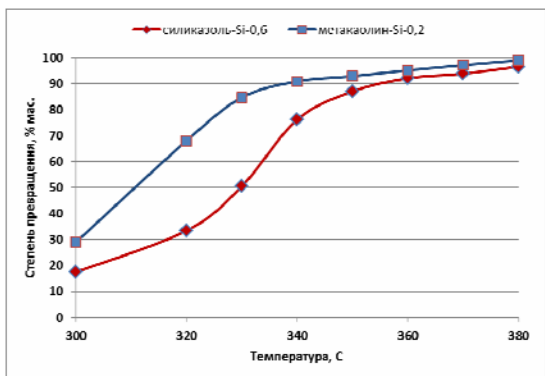


Рис. 1 – Степень превращения n-декана в зависимости от температуры реакции гидроизомеризации.

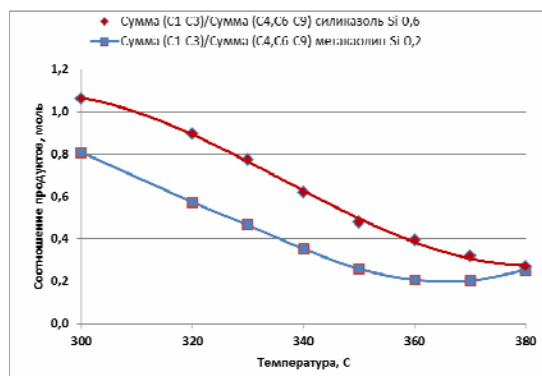


Рис. 2 – Мольное отношение легких продуктов расщепления n-декана к тяжелым.

Из рисунка 1 следует, что синтез SAPO-31 с использованием метакаолина приводит к получению более активных катализаторов (при введении меньшего количества кремния температура достижения одинаковой степени превращения уменьшается на 20 градусов), что обусловлено большей кислотностью SAPO-31. Рисунок 2 показывает, что с ростом температуры в исследованном диапазоне для обоих катализаторов наблюдается переход механизма образования побочных продуктов от гидрогенолиза к гидрокрекингу.

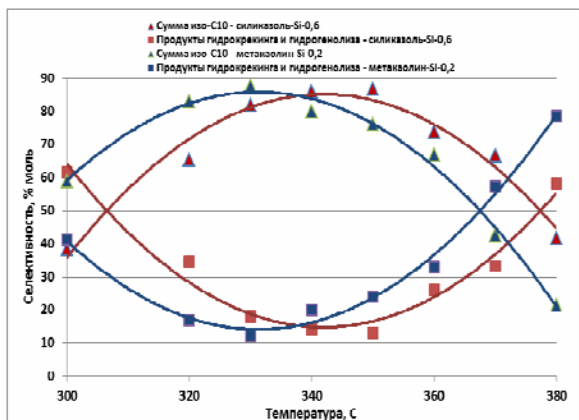


Рис.3 – Селективность превращения n-декана по направлениям изомеризации и гидрогенолиза/гидрокрекинга в зависимости от температуры реакции.

Большая кислотность катализатора, синтезированного на основе метакаолина, позволяет понизить оптимальную область температур гидроизомеризации на 20-30 °C.

Таким образом, концентрация кислотных центров и их сила в определяющей степени зависят не от концентрации кремния, а от типа источника кремния, используемого для синтеза SAPO-31. Вероятнее всего это связано с различной морфологией частиц исходного соединения (сферические частицы размером 30-40 нм в случае силиказоля, и очень тонкие нанопластины в случае метакаолина), приводящей к различной степени участия кремния в изоморфном замещении, и, как следствие, к различной кислотности синтезированного SAPO-31.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант ГФЕН\_а № 14-03-91166)*

**КОРРЕКТИРОВКА МЕТОДОВ МАТ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ FCC  
С ИЗМЕНЕНИЕМ ИНЖЕНИРИНГА РЕАКТОРНО-РЕГЕНЕРАТОРНОГО БЛОКА  
ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК**

Левинбук М.И.

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

LEVINBUK.MI@GMAIL.COM

В докладе показаны основные закономерности изменения инженерного оформления процесса каталитического крекинга (объемной скорости, времени контакта сырья с катализатором, соотношение катализатор/сырье) в зависимости от свойств крекируемого сырья, получаемых целевых продуктов и используемых катализаторов.

В докладе рассмотрена эволюция катализаторов крекинга при различных параметрах инженерного оформления процесса. В докладе представлены основные постоянные и изменяемые параметры методов определения каталитической активности катализаторов крекинга на лабораторных и пилотных установках. В докладе также представлена зависимость предсказанных выходов целевых продуктов крекинга в промышленном масштабе от точности определения на данном катализаторе на лабораторной установке максимального выхода продуктов при определении реального соотношения катализатор/сырье на промышленной установке.

Основное отличие в определении каталитической активности того или иного образца катализатора методами МАТ или на пилотной установке, заключается в различии загрузки реакторов с катализаторами с стационарным и движущимся слоем соответственно. Поэтому и расчет объемной скорости для данных 2-х реакторов определяется соответственно или через объем катализатора, или через объем реактора. Это позволяет при равномерной загрузке смеси катализатора и инертного материала в реактор с стационарным слоем получить данные по выходу целевых продуктов аналогично, как на реакторе с движущимся слоем катализатора. Таким образом, корректировка способа загрузки катализатора и инертного материала в реактор с стационарным слоем катализатора в методе МАТ позволяет моделировать через соотношение катализатор/сырье реальную циркуляцию катализатора на промышленной установке, а также выходы целевых продуктов.

## НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР

Пархомчук<sup>1,2,3</sup> Е.В., Сашкина<sup>1,3</sup> К.А., Пармон<sup>1,2</sup> В.Н.

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа Новосибирского  
государственного университета, Новосибирск*

EKATERINA@CATALYSIS.RU

Развитая система микропор большинства цеолитов накладывает существенные диффузионные ограничения на скорость катализируемых цеолитами реакций с участием высокомолекулярных органических реагентов. Для более эффективного использования активной поверхности цеолитного катализатора в нем создают дополнительную систему более крупных пор заданного размера – так называемую иерархическую систему пор. Согласно данным исследований последних десяти-пятнадцати лет иерархические цеолиты значительно активнее традиционных микропористых катализаторов в нефтехимических реакциях алкилирования, изомеризации, этерификации [1], а также в реакциях полного окисления органических веществ [2].

В работе представлены методы синтеза иерархических цеолитов по двум концептуально разным направлениям: 1) формирование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита со структурным типом MFI с помощью плотноупакованных полистирольных (ПС) микросфер и 2) создание иерархической пористости путем скрепления окристаллизованных наноцеолитов (MFI и BEA) в ту или иную форму (рис. 1) [3]. Текстура цеолита, получаемого по второму направлению, определяется как размером первичных нанокристаллов, так и способом их упаковки. Блоки, полученные из плотноупакованных наноцеолитов, показаны на рис. 2.

В работе использован широкий комплекс физико-химических методов для изучения свойств получаемых материалов: метод лазерной дифракции, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота и аргона, электронная спектроскопия диффузного отражения, термопрограммируемая десорбция аммиака.

Полученные новые иерархические цеолиты, содержащие Fe(III), испытаны в реакциях полного окисления крупных органических молекул (лигнин, ЭДТА) пероксидом водорода и показана их высокая эффективность в сравнении с традиционным цеолитом аналогичного типа. Цеолит Fe-ZSM-5 перспективен в качестве гетерогенного катализатора полного окисления органических кислот в системе очистки сточной воды атомных станций от радионуклидов, а также в линии пробоподготовки биомедицинских образцов для анализа изотопного состава углерода в ускорительной масс-спектрометрии.

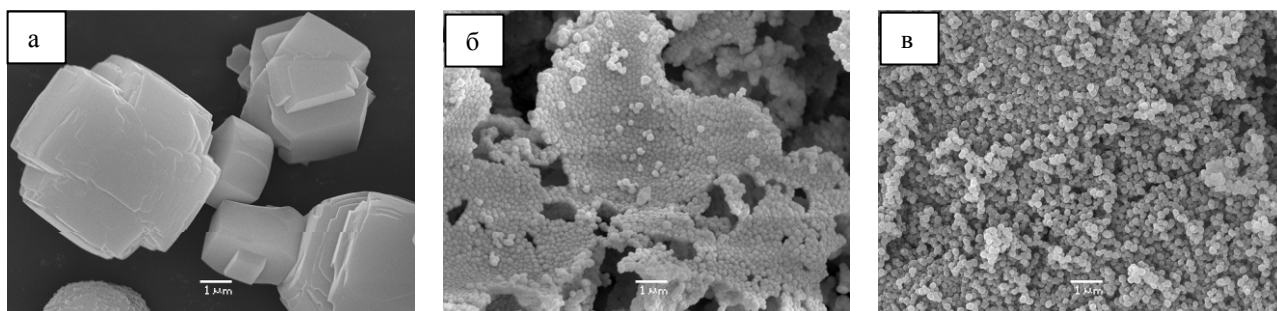


Рис. 1. Снимки сканирующей электронной микроскопии цеолитов: а) традиционного Fe-ZSM-5, б) иерархического Fe-ZSM-5, полученного с помощью ПС микросфер, и в) иерархического Fe-ZSM-5, полученного из наноцеолитов.

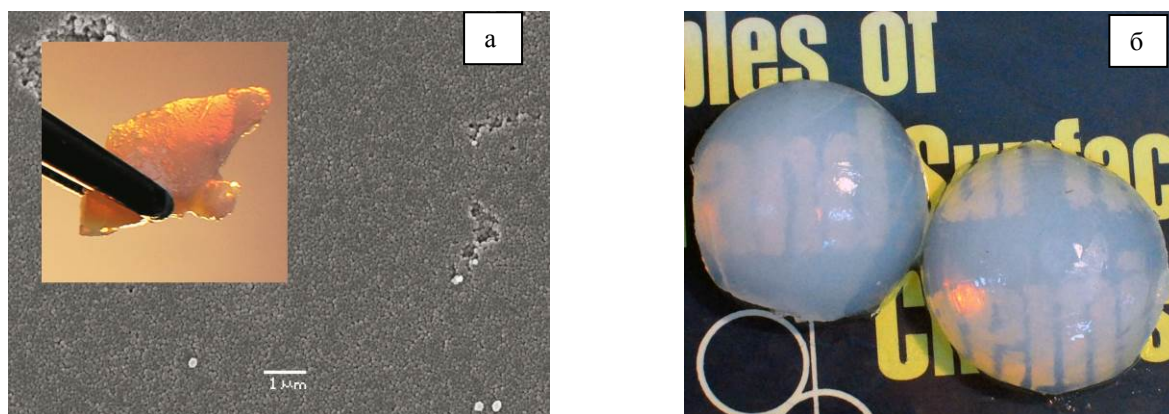


Рис. 2. Снимок сканирующей электронной микроскопии и фотография блока из плотноупакованных наноцеолитов Fe-ZSM-5 (а), фотография блоков из плотноупакованных наноцеолитов BEA (б).

*Работа подготовлена при финансовой поддержке Фонда "Сколково" (соглашение о предоставлении гранта № 3 от 25.12.2014), а также гранта РФФИ №14-13-01155.*

Список литературы.

1. Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C. Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(11), 2530-2542.
2. Sashkina K.A., Labko V.S., Rudina N.A., Parmon V.N., Parkhomchuk E.V. Hierarchical zeolite FeZSM-5 as a heterogeneous Fenton-type catalyst, *Journal of Catalysis*, 2013, 299, 44–52.
3. Sashkina K.A., Rudina N.A., Lysikov A.I., Ayupov A.B., Parkhomchuk E.V. Hierarchically Porous Materials Built of Fe-silicalite Nanobeads. *Journal of Materials Chemistry, A*, 2 (2014) 16061-16070.

## МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

*ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

NGG-INK@MAIL.RU

Низкомолекулярная олигомеризация олефинов является промышленно важной реакцией, позволяющей получать большое количество ценных нефтехимических соединений: компоненты топлив и смазочных масел, пластификаторы, ПАВ, присадки к маслам, экстрагенты, смолы и др.

В зависимости от характера активных центров различают радикальную, ионную (анионную, катионную) и координационную олигомеризацию, при этом наиболее широкое практическое применение находят процессы катионной олигомеризации.

Традиционными кислотными катализаторами процессов катионной олигомеризации являются минеральные и органические кислоты, комплексы хлорида алюминия или фторида бора. Применение перечисленных катализаторов приводит к многостадийности процессов, образованию большого количества отходов и побочных продуктов. Кроме того, некоторые из перечисленных катализаторов обладают высокой коррозионной активностью и токсичностью.

Для преодоления существующих технологических и экологических проблем активно ведется поиск и разработка новых, активных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов олигомеризации, в том числе и на основе цеолитов, а в последние годы – на основе мезопористых материалов.

В докладе будут рассмотрены особенности каталитического поведения цеолитов и мезопористых материалов в реакциях олигомеризации низших (C2-C5) и высших (C8-C16) олефинов, ароматических и циклических непредельных соединений. Обсуждается влияние различных факторов, в том числе строения молекулы непредельного соединения, условий реакции, химического состава цеолитов и мезопористых материалов (соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , природы и концентрации обменного катиона), их кислотных свойств и характеристик пористой структуры на активность, селективность и стабильность микро- и мезопористых каталитических систем в указанных реакциях. Показано как, воздействуя на кислотные центры и текстурные характеристики катализаторов, можно регулировать их активность, а также структуру и молекулярно-массовое распределение образующихся олигомеров

## КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ТУФЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Никашина В.А.

*Учреждение Российской Академии Наук*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского, Москва*

NIKASHINA@GEOKHI.RU; NIKASHINA\_V@MAIL.RU;

В результате интенсивного развития горно-добывающей, металлургической, химической промышленности, эксплуатации АЭС, сбросов технологических отходов, а также имеющих место техногенных катастроф и аварий все большие территории Земли загрязняются тяжелыми металлами, радионуклидами, органическими веществами, резко снизилось качество питьевой воды как в поверхностных (основных источниках питьевой воды в России), так и в подземных водоносных горизонтах. Особое место в этом спектре техногенных загрязнений занимают тяжелые металлы и радионуклиды в силу их токсичности и радиационной опасности.

Нами был исследован целый ряд сорбентов как природных, так и синтетических, органической и неорганической природы. Полученные нами их основные сорбционные характеристики позволяют сделать вывод, что для очистки воды в больших масштабах целесообразно выбрать природный цеолит – клиноптилолитсодержащий туф (КЛТ), селективный как к радионуклидам, так и к ионам тяжелых металлов (ТМ) как наиболее селективный и наиболее дешевый. В силу уникальности и большой практической значимости цеолитсодержащих минералов в течение последних нескольких десятилетий во многих странах мира ведутся работы по изучению их физико-химических свойств и применению для решения различных, в том числе и экологических задач. [1-3]. Результаты этих исследований опубликованы во многих журналах, а также сборниках международных конференций по цеолитам. Более того, появилось много работ, посвященных модифицированию КЛТ, как органическими, так и неорганическими модификаторами, что значительно расширило круг экологических задач, решаемых с помощью КЛТ и его модифицированных форм, например, для очистки природных и сточных вод различного состава от загрязнений как катионного, так и анионного типа. Полученные данные дают основание рассматривать исследованные природные и модифицированные природные цеолиты как эффективные сорбенты для комплексного решения экологических задач (очистка воды различного состава как от катионов, так и анионов, и пр.). Одним из наиболее перспективных и масштабных направлений использования природных и модифицированных природных цеолитов является создание геохимических барьеров, препятствующих распространению токсичных веществ в природе. Этому вопросу в последние годы также посвящено много работ [4-5].

## КЛ-8

Как известно, ионообменные свойства и селективность в значительной степени зависят от содержания цеолита в породе, химического и минералогического состава цеолитового туфа, соотношения Si/Al, структурных особенностей минерала и пр. Поэтому обоснованный выбор цеолита является одним из важнейших этапов при решении технологических задач. Для корректной сравнительной оценки **эффективности** сорбента необходимы основополагающие равновесные и кинетические характеристики КЛТ, описывающие процесс в конкретной практической задаче (константы обмена или коэффициенты распределения исследуемых ионов, а также их кинетические характеристики). Это позволит выбрать (или создать) математическую модель процесса, и осуществить его моделирование, например, рассчитать время защитного действия этого сорбента в зависимости от условий его реализации (зернения сорбента, длины слоя, скорости фильтрования, и т.д.). Но нельзя забывать, что КЛТ в силу структурных особенностей, имеет ряд кинетических особенностей, которые необходимо выявлять и учитывать при создании физической и математической моделей. Кинетические особенности ионного обмена на КЛТ различных месторождений из некоторых природных вод нами были исследованы и полученные результаты использованы при создании динамической модели сорбции и соответствующей программы расчета времени защитного действия геохимического барьера. В качестве примера в докладе приводятся расчетные данные по сорбции радиоактивного  $\text{Sr}^{2+}$  из природной воды р. Марха на КЛТ Хонгуруу (Якутия)[6].

### Список литературы

1. A. J. Rabideau., J. Van Benschoten, A. Patel // J.Cont. Hydrology 79 (2005)1-24.
2. M. Sprynskyu, B. Buszewski, A.P. Terzyk // J. Colloid Inter. Sci. 304 (2006) 21–28.
3. Sh. Wang and Y. Peng // Chem. Eng. Journal. 156 (2010) 1, 11-24.
4. C. Perego, R. Bagatin, M. Taglibue, R. Vignola // Micro. Mesopor, Mater. 166(2013) 37-49.
5. F. Obri-Nyarko, S. Grajales-Mesa, G. Malina // Chemosphera, 111(2014) 243-259.
6. V.A. Nikashina, E.M. Kats, I.B. Serova, N.A. Tikhonov, M.G. Tokmachev, P.G. Novgorodov // Clay Minerals 46 (2011) 233-240.





# Устные доклады



**СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ ПОД  
ДЕЙСТВИЕМ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Бубеннов С.В., Аглиуллин М.Р., Бикбаева В.Р., Алишева Л.М., Григорьева Н.Г.,  
Кутепов Б.И.

*ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*  
NGG-INK@MAIL.RU

Среди синтетических смазочных материалов наиболее распространены поли- $\alpha$ -олефиновые (ПАОМ), без которых невозможно получение широкого ассортимента современных моторных, трансмиссионных, авиационных масел [1]. Производство поли- $\alpha$ -олефинов включает каталитическую олигомеризацию и гидрирование полученных олигомеров. В известных на сегодняшний день технологиях олигомеризации используют традиционные кислотные катализаторы - минеральные и органические кислоты, комплексы хлорида алюминия или фторида бора, а также металлоорганические соединения. Применение перечисленных катализаторов приводит к многостадийности процессов, образованию большого количества отходов и побочных продуктов. Кроме того, некоторые из перечисленных катализаторов обладают высокой коррозионной активностью и токсичностью.

В связи с этим, разработка новых более эффективных способов получения олигомеров  $\alpha$ -олефинов, основанных на активных, селективных и стабильно действующих гетерогенных каталитических системах, представляет важную научно-техническую задачу.

В работе представлены результаты изучения олигомеризации октена-1, децена-1 и фракции  $\alpha$ -олефинов  $C_{16}$ - $C_{18}$  в присутствии каталитических систем на основе микро-, микро-мезо- и мезопористых алюмосиликатов.

Олигомеризацию  $\alpha$ -олефинов проводили в термостатированных непрерывно вращающихся автоклавах при 120–250°C в течение 1–5 ч. Количество катализатора составляло 10–30% от массы сырья. После окончания реакции и отделения катализатора реакционную массу анализировали методами ГЖХ и ВЭЖХ. В качестве мезопористых алюмосиликатов использовали цеолиты HY, HBeta, HZSM-12, HZSM-5. Цеолит HY-МММ, синтезированный по методике [2], имеет микро-мезо-макропористую структуру. Объемы микро-, мезо- и макропор составляют: 0,25; 0,12 и 0,04 см<sup>3</sup>/г, соответственно. Мезопористые материалы ASM с узким распределением размера пор (5-7 нм) синтезированы золь-гель синтезом [3].

Установлено, что в ряду мезопористых цеолитных катализаторов высокую активность в олигомеризации октена-1 и децена проявляют широкопористые цеолиты HY и HBeta, на которых конверсия олефинов достигает 80-95%. Селективность образования олигомеров, среди которых преобладают димеры октена или децена, составляет 60 - 80%. Продуктами

## УД-К01

превращения фракции  $\alpha$ -олефинов  $C_{16}$ - $C_{18}$  на цеолитных катализаторах являются, в основном, изомеры гекса- и октадеценов – 60-90%. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров высших линейных  $\alpha$ -олефинов.

Использование в олигомеризации октена-1 и децена-1 цеолитного катализатора с микро-мезо-макропористой структурой HY-МММ и мезопористых алюмосиликатов ASM привело к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением (степень олигомеризации  $n = 2-5$ ) при сохранении высокой каталитической активности. Селективность образования олигомеров на цеолите HY-МММ составляет 70-85%, а на мезопористых образцах ASM – до 95%.

Мезопористые алюмосиликаты позволяют успешно осуществить олигомеризацию даже таких объемных молекул, как гекса- и октадецены. На образце ASM с мольным соотношением  $Al_2O_3/SiO_2=20$  конверсия фракции  $\alpha$ -олефинов  $C_{16}$ - $C_{18}$  составляет 60-65% (150°C), а селективность образования димеров гекса- и октадеценов достигает 86%.

Определены физико-химические характеристики олигомеров октена и децена, а также отдельных фракций, выделенных из олигомеризата - вязкость при различных температурах, йодное число, температуры вспышки и застывания.

Изучение структуры полученных димеров октена-1 методами ИК- и ЯМР- $^1H$ ,  $^{13}C$ -спектроскопии показало, что в них преобладают алкилциклоалканы с разветвленными алкильными цепями. Незначительное количество ненасыщенных соединений представлено, в основном, олефинами с три- и тетразамещенными двойными связями.

### Список литературы.

1. Цветков О.Н. Поли-  $\alpha$ -олефиновые масла: химия, технология и применение.- М.: Издательство «Техника». ТУМА ГРУПП.-2006.- 192с.
2. Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Басимова Р. А., Хазипова А.Н. Патент РФ № 2456238. 2012.
3. Аглиуллин М.Р., Веклов В.А., Талипова Р.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Катализ в промышленности.-2014, №3.-С.7-13.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО БЕНЗОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

AKSENOV@CATALYSIS.RU

Производство бензола методом коксования углей составляет менее 10 % от общего объема производимого бензола. Однако бензол, полученный таким способом, содержит значительное количество тиофена, что делает такой бензол сырьем малопригодным для большинства процессов. Поэтому основной задачей нашей работы является исследование возможности использования такого малоперспективного сырья для получения высокооктановых добавок.

Наиболее оптимальным решением данной задачи является превращение бензола в алкилпроизводные соединения бензола, обладающие более высокими октановыми числами и не имеющими ограничений по применению, методом алкилирования бензола метанолом на цеолитах со структурой типа ZSM-5.

В работе исследованы влияние основных параметров, таких как соотношение метанол/бензол, температура, давление, на выход и селективность основных продуктов реакции алкилирования бензола метанолом. С увеличением мольного соотношения метанол/бензол с 0.6 до 5.3 конверсия бензола увеличивается с 29 до 62 % (рис. 1) с одновременным ростом селективности по ксилолам и ароматическим соединениям C<sub>9+</sub> (рис. 2).

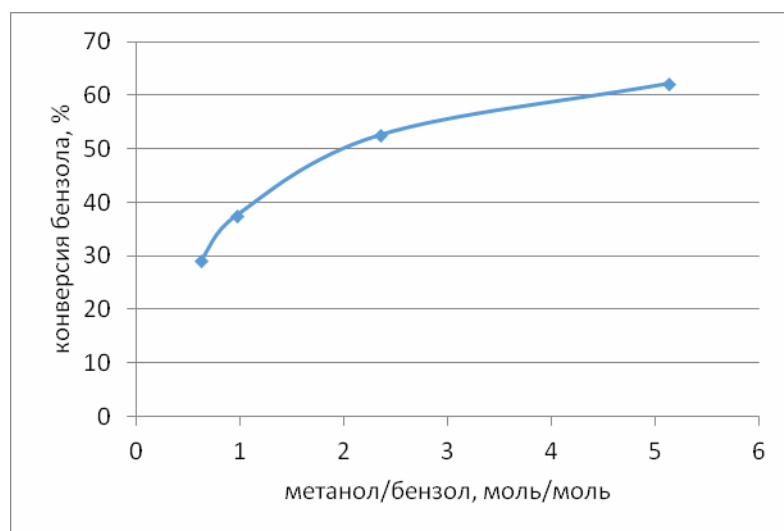


Рисунок 1. Зависимость конверсии бензола от содержания метанола в смеси.

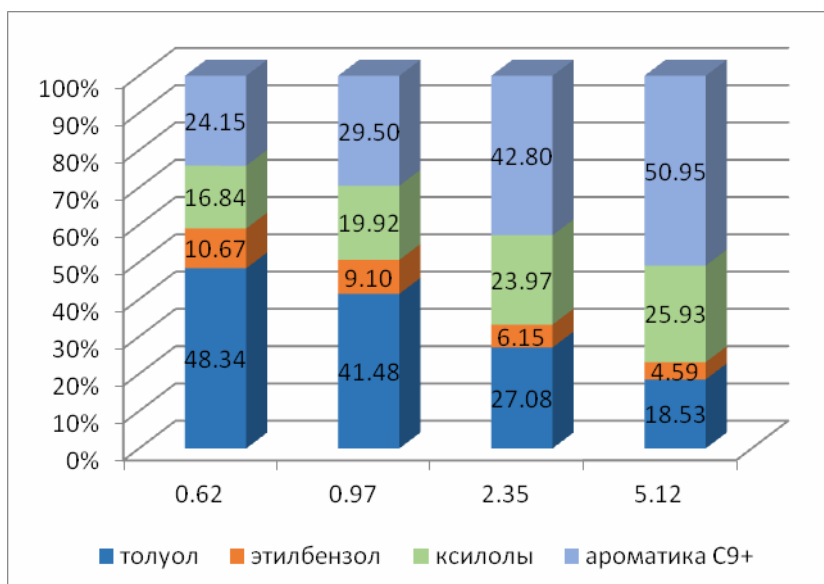


Рисунок 2. Распределение образовавшихся ароматических соединений по компонентам в зависимости от мольного соотношения метанол/бензол.

Проведение процесса при давлении ниже или выше оптимального приводит к снижению конверсии бензола на 15–25 %. Снижение температуры от оптимальной на 20 °С вызывает резкое падение активности катализатора, конверсия бензола снижается с 53 % до 5 %, в то время как увеличение на 20 °С приводит к увеличению конверсии бензола всего на 4–5%. Установлено влияние содержания соединений серы на конверсию бензола. Определены оптимальные параметры проведения процесса.

**РАЗРАБОТКА И РЕАЛИЗАЦИЯ ОРИГИНАЛЬНОГО ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО  
ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДИЭТИЛБЕНЗОЛАМИ**Герзелиев<sup>1</sup> И.М., Павлов<sup>2</sup> М.Л., Басимова<sup>2</sup> Р.А., Лапшина<sup>1</sup> Ю.А., Шавалеева<sup>3</sup> Н.Н.<sup>1</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*<sup>2</sup> *ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»,*<sup>3</sup> *ОАО «Салаватнефтехимпроект»*

LAPSHINA@IPS.AC.RU

ИНХС РАН совместно с ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» разработана и реализована оригинальная технология жидкофазного трансалкилирования бензола диэтилбензолами [1,2]. По сравнению с высокотемпературным газофазным процессом жидкофазное трансалкилирование проводится при температуре 180÷250 °С, что позволяет снизить энергетические расходы, повысить безопасность процесса, исключив огневые нагреватели сырья.

Используется принципиально новый тип катализатора, не имеющий мировых аналогов, разработанный ИНХС РАН совместно с ООО НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез» и представляющий собой гранулированный без связующих веществ ультрастабильный микро-мезопористый цеолит типа Y в H-форме. Катализатор готовили путем синтеза цеолита NaFAU, гранулы которого на 95-100% состоят из сростков цеолитных кристаллов и последующего ионного обмена катионов Na<sup>+</sup> на NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Экспериментально установлено, что в процессе ионного обмена аморфизация цеолита NaFAU не происходит. С увеличением степени обмена наблюдается ультрастабилизация цеолита - повышение модуля от 5,6 до 8,6.

Для оптимизации условий проведения реакции применяется собственная конструкция реактора, разработано распределительное устройство на входе сырья для равномерного распределения скорости потока и самого потока по слою катализатора. Усовершенствованная конструкция реактора позволяет проводить реакцию трансалкилирования бензола диэтилбензолами в жидкой фазе в оптимальных гидродинамических условиях.

Благодаря вышеуказанным преимуществам разработанный процесс получения этилбензола по сравнению с зарубежными технологиями отличается высокой стабильностью и селективностью, сниженным расходом энергоресурсов, большим временем межрегенерационной работы.

Блок трансалкилирования был введен в эксплуатацию в первой декаде декабря 2013 года на ОАО «Газпром нефтехим Салават» и показал себя простым и надежным в эксплуатации, работает до настоящего времени на одной загрузке катализатора. Наблюдение за работой установки в 2014-15 г.г. показало, что технологические режимы блоков алкилирования, трансалкилирования и ректификации соответствуют регламентным



## УД-К03

нормам. Катализатор восстанавливал свою активность на первоначальном уровне как после кратких, так и длительных остановок. Среднегодовая конверсия ДЭБ составила 81,6 %. Внедрение блока трансалкилирования позволило снизить расходные нормы на производство этилбензола по этилену на 10,5%, по бензолу на 4%. Квалифицированная переработка побочных продуктов процесса алкилирования бензола этиленом – диэтилбензолов позволила за год получить на блоке трансалкилирования 18 500 тонн этилбензола.

### Список литературы.

1. Пат. 2487858 (РФ) Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алябьев А.С. // Способ трансалкилирования бензола полиалкилбензолами. 2013.
2. Пат. 2478429 (РФ) Хаджиев С.Н., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Герзелиев И.М., Алябьев А.С., Кутепов Б.И. // Катализатор, способ его получения и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием. 2013.

**МИКРО-МЕЗО-МАКРОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ В СИНТЕЗЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

Филиппова<sup>1</sup> Н.А., Шайхуллина<sup>2</sup> Г.Н., Григорьева<sup>1</sup> Н.Г., Кутепов<sup>1</sup> Б.И.

<sup>1</sup>ФГБУН Институт нефтехимии и катализа, Уфа,

<sup>2</sup>ФГБОУ Башкирский государственный университет, Уфа

FNA1690@GMAIL.COM

N-гетероциклические соединения являются важными промежуточными соединениями для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, красителей, латекса, ингибиторов коррозии, сорбентов, красителей. [1,2].

Большинство методов получения N-гетероциклических соединений основано на катализируемой кислотами конденсации карбонильных соединений с аммиаком (синтез пиридинов) или анилином (синтез хинолинов). Катализаторами для получения пиридинов служат, в основном, промотированные металлами алюмосиликаты. В процессе образуется большое количество побочных продуктов, выход пиридинов составляет 40-60%. Синтез хинолинов осуществляют, как правило, в присутствии серной кислоты. Серьезным недостатком данного способа является многостадийность, наличие кислых стоков и коррозионная среда.

Целью нашей работы является разработка селективных и экологически безопасных способов получения N-гетероциклов под действием цеолитных катализаторов.

В работе исследованы каталитические свойства цеолита H-Y-МММ, имеющего комбинированную микро-мезо-макропористую структуру, в синтезе пиридинов и хинолинов. Цеолитный катализатор охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>).

Продукты реакции анализировали с помощью ГЖХ (хроматограф с ПИД, СКК l=25 м, фаза SE-30, температура анализа 50-280°C с программированным нагревом 8°C/мин) и ГХ-МС (фаза SPB-5, колонка 30 м × 0.25 мм, газ-носитель - гелий, температура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8°C/мин, температура ионного источника 200°C, энергия ионизации 70 эВ).

Синтез пиридина и метилпиридинов осуществляли взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора ( $V = 1\text{ см}^3$ ) при 200-400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2-7 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:CH<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>, равном 1,0: 0,8-1,1: 1,5-5,0.

Хинолины синтезировали реакцией анилина с ацетоном в стеклянном обогреваемом реакторе с мешалкой, обратным холодильником и термометром при 110 – 200 °C, в среде растворителя или без него, мольное соотношение анилин: ацетон = 1:5.

## УД-К04

Исследовано влияние условий реакции (температура, объемная скорость подачи сырья, время реакции, мольное соотношение реагентов, природы растворителя, концентрации катализатора) на конверсию реагентов и состав образующихся продуктов.

Взаимодействие этанола с формальдегидом и аммиаком проходит с образованием пиридина, метилпиридинов и диметилпиридинов. Конверсия этанола под действием цеолита H-Y-МММ составляет 90% (400°C, 7 ч<sup>-1</sup>), в составе продуктов преобладают метилпиридины (48–54%).

Показано, что увеличение объемной скорости подачи сырья в интервале 2 - 7 ч<sup>-1</sup> приводит к незначительному уменьшению конверсии спирта, примерно на 10%. С повышением температуры от 200 до 400 °С конверсия этанола возрастает на 30%. При минимальном содержании формальдегида (соотношение C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:CH<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub> = 1:0,4:1,5) удается наиболее селективно получить пиколины, содержание которых достигает 60%. Пиридин наиболее селективно образуется при 200°C, объемной скорости 7 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:CH<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub> = 1:1,1:1,5, пиколины – при 250-350°C, 4-7 ч<sup>-1</sup> и соотношении реагентов 1:0,5-0,8:1,5.

Установлено, что при взаимодействии анилина с ацетоном в присутствии цеолита H-Y-МММ образуется 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (МДГХ). Конверсия анилина достигает 94% (при 200 °С, 12 ч, количество катализатора 55%), селективность МДГХ составляет 65%.

Повышение температуры реакции с 60 до 200 °С и увеличение концентрации катализатора с 25 до 55% приводит к повышению конверсии с 10 до 90%. Селективность образования 1,2-дигидрохинолина при этом составляет 60-65%.

### Список литературы.

1. V.V.Krishna Mohan, N. Narender // Catal.Sci.Technol. 2 (2012) 471-487.
2. Adrienn Hegedus, Zoltan Hell, Tamas Vargadi // Catalysis Letters. 117 (2007)

## ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В АЦЕТАЛЬДЕГИД

Пирютко Л.В., Чернявский В.С., Парфенов М.В., Харитонов А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

PIRUTKO@CATALYSIS.RU

Реакции каталитической изомеризации эпоксидов в соответствующие карбонильные соединения (КС) широко изучаются в отношении  $\alpha$ -окисей соединений различных классов [1]. Изомеризация эпоксидов в КС с разной эффективностью протекает на ряде гомогенных электрофильных агентов и гетерогенных катализаторов [2]. Существенного прогресса удалось достичь благодаря применению цеолитов (A, X, Y, MFI, BEA, OFF) за счет снижения вклада реакций альдольной конденсации, циклизации, олигомеризации [3]. Термическая стабильность цеолитов позволяет использовать преимущества газофазного варианта процесса (непрерывный режим, регенерация катализатора). На цеолитах возможна щелочная и кислотная активация эпоксидов в реакциях раскрытия циклов [1]. Эти же центры цеолита ведут и реакции КС, приводящие к образованию кокса. Лучшие результаты изомеризации пропиленоксида в пропаналь были получены при 300 °С на (Mg, Na, Cu)-Y (селективность 81%) [4]. Для этого класса реакций до сих остается потребность в создании улучшенных высокоселективных и стабильных катализаторов.

Задача работы - изучение процесса изомеризации ОЭ на цеолитах MFI, Y и MTT с целью создания активного и стабильного катализатора путем оптимизации его пористой структуры и кислотности. Исследование выполнено на цеолитах типа MFI и Y фирмы Zeolyst Co., а также MTT, синтезированном нами по оригинальной методике. Цеолиты изучены методами XRD, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, TPD NH<sub>3</sub>, <sup>27</sup>Al ЯМР. Каталитические эксперименты выполнены в проточной установке с on-line хроматографическим анализом газовой фазы. Таблица 1 содержит часть полученных каталитических данных. Селективность по АА достигает 95 % при конверсии ОЭ близкой к 100%. Анализ состава продуктов позволил сделать предположения о природе активных центров, ведущих побочные реакции. Продукт конденсации АА, а именно, кротоновый альдегид (КА), образуется на ЛКЦ цеолита и щелочных центрах, в том числе и не цеолитной природы. Об этом свидетельствует увеличение селективности по КА по мере разбавления MTT цеолита MgO/SiO<sub>2</sub>, а также в случае обработки цеолита MFI водяным паром при 600 °С. Специальными экспериментами показано, что катализатор MgO/SiO<sub>2</sub>, действительно, эффективно ведет реакцию превращения АА в КА. Диффузионные ограничения в MTT цеолите препятствуют дальнейшей конденсации КА. Образование диоксана (ДО) увеличивается с увеличением силы БКЦ цеолита (MFI, по сравнению с Y и MTT) и снижением температуры процесса до 250 °С (уменьшение вклада разложения ДО).

## УД-К05

Таблица 1. Каталитические свойства цеолитов и их механических смесей с MgO/SiO<sub>2</sub> в реакции изомеризации ОЭ (400 °С, 2 ч<sup>-1</sup>, 10 мол % ОЭ в He)

Цеолит (Si/Al)	Т-ра, °С	Конверсия ОЭ, X <sub>ОЭ</sub> %		Селективность по отдельным продуктам превращения ОЭ*, %			
				Ацетальдегид (S <sub>АА</sub> )	Кротоновы й Альдегид (S <sub>КА</sub> )	Диоксан (S <sub>ДО</sub> )	Другие и Кокс
		0.5 ч	4 ч				
MFI (40)	300	100	100	69	3	15	13
	400	100	100	64	4	2	30
MFI (290)	300	42	14	74	2.5	15	8.5
	400	100	100	85	3.7	2.6	8.7
Y (80)	300	100	92	89	0.6	5.6	4.6
	400	100	95	95	1.5	2	1.5
Y (5)	300	100	88	82	1.2	5.4	11.4
	400	100	96	92	2.0	0.8	5.2
MTT (50)	300	100	96.5	86	1	6.5	6.5
	400	100	100	92	1.5	0.5	6
MTT(50)+ MgO/SiO <sub>2</sub> Мех.смесь 1:1	300	100	100	87	4.3	5.9	2.5
	400	100	100	80	16.7	0.5	2.8
MTT(50)+ MgO/SiO <sub>2</sub> Мех.смесь 1:2	400	100	100	68	23.5	0.5	8

\* - приводятся значения селективности, усредненной за 4 часа реакции

Реакция изомеризации ОЭ в АА на цеолите МТТ исследована в диапазоне температур 200-400 °С при различных составах реакционной смеси: 10, 20, 50 и 100 мол.% ОЭ в He. Выбор катализатора для изучения влияния параметров процесса на каталитические свойства обусловлен высокой активностью и стабильностью цеолита МТТ. В настоящее время крупнотоннажное производство ОЭ имеет высокий технологический уровень. С созданием высокоселективного катализатора реакция изомеризации ОЭ в АА становится интересной для промышленного органического синтеза.

### Список литературы.

1. W.F.Holderich in R.A.Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis, Wiley/VCH, Weinheim, 2001, p.217.
2. J.Marc, Advanced Organic Chemistry, John Wiley&Sons, New York, 1985.
3. W.F.Holderich, H. van Bekkum, Stud. Surf. Sci. Catal., 137 (2001) 821.
4. Pat. US 5312995 (1993) Arco Chemical Technology.

**ВЛИЯНИЕ ТИПА ЦЕОЛИТА НА ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА  
СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША**

Асалиева<sup>1,3</sup> Е.Ю., Кульчаковская<sup>1</sup> Е.В., Синева<sup>1,2</sup> Л.В., Мордкович<sup>1,2</sup> В.З.

<sup>1</sup>ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, Троицк,

<sup>2</sup>ООО «ИНФРА технологии», Москва,

<sup>3</sup>Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E.ASALIEVA@TISNUM.RU

Со времени получения синтетических цеолитов в 1960-х годах и по настоящее время они все более широко используются в качестве катализаторов во многих процессах химии и нефтехимии благодаря своим уникальным свойствам, таким как кислотность, размер, строение и форма полостей и каналов. Не стал исключением и синтез Фишера–Тропша (СФТ), являющийся ключевой стадией технологии получения синтетической нефти, не содержащей соединений серы и азота и тяжелой ароматики, из углеродсодержащего сырья [1].

В последние 10 лет получение синтетической нефти из СО и Н<sub>2</sub> в одну стадию привлекает внимание многих ученых во всем мире, о чем свидетельствует непрерывно возрастающее количество публикаций по этой теме [2]. Для реализации процесса прямого получения жидких углеводородов синтезом Фишера–Тропша обычно предлагают использовать бифункциональные системы, в которых на металлических активных центрах Со или Fe протекает взаимодействие СО и Н<sub>2</sub> с образованием углеводородов (в т.ч. высокомолекулярных), которые затем подвергаются вторичным реакциям на цеолитах с образованием синтетической нефти с температурой кипения ниже 400°C [3, 4].

Использование в качестве катализатора послойно разделенных металлического и цеолитного компонентов может помочь пониманию роли вторичных превращений в механизме образования углеводородов и их вклада в состав продуктов синтеза.

Цель работы — изучить влияние типа цеолита в синтезе углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> в присутствии скелетного кобальта. Каталитические смеси, исследованные в данной работе, представляли собой смесь высокодисперсного порошка алюминия, высокодисперсного скелетного кобальта и оксида алюминия. Отдельным слоем, расположенным ниже смеси порошков и отделенным 5 мм кварца, в реактор помещали цеолит HBeta или CaA (смеси Со-НВ и Со-СаА, соответственно). Все порошковые смеси перед загрузкой в реактор были разбавлены кварцем) в соотношении 1 к 4 (мас.).

Обе исследованные смеси были активны в СФТ. Выходы углеводородов зависели от типа цеолита (рис. 1а): так, наибольшее количество углеводородов С<sub>5+</sub> и ненасыщенных углеводородов С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub> образовывалось в присутствии смеси Со-НBeta, а наибольший выход основного побочного продукта синтеза (СН<sub>4</sub>) и насыщенных углеводородов С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub> — в

## УД-К06

присутствии Co-CaA. Тип цеолита также влиял на состав образующихся продуктов (рис. 1б): в присутствии смеси, содержащей цеолит HBeta, образовывались углеводороды с наибольшим содержанием олефинов и наименьшим — н-парафинов, а содержание изопарафинов мало зависело от типа цеолита.

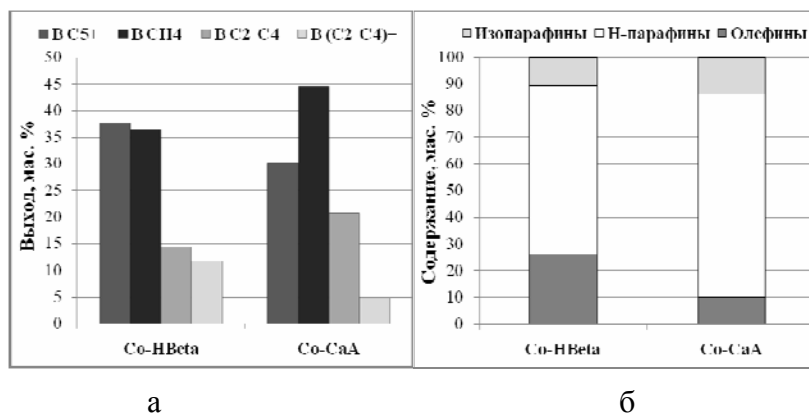


Рис. 1. Зависимость выхода (а) и состава углеводородов (б) от типа цеолита в составе каталитической смеси (2 МПа, 250°C, скорость газа — 6000 ч<sup>-1</sup>)

Как известно [5, 6], основные продукты мономолекулярного крекинга — парафины, в том числе метан и этан, а бимолекулярного — низкомолекулярные с преобладанием олефинов (метан, этан и этилен не образуются). Повышенное образование метана и насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> в присутствии Co-CaA позволяет предположить, что крекинг углеводородов C<sub>5+</sub> протекает на цеолите CaA по мономолекулярному механизму. Тогда как в присутствии цеолита HBeta механизм крекинга бимолекулярный, о чем свидетельствуют низкий выход метана и высокий — олефинов.

### Список литературы.

1. P.M. Maitlis, A. de Klerk, Greener Fischer–Tropsch Processes, Wiley–VCH, Weinheim, 2013, P. 372
2. L.V. Sineva, E.Yu. Asalieva, V.Z. Mordkovich, RUSS. CHEM. REV., 2015, 84, in press
3. A. Martinez, G. Prieto, Top. Catal., 2009, 52, p.75
4. J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Zeolites and Catalysis, Wiley–VCH, Weinheim, 2010, P. 881
5. F.C. Jentoft, B.C. Gates, Top. Catal., 1997, 4, 1
6. B.G. Anderson, R.R. Schumacher, R. van Duren, A.P. Singh, R.A. van Santen, J. Mol. Catal. A: Chem., 2002, 181, 291

## ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА ЧЕРЕЗ ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР

Букина З.М., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Окнина Н.В.

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

*ОАО «ЭлИНП»*

BUKINA@IPS.AC.RU

Процессы превращения альтернативного углеродсодержащего сырья в жидкие углеводороды и их оптимизированные технологии представляют собой современные пути создания топлива требуемого качества. В ИНХС РАН разработан способ селективного получения углеводородов из CO и H<sub>2</sub> через диметиловый эфир (ДМЭ). Для этого процесса разработан цинк-палладиевый катализатор на основе отечественного цеолита ЦВМ со структурой ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=37, ОАО «АЗК и ОС») [1-2], который позволяет осуществить синтез углеводородов бензинового ряда из синтез-газа практически любого состава (H<sub>2</sub>:CO≥1) через ДМЭ без промежуточного его выделения. Бензин, полученный с селективностью более 75 мас.% при температуре 340-380°C, давлении 7-10 МПа и весовой скорости по ДМЭ ≥1 ч<sup>-1</sup>, имеет октановое число не менее 90 (по и.м.) при среднем составе, в мас. %.: *изо*-парафины-60, *n*-парафины-8, циклические углеводороды-10-12, ароматические углеводороды-25-30, непредельные углеводороды ~1, бензол и дурол - практически отсутствуют.

Для отработки и демонстрации технологии получения моторных топлив из синтез-газа и проведения ресурсных испытаний катализаторов с участием ИНХС РАН на базе Электрогорского института нефтепереработки (ЭлИНП) создана опытная пилотная установка получения бензина из синтез-газа через ДМЭ мощностью по бензину 5-6,5 тонн/год и опытная линия производства катализаторов.

В работе приведены сравнительные данные пилотных и микропилотных испытаний разработанного катализатора. Испытания проводили в условиях получения смеси жидких углеводородов из ДМЭ, а также из синтез-газа через ДМЭ без промежуточного его выделения на лабораторной микропилотной с загрузкой катализатора 3 г и пилотной с загрузкой катализатора 200 г проточно-циркуляционных установках.

Показано, что такие показатели работы катализатора, как селективность по бензину, производительность катализатора по целевому продукту, групповой углеводородный состав полученного бензина и материальный баланс воспроизводятся при переходе от микропилотных к пилотным испытаниям. Катализатор показал стабильную активность в течение более 1000 час в условиях получения смеси жидких углеводородов из ДМЭ на пилотной проточно-циркуляционной установке с загрузкой катализатора 200 г в присутствии синтез-газа состава (H<sub>2</sub>:CO≥2) при температуре 340-380°C, давлении 7-10 МПа,



## УД-К07

весовой скорости по ДМЭ  $\geq 1$  ч<sup>-1</sup>. После окислительной регенерации катализатор восстанавливает свою первоначальную активность.

Физико-химическими методами было показано, что отработанный катализатор сохраняет степень кристалличности (84%), как и для свежего образца (РСА), практически сохраняет общую кислотность и спектр кислотности (ТПД-NH<sub>3</sub>); не изменяются также площадь поверхности и объем пор (адсорбция азота). По данным XAFS-спектроскопии в исходном Pd-Zn-цеолитном катализаторе Pd находится в виде PdO, а Zn-в виде ZnO, частично растворенного в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В отработанном образце, как и в образце после восстановления водородом, подавляющая часть Pd находится в (0)-состоянии, также наблюдается образование твердого раствора PdZn, оставшийся оксид цинка практически полностью растворяется в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием нерегулярной структуры шпинельного типа.

*Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (госконтракт № 14.577.21.0051).*

### Список литературы.

1. Патент РФ №2442650. 2010 г.
2. Патент РФ №2442767. 2010 г.

## СИНТЕЗ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ АЦЕТОНА НА МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Пономарева<sup>1,2</sup> О.А., Якимов<sup>2</sup> А.В., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

OAPONOMAREVA@PHYS.CHEM.MSU.RU

Изобутилен является сырьем многотоннажных процессов получения изопрена, полимеров, метилтретбутилового эфира и метилметакрилата. Традиционно его получают при переработке нефти из газов крекинга, из бутановой фракции природного газа, а также дегидратацией изобутанола. В настоящее время спрос на изобутилен в России и мире превышает предложение и потребность в его производстве постоянно увеличивается, тогда как производство изобутилена в перспективе будет снижаться, поскольку запасы традиционной нефти истощаются, а при переработке сланцевой нефти – выход изобутилена ниже. Исходя из вышесказанного, необходим поиск новых альтернативных путей его получения. Перспективным способом получения изобутилена является синтез его из ацетона, продукта переработки возобновляемого углеродсодержащего сырья (непищевых биомасс) и побочного продукта кумольного способа получения фенола и биобутанола.

Процесс получения изобутилена из ацетона был изучен на цеолитных катализаторах различных структурных типов MOR, BEA, FER, FAU(Y), MFI, а также мезопористом материале MCM-41 с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 20 – 100, модифицированных K, Mg, Ba, Zn, Ce и La. Исходные и модифицированные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов: рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ТПД  $\text{NH}_3$ , ИК спектроскопии.

Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 470-530 °С, массовых скоростей подачи сырья от 0,8 до 26 г/г\*ч в присутствии азота и без инертного газа.

Исследование кинетики процесса получения изобутилена из ацетона было проведено в широком интервале времен контакта. Изучение зависимостей выходов для всех продуктов реакции от конверсии сырья при варьировании времени контакта позволило установить, что изобутилен, уксусная кислота, мезитилоксид и мезитилен являются первичными продуктами, олефины состава  $\text{C}_2\text{-C}_4$  и ароматические углеводороды - вторичными нестабильными продуктами,  $\text{CO}_2$  - вторичным стабильным продуктом, алканы состава  $\text{C}_2\text{-C}_4$  - вторичными стабильными продуктами, а метан образуется в результате как первичных, так и вторичных превращений. Проведенные исследования позволили предложить схему превращения ацетона в изобутилен.

## УД-К08

Изучение влияния условий реакции на закономерности образования изобутилена из ацетона показало, что процесс целесообразно проводить в интервале температур 500-530 °С, скоростей подачи сырья 1,2-2 г/г\*ч, при разбавлении азотом.

Исследование влияния таких параметров, как структурный тип цеолита, мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , природа металла-модификатора, содержание модифицирующего металла, способ введения металла показало, что введение металлов в количестве 1-3 мас.% существенно не влияет на пористые и структурные характеристики модифицированных образцов, при этом существенно меняются кислотные свойства образцов. Модифицирование щелочноземельными металлами, увеличение содержания модификатора в образце, увеличение мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ведут к повышению стабильности работы катализатора. Было установлено, что природа металла-модификатора, структурный тип цеолита и кислотные свойства образцов определяют селективность, активность и стабильность работы катализаторов.

Среди молекулярно-ситовых катализаторов различных структурных типов наибольшую активность и стабильность в превращении ацетона в изобутилен проявил Mg/MCM-41, конверсия ацетона на нем составила 91%, селективность по изобутилену 35 мас.%, а наибольшую селективность – Mg/FER и Mg/FAU(Y), селективность по изобутилену на них составила 65-63 мас%, при конверсии ацетона 57 и 51 соответственно.

Изучение влияния условий регенерации отработанных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства проводили, варьируя температуру регенерации, время регенерации, а также состав регенерирующего газа.

Определены условия регенерации дезактивированных катализаторов. Прокаливание в токе воздуха при 550 °С в течение 6 часов приводит к полному восстановлению их физико-химических и каталитических свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта президиума РАН № 25.*

**ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ОЛЕФИНЫ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ И КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ**Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Голубев К.Б., Колесниченко Н.В.*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

KONSTANTIN.GOLUBEV@IPS.AC.RU

На сегодняшний день в ИНХС РАН успешно разрабатывается процесс получения олефинов из диметилового эфира (ДМЭ) на цеолитных катализаторах, модифицированных различными элементами (La, Zr, Mg, Rh, Ti, S). Целью данной работы является установление корреляции состава, морфологии и кислотных свойств с каталитической активностью цеолитных катализаторов процесса превращения диметилового эфира в углеводороды.

Было установлено, что селективность по низшим олефинам зависит от кислотности цеолитного катализатора. Для обеспечения высокой селективности по низшим олефинам катализатор должен обладать высокой долей кислотных центров средней силы при достаточно высокой суммарной кислотности цеолита. Показано, что в зависимости от модификатора можно регулировать соотношения этилена и пропилена в продуктах реакции. Предварительная высокотемпературная обработка цеолита HZSM-5, а также обработка катализатора La-Zr-HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водяным паром существенно повышает стабильность катализатора, при этом кристаллическая структура цеолита остается неизменной, а также растет селективность по низшим олефинам.

Были исследованы интермедиаты образования олефинов из ДМЭ на цеолитных катализаторах. Методом высокотемпературной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) *in situ* показано, что в токе ДМЭ на поверхности Mg-HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фиксируются все полосы, характерные для кетена, а на поверхности Rh-HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спектрально идентифицируется этанол, что хорошо согласуется с каталитическими экспериментами по превращению ДМЭ в реакторе.

Для доказательства сохранности структуры цеолита в результате процедуры модифицирования и оценки кислотных свойств полученных образцов был применен комплекс физико-химических методов. Методами ИК-спектроскопии, ЯМР твердого тела, дифференциального термического анализа и термогравиметрии было показано, что при обработке исходного цеолита различными соединениями не происходит разрушения кристаллического каркаса цеолита HZSM-5, а с использованием метода ТПД аммиака было установлено, что природа модифицирующего элемента сильно влияет на общую кислотность, а в некоторых случаях приводит к появлению суперкислотных центров по сравнению с немодифицированным цеолитом. Катализаторы, модифицированные соединениями Zr, Ti и S, проявили селективность по низшим олефинам на уровне уже

## **УД-К09**

разработанных катализаторов, а также зарекомендовали себя высокоэффективными катализаторами синтеза углеводородных компонентов бензина из ДМЭ.

**УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ НА КОМПОЗИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ [Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> + АЛЮМОСИЛИКАТ]**

Стахеев А.Ю., Мытарева А.И., Баева Г.Н., Бокарев Д.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

ST@IOC.AC.RU

Использование композитных катализаторов для процесса селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком (NH<sub>3</sub>-СКВ) было предложено в работе [1]. В [1] было показано, что композитные катализаторы, приготовленные механическим смешением Mn/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> и FeBeta, обладают существенно более высокой каталитической активностью в диапазоне температур 150–300°C по сравнению с индивидуальными компонентами. Для объяснения выявленного синергетического эффекта предложен «бифункциональный» механизм, включающий в себя 2 основные стадии: 1) окисление NO в NO<sub>2</sub> на оксидном компоненте и 2) восстановление смеси NO+NO<sub>2</sub> по маршруту «Быстрого» СКВ на цеолитном компоненте.

Целью настоящей работы было получение дополнительных доказательств протекания реакции по «бифункциональному» механизму. Для этого на первом этапе с помощью разработанной нами методики [2] была оценена активность кристаллических (цеолитов) и аморфных алюмосиликатов в реакции «Быстрого» СКВ, а на втором этапе образцы кристаллических и аморфных алюмосиликатов, активность которых в реакции «Быстрого» СКВ варьировалась в широком диапазоне, были использованы в качестве компонента композитного катализатора [Mn-Ce/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> + алюмосиликат] для выявления вклада «Быстрого» СКВ в общий механизм процесса восстановления NO<sub>x</sub> на композитном катализаторе.

*Этап I. Оценка активности H-Beta, FeBeta и SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в «Быстром» СКВ*

Использование нестехиометрической смеси NO<sub>2</sub>/NO (1:3) позволило оценить активность алюмосиликатов в «Быстром» NH<sub>3</sub>-СКВ NO<sub>x</sub>. Цеолитные образцы показывают чрезвычайно высокую активность в исследуемом процессе, тогда как аморфные алюмосиликаты практически неактивны (Рис. 1А). Полученные данные указывают на то, что активными центрами являются ионы Fe<sup>3+</sup>, располагающиеся в катионных позициях цеолита, при этом даже следовых (0,02%) количеств железа достаточно для обеспечения высокой активности [2].

*Этап II. Вклад «Быстрого» СКВ в каталитические свойства композитов [Mn-Ce/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> + алюмосиликат]*

При использовании аморфного алюмосиликата активность композитного катализатора [Mn-Ce/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] идентична активности индивидуального компонента Mn-

## УД-К10

$Ce/Ce_xZr_{1-x}O_2$  (Рис. 1Б), что свидетельствует об отсутствии синергетического эффекта. При использовании же цеолитного компонента (H-Beta, FeBeta) активность получаемого композита резко возрастает в температурном интервале 100 – 350°C.

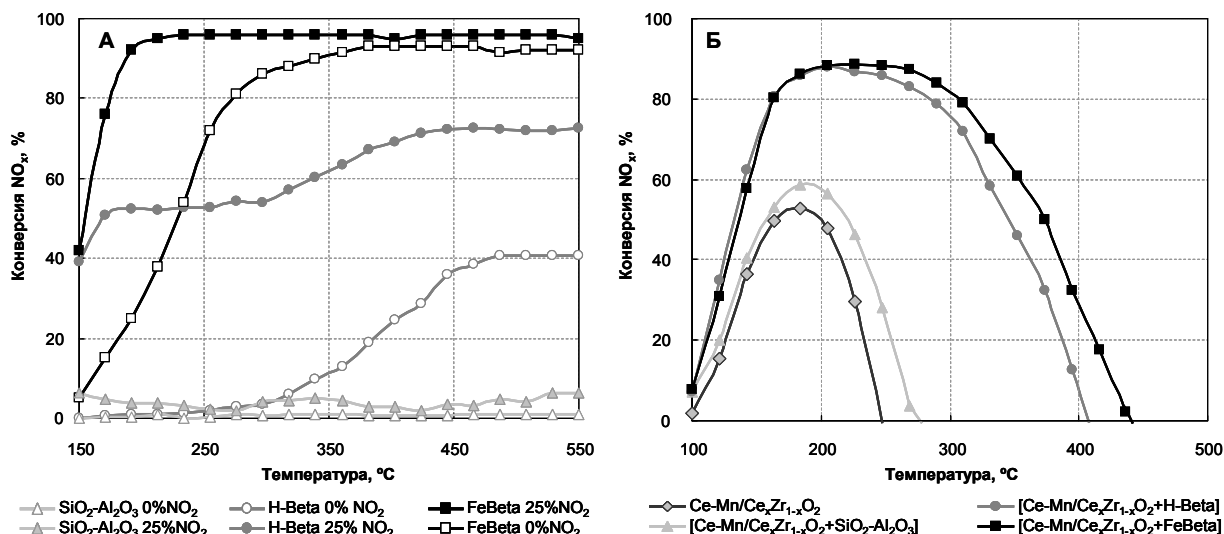


Рис. 1. А) Влияние содержания Fe<sup>3+</sup> на активность алюмосиликатов в реакциях «Стандартного» и «Быстрого» СКВ. Б) Сравнение активностей композитных катализаторов [Mn-Ce/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> + алюмосиликат]

Выявленная взаимосвязь между активностью алюмосиликатного компонента в реакции «Быстрого» СКВ и активностью композитного катализатора на его основе служит убедительным доказательством в пользу предложенного ранее «бифункционального» механизма протекания реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-03-07802 А). Мытарева А.И. выражает благодарность компании Haldor Topsøe A/S за предоставленный грант.*

### Список литературы.

1. A.Yu. Stakheev, G.N. Baeva, G.O. Bragina, N.S. Teleguina, A.L. Kustov, M. Grill, J.R. Thøgersen, Top. Catal. 56(1-8) (2013) 427-433
2. A.I. Mytareva, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Selvam, D.A. Bokarev, A.Yu. Stakheev, Mend. Commun. 24 (2014) 311-312

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И  
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ВАКУУМНЫМИ ГАЗОЙЛЯМИ НА  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА**

Липин<sup>1,2</sup> П.В., Потапенко<sup>1</sup> О.В., Сорокина<sup>1</sup> Т.П., Доронин<sup>1</sup> В.П.

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>2</sup>*Омский Государственный Технический Университет*

LIPIN@INCP.RU

Растительные масла могут рассматриваться как один из альтернативных источников получения моторных топлив и олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Существуют различные способы переработки данного вида возобновляемого сырья [1-3]. Возможным направлением переработки растительных масел является их совместные превращения с вакуумными газойлями в условиях каталитического крекинга [4]. Одним из преимуществ данного способа является отсутствие азот- и серосодержащих соединений в растительных маслах, что позволяет получать высокооктановые бензины, не требующие дополнительного гидрооблагораживания.

Большое значение имеет природа углеводородного остатка жирных кислот исходных триглицеридов растительных масел. В работе [5] на примере превращения жирных кислот было показано, что при превращении насыщенной стеариновой кислоты выход бензиновой фракции и газообразных продуктов выше, чем при крекинге олеиновой кислоты. Кроме того, в ходе испытаний было определено, что содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции, полученной при превращении стеариновой кислоты, было значительно ниже, чем при крекинге олеиновой кислоты. В целом же в литературе крайне мало сведений касающихся влияния природы растительных масел на состав продуктов образующихся в условиях крекинга.

Целью данной работы является исследование влияния жирнокислотного состава растительных масел на распределение целевых продуктов каталитического крекинга при их совместных превращениях с вакуумными газойлями различного группового состава.

В работе использован промышленный равновесный катализатор крекинга. Каталитические испытания проводились на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 450°C и весовом соотношении катализатор:сырье 4,0. В качестве сырья использованы стеариновая и олеиновая кислоты, растительные масла: подсолнечное, рапсовое и пальмовое, а также различные вакуумные газойли, отличающиеся групповым составом.

Известно [6], что количество двойных связей C = C в молекулах жирных кислот, образующих триглицериды, определяет их химическую активность. Поэтому при



## УД-К11

превращении растительных масел в условиях крекинга необходимо учитывать степень неопределенности алкильных заместителей исходных триглицеридов.

Таким образом, изучение крекинга жирных кислот и растительных масел, отличающихся жирнокислотным составом, совместно с вакуумными газойлями различного группового состава позволило определить не только общие закономерности превращения смесового сырья, но и влияние природы компонентов на распределение целевых продуктов крекинга.

### Список литературы.

1. Demirbas A. // Prog. Energy Combust. Sci. 2005. V. 31. P. 466.
2. Wiggers V.R., Meier H.F., Wisniewski Jr. A., Chivanga Barros A.A., Wolf Maciel M.R. // Bioresour. Technol. 2009. V. 100. P. 6570.
3. Melero J.A., Bautista L.F., Morales G., Iglesias J., Sánchez-Vázquez R. // Chem. Eng. J. 2010. V. 161. P. 323.
4. Doronin V.P., Potapenko O.V., Lipin P.V., Sorokina T.P. // Fuel. 2013. V. 106. P. 757.
5. Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A. // Appl. Catal., B. 2007. V. 72. № 1-2. P. 44.
6. Тютюнников Б.Н. Химия жиров М.: Колос. 1992. 448 с.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА И  
СЫРЬЯ ПРЕКУРСОРОМ КОБАЛЬТА IN SITU НА ПОКАЗАТЕЛИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Арсланов<sup>1</sup> Р.М., Герзелиев<sup>1</sup> И.М., Капустин<sup>2</sup> В.М.

<sup>1</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup>ОАО ВНИПИнефть, Москва

RAMISARSLANOV@GMAIL.COM

Мировое крупнотоннажное потребление цеолитов составляет около 1,5 миллионов тонн в год, которые распределяются для производства: моющих средств 81%, адсорбентов 6%, катализаторов 13% [1]. Основная доля цеолитов, более 95%, используемых в катализе, приходится на процесс каталитического крекинга. Поэтому, представляют интерес исследования, направленные на интенсификацию процесса каталитического крекинга с применением добавок, оказывающих комплексное влияние на сырье и катализатор.

Особый интерес представляют исследования предварительно подготовленных добавок. Так в ИНХС РАН проведены работы, в которых модификатор вводится в сырье из прекурсора, например водо- или маслорастворимых солей молибдена [2, 3]. Настоящее сообщение является продолжением этих работ, с использованием соли кобальта. Опыты проводили на равновесном промышленном цеолитсодержащем катализаторе производства фирмы BASF при температуре 560°C, соотношении катализатор:сырье 3,2 и времени контакта 12 с. В качестве сырья использовался гидроочищенный вакуумный дистиллят, полученный из смеси Западно-Сибирских нефтей (фракционный состав 214,1-533 °С, плотность 885 кг/м<sup>3</sup>, содержание серы 0,6 мас.%). Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристаллюкс-4000М на двух колонках. Насадочная колонка с молекулярными ситами СаХ (длина 3 м, диаметр 5 мм) использовалась для определения Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, СО и метана. Капиллярная колонка HP-PLOT/Q (изготовитель Varian, длина 30 м, диаметр 0,32 мм, толщина пленки жидкой фазы 20мкм) применялась для определения углеводородного состава газа реакции. Анализ жидких продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором по стандарту ASTM-2887.

Влияние содержания прекурсора в сырье на показатели каталитического крекинга изучали на лабораторной установке SCT-MAT с проточным реактором со стационарным слоем микросферического катализатора. Содержание прекурсора варьировали в интервале 0 ÷ 0,2% мас.

При термическом разложении солей поверхность цеолитсодержащего катализатора промотируется ультрадисперсными каталитически активными частицами оксида и сульфида кобальта *in situ*, что подтверждается представленными данными на рис.1.

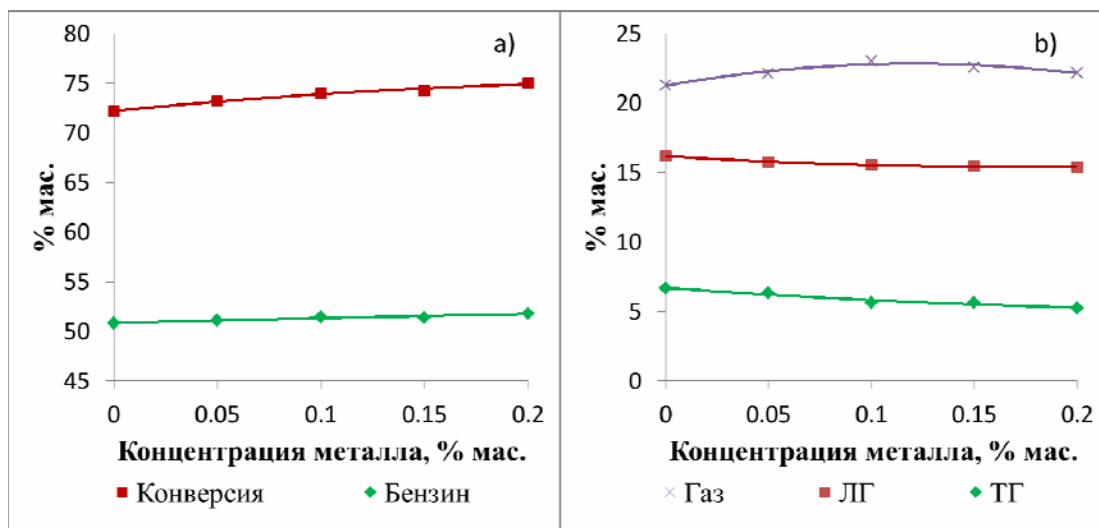


Рис.1. Зависимость выходов: а) бензиновой (36-200°C) фракции и конверсии; б) газовой фракции, легкого и тяжелого газойля от концентрации кобальтсодержащей добавки.

С увеличением количества кобальтсодержащей добавки от 0 до 0,2 % мас. наблюдалось увеличение конверсии гидроочищенного вакуумного дистиллята (с 72,15 до 74 %мас.) и выхода бензиновой фракции (с 50,85 до 51,80 %мас.). Выход газовой фракции проходит через максимум при содержании добавки 0,1 %мас. При этом в составе газов увеличивается доля пропилена и бутиленов. Выходы легкого и тяжелого газойля снижаются с 16,22 до 15,43 и 6,68 до 5,27 %мас. соответственно. В составе жидкого продукта наблюдается снижение доли ароматических углеводородов с 56 до 50% мас. Анализ полученных данных свидетельствует о гидрирующей функции добавки. В целом, обнаруженное каталитическое действие синтезированных «in situ» из прекурсоров кобальтсодержащих соединений открывает перспективы регулирования качественного и количественного состава продуктов каталитического крекинга вакуумного дистиллята.

#### Список литературы.

1. Chemical Economics Handbook – Marketing Research Report. – August 2002.
2. М.Х. Кадиева, С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, А.М. Гюльмалиев, Т.В. Яковенко.// Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 1. с. 17-24.
3. С.Н. Хаджиев, И.М. Герзелиев, В.М. Капустин, Х.М. Кадиев, К.И. Дементьев, О.А. Пахманова.// Нефтехимия. – 2011. – Т 51, № 1. с. 33–39.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ НА  
АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

Гуляева<sup>1</sup> Л.А., Красильникова<sup>1</sup> Л.А., Груданова<sup>1,2</sup> А.И.

<sup>1</sup>ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, Москва

GRUDANOVA AI@VNIINP.RU

Эффективность катализаторов для процессов улучшения низкотемпературных характеристик дизельного топлива определяется балансом кислотной и гидрирующей функций катализатора, текстурными характеристиками, а также высокой дисперсностью металла на поверхности катализатора. Ключевую роль для синтеза катализатора с высокой активностью и селективностью играет выбор кислотного компонента, в качестве которого используются, как правило, цеолиты или цеолитоподобные молекулярные сита. Применение компонента с оптимальными структурными и кислотными характеристиками позволит обеспечить преимущественное действие катализатора в области реакций гидроизомеризации *n*-алканов при низкой степени крекинга соединений исходного сырья, и тем самым получить дизельное топливо с требуемыми низкотемпературными характеристиками и высоким выходом.

Работа посвящена изучению влияния типа и кислотных характеристик цеолита на каталитическое действие синтезированных образцов катализатора в процессе улучшения низкотемпературных свойств прямогонной гидроочищенной дизельной фракции. Состав образцов в общем виде представлен обозначением Б-Х, где Б – базовая основа катализатора, Х – цеолит в водородной форме. Базовая основа включает связующее (оксид алюминия) и гидрирующие переходные металлы (Ni, Mo). Количество базовой основы и цеолита в катализаторе составляло 60 и 40% масс., соответственно.

Испытания проводили при температуре 280-340°C, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 3,0 ч<sup>-1</sup>, соотношении H<sub>2</sub>/сырье – 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Полученные в результате экспериментов гидрогенизаты подвергали атмосферной перегонке для получения целевой дизельной фракции. Ниже представлены результаты испытания катализаторов, а также характеристики цеолитов, используемых для синтеза.

## Результаты испытания образцов катализатора на основе цеолитов различных типов

Образец катализатора	Структурный тип цеолита	Модуль цеолита	Количество кислотных центров		Температура процесса***	Выход дизельной фракции, % масс.	ПТФ**** дизельной фракции, °С
			в интервале 100-300°С	в интервале 300-700°С			
Б-ZSM-5	MFI*	88	290	310	320	71,9	- 46
Б-ЦВМ	MFI*	34	610	700	320	74,8	- 39
Б-ZSM-11	MEL*	47	490	530	280	92,1	- 38
Б-ZSM-12	MTW**	82,5	320	210	320	88,4	- 41
Б-Beta	BEA*	40,3	580	500	280	75,8	- 36
Б-USY	FAU*	12,5	500	520	400	57,1	- 38
Б-Fe-ЦВМ	MFI*	30	710	680	340	91	- 35

\* – трехмерная структура; \*\* – одномерная структура; \*\*\* – температура максимальной активности катализатора; \*\*\*\* – предельная температура фильтруемости (ПТФ сырья = - 12°С).

Полученные результаты свидетельствуют, что цеолиты типа MFI активны в реакциях гидрокрекинга, что способствует снижению выхода целевого продукта. Увеличение модуля цеолита ZSM-5 обеспечивает повышение селективности крекинга (деструкции длинноцепочечных n-алканов), что позволяет достигнуть большей депрессии ПТФ дизельной фракции (образец Б-ZSM-5 по сравнению с Б-ЦВМ). Катализаторы на основе Beta и USY при значительной депрессии ПТФ обеспечивали низкий выход целевого продукта за счет высокой кислотности и широкопористой структуры цеолитов типа BEA и FAU.

В работе исследовано влияние модифицирования цеолита ЦВМ катионами Fe<sup>3+</sup> методом пропитки. На образце катализатора на основе Fe-ЦВМ дизельное топливо образуется с более высоким выходом по сравнению с катализатором Б-ЦВМ при сопоставимой депрессии ПТФ, что свидетельствует об уменьшении доли неселективного крекинга соединений исходной фракции за счет модифицирования железом.

Наилучшие результаты по выходу и низкотемпературным свойствам целевого продукта получены для образцов Б-ZSM-12 и Б-ZSM-11 благодаря оптимальному сочетанию кислотных и структурных характеристик и фазовых особенностей в цеолитах ZSM-12 и ZSM-11, соответственно.

**ЦЕОЛИТЫ НРЗЭУ И HZSM-5 В РЕАКЦИЯХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА  
ВОДОРОДА ОТ НАФТЕНОВ К ОЛЕФИНАМ**

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Лихолобов В.А.

*ФГУБН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

POTAP@INCP.RU

Реакции межмолекулярного переноса водорода от углеводородов – доноров водорода к углеводородам – акцепторам водорода являются целевыми в разработанном в ИППУ СО РАН [1-3] методе облагораживания низкосортных бензиновых фракций без использования молекулярного водорода. Процесс облагораживания осуществляется на цеолитсодержащих катализаторах, в композицию которых входят: цеолиты НРЗЭУ и HZSM-5, а также матрица, состоящая из аморфного алюмосиликата, оксида алюминия, монтмориллонита и смешанного оксида магния и алюминия. Активность катализатора в бимолекулярных реакциях переноса водорода определяется преимущественно составом цеолитного компонента. Целью настоящей работы является исследование влияния состава цеолитного компонента катализатора облагораживания на его активность в реакциях межмолекулярного переноса водорода.

Каталитические испытания выполнены на установке с неподвижным слоем катализатора при температурах 450 – 500 °С, массовом соотношении катализатор: углеводороды равном 3, массовой скорости подачи сырья 10 ч<sup>-1</sup>. В качестве сырья использованы модельные углеводороды и бензиновые фракции. Методика приготовления катализатора описана в работе [4]. Синтезированные образцы, сформованные в виде микросфер диаметром 0,05 ÷ 0,25 мм, высушивали при 100 °С в течение 12 ч, прокаливали при 550 – 750 °С и подвергали термопаровой стабилизации в среде 100% водяного пара при 788 °С в течение 5 ч. Исследованы также каталитические свойства чистых цеолитов НРЗЭУ и HZSM-5. В качестве характеристики активности катализатора в межмолекулярных реакциях переноса водорода использован коэффициент переноса водорода (hydrogen transfer coefficient – НТС). Данная величина является кажущейся характеристикой и рассчитывается как отношение селективностей образования бутанов и бутиленов.

Для выявления активности каждого цеолита в отдельности исследованы превращения модельных углеводородов на чистых цеолитах НРЗЭУ и HZSM-5. Показано, что цеолит HZSM-5 способствует протеканию преимущественно мономолекулярных реакций крекинга, а цеолит НРЗЭУ бимолекулярных реакций переноса водорода. Существование таких различий связано со структурой данных цеолитов. Так узкие поры цеолита HZSM-5 не позволяют проводить бимолекулярные реакции переноса водорода от углеводородов – доноров водорода к углеводородам – акцепторам водорода.

## УД-К14

Большое влияние на активность цеолита типа Y в реакциях межмолекулярного переноса водорода оказывает его катионный состав. Установлено, что при увеличении содержания  $P3Э_2O_3$  в катализаторе (при постоянном содержании цеолита типа Y), получаемые значения коэффициента переноса водорода проходят через максимум. Наличие данного максимума связано с возможным образованием неактивных в реакциях межмолекулярного переноса водорода связей типа  $P3Э - O - P3Э$  при высоком содержании  $P3Э_2O_3$  в катализаторе.

Применение биеоцитных катализаторов облагораживания позволяет достигать более высокой активности катализаторов в бимолекулярных реакциях переноса водорода. При этом роль цеолита HZSM-5 заключается в образовании интермедиатов (преимущественно циклоолефинов), способствующих протеканию межмолекулярных реакций переноса водорода.

### Список литературы.

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Плеханов М.А., Лихолобов В.А. Патент РФ 2,469,070 (2011). Способ переработки бензинов термических процессов и катализатор для его осуществления.
2. O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, V.P. Talsi, V.A. Likholobov, Applied Catalysis B. Environmental 117-118 (2012) 177–184.
3. O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, V.A. Likholobov. Hydrogen transfer in transformations of olefin and thiophene compounds for the refining of gasoline fractions // Fuel Processing Technology, 2014, V.128, PP.251-256.
4. V.P. Doronin, T.P. Sorokina, Russian Journal of General Chemistry, 2007, V.77, PP.2224–2231.

**ПОЛУЧЕНИЕ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА  
КОНВЕРСИЕЙ БИОЭТАНОЛА  
НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Илолов<sup>1</sup> А.М., Третьяков<sup>1</sup> В.Ф., Талышинский<sup>1</sup> Р.М., Третьяков<sup>1</sup> К.В.,  
Французова<sup>2</sup> Н.А., Будняк<sup>1</sup> А.Д.

<sup>1</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)*

ILOLOV2@GMAIL.COM

В связи с неизбежным истощением запасов нефти развитие производства альтернативных топлив, в том числе для авиационных газотурбинных двигателей, является объективной необходимостью [1].

Альтернативные источники топлива привлекают внимание исследователей в связи с экономическими и экологическими аспектами. Известно, что биоэтанол может служить как альтернативное нефти сырье для получения различных углеводов [2].

Нами, совместно с Центральным институтом авиационного моторостроения (ЦИАМ им. П.И. Баранова), разработан процесс получения авиакеросина из этилового спирта в две стадии, который, как видно из таблицы, по техническим требованиям, не уступает топливу, полученному из нефти [1].

На первой стадии конверсию этанола проводили в проточном реакторе на цеолитном катализаторе HZSM-5, промотированном железом. Полученная жидкая фаза представляет собой смесь углеводов  $C_4$ – $C_{10}$ , газовая -  $C_1$ – $C_4$ . Вторая стадия представляет собой процесс гидрирования жидкой фазы на платиносодержащем катализаторе при давлении 100 атм. Полученные результаты приведены в той же таблице.

Изменением состава цеолита и промотированием его различными металлами можно влиять на состав продуктов конверсии биоэтанола, повышая в жидкой фракции долю ароматических, в том числе с конденсированными ядрами, углеводов. Рециркуляция образующихся в процессе газообразных продуктов при их олигомеризации обеспечивает увеличение выхода жидкой фракции, используемой в качестве компонентов моторных топлив.

Таким образом, цеолитные катализаторы можно рассматривать как перспективные при реализации процессов получения альтернативных углеводородных топлив на основе биосырья.



## УД-К15

Таблица. Физико-химические и эксплуатационные показатели образца синтетического топлива из биосырья.

Показатель	Нормы ТТ	Нормы РТ по ГОСТ 102227-86	Фактические данные топлива из биоэтанола
Плотность при 200°C, кг/м <sup>3</sup> не менее	755	755	790
Фракционный состав			
а) температура начала перегонки °С, не ниже	135	135	135
б) температура конца кипения °С, не выше	280	280	196
Кинематическая вязкость, сСт			
а) При минус 20°C, не более	8,0	8,0	2,19
б) При минус 40°C, не более	-	-	3,7
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43120	43100
Высота не коптящего пламени, мм не менее	25	25	31
Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> не более	0,7	0,2...0,7	0,1
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле °С, не ниже	28	28	25
Температура начала кристаллизации °С, не выше	-60	-55	Ниже -60
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150°C, не более			
а) концентрация осадка, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	6	6	2,0
б) концентрация растворимых смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	30	30	5,5
в) концентрация нерастворимых смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	3	3	3
Массовая доля ароматических углеводородов, % не более	22	22	6,9
Концентрация фактических смол мг на 100 см <sup>3</sup> топлива, не более	4	4	3,0
Массовая доля серы, % не более	0,1	0,1	Отс.
Массовая доля меркаптановой серы, % не более	0,001	0,001	Отс.

### Список литературы.

1. Яновский Л.С., Федоров Е.П., Варламова Н.И., Попов И.М., Бородако П.В., Пасина М.Н. Российские авиационные керосины из альтернативного сырья. №3 (81). 2012. С.6-8.
2. Третьяков В. Ф., Макаревич Ю. И., Третьяков К. В., Французова Н. А., Тальшинский Р. М. Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводородные топлива // Катализ в промышленности. № 5. 2010. С. 11–32.

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ Ga-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Восмерикова<sup>1</sup> Л.Н., Зайковский<sup>2</sup> В.И., Волынкина<sup>1</sup> А.Н., Восмериков<sup>1</sup> А.В.

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт химии нефти СО РАН*

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

LKPLU@IPC.TSC.RU

В настоящее время многие нефтехимические и нефтеперерабатывающие предприятия испытывают острый дефицит нефтяного сырья, устранить который можно путем вовлечения в переработку газообразных углеводородов. Наиболее перспективными каталитическими системами для их преобразования в жидкие продукты являются высококремнеземные цеолиты семейства пентасил. Модифицирование цеолитов металлами, проявляющими высокую активность в реакциях дегидрирования, значительно повышает селективность образования на них ароматических углеводородов. Наряду с активностью и селективностью важными показателями эффективности действия катализаторов являются стабильность их работы в процессе ароматизации низших алканов и устойчивость к дезактивации. Целью настоящих исследований явилось определение стабильности работы Ga-содержащих катализаторов, полученных различными способами, в процессе ароматизации пропана.

Модифицирование высококремнеземного цеолита галлием проводили методами пропитки, ионного обмена, механическим смешением, а также изоморфным замещением. Полученные катализаторы испытывали в процессе превращения пропана на стендовой установке проточного типа. При определении времени их стабильной работы процесс вели непрерывно в течение нескольких часов, газохроматографический анализ продуктов реакции осуществляли через равные для всех образцов промежутки времени. Стабильность работы катализатора оценивали по изменению, как степени превращения пропана, так и суммарного выхода и селективности образования ароматических углеводородов.

Поверхность катализаторов и процесс формирования продуктов уплотнения исследовали методом ПЭМВР. Для локального элементного анализа катализаторов использовали метод характеристического рентгеновского излучения (EDX). Изучение природы и определение количества коксовых отложений, образующихся на поверхности катализаторов в процессе ароматизации пропана, проводили на совмещенном TGA–DSC анализаторе Netzsch STA 449C.

На Ga-содержащих цеолитах пропан превращается практически полностью уже при температуре процесса 550 °С, поэтому продолжительность их межрегенерационного пробега определяли при этой температуре. Проведенные исследования показали, что способ введения галлия не оказывает существенного влияния на стабильность работы каталитических систем, но определяет их общую и ароматизирующую активности. Ga-содержащие цеолиты

## УД-К16

стабильно работают при 550 °С в течение 14 ч, после чего наблюдается снижение конверсии пропана и выхода аренов. Повышение температуры реакции до 600 °С приводит к восстановлению первоначальной активности и селективности Ga-содержащих цеолитов. Селективность образования ароматических углеводородов поддерживалась на уровне 54-59 % в течение всего периода испытаний катализаторов. Наибольшей активностью и селективностью в отношении образования ароматических углеводородов из пропана в исследуемом интервале времени работы обладают катализаторы, полученные методами пропитки цеолита и изоморфного замещения.

Проведенные термогравиметрические исследования зауглероженных Ga-содержащих цеолитов показали, что на кривой ДСК присутствуют два пика. Первый пик в области температур 83-93 °С связан с эндотермическим эффектом и обусловлен удалением воды. Интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДСК при температуре выше 450 °С соответствуют выгоранию кокса. Сравнительный анализ свидетельствует, что наибольшее количество кокса образуется на катализаторе, полученном изоморфным замещением, и составляет 11,35 %, в то время как для пропиточного образца потеря массы составляет 9,16 %. Кроме того, на данном катализаторе формируются менее конденсированные коксовые отложения, о чем свидетельствует смещение максимума пика в область более низких температур. Для всех исследуемых катализаторов наблюдаются сравнительно невысокие температуры конца горения кокса (<750 °С), свидетельствующие об образовании кокса с относительно невысокой степенью конденсации.

По данным ПЭМВР для всех Ga-содержащих цеолитов характерно присутствие нитевидных отложений углерода графитоподобной структуры с включениями железа (толщина волокон ~20 нм), а также обнаружены небольшие отложения углерода на поверхности кристаллов цеолитов с толщиной слоя ~1 нм. Кроме того, отмечено присутствие отдельных частиц цеолитов, отделенных нитевидным углеродом, в которых по данным EDX присутствует галлий.

Таким образом, установлены отличительные особенности формирования углеродных отложений на поверхности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации пропана в зависимости от способа получения катализатора.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI  
В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Коденев Е.Г., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

KODENEV\_E@MAIL.RU

Одной из актуальных проблем переработки углеводородного сырья, является проблема рационального использования легких газообразных углеводородов  $C_2-C_5$ , составляющих значительную часть попутных нефтяных газов, а также побочных продуктов нефтепереработки. Трудности утилизации углеводородов попутных нефтяных газов связаны с удаленностью мест добычи от центров потребления, а утилизация малотоннажных вторичных углеводородных газовых потоков нефтепереработки традиционными методами не всегда рентабельна. Поэтому такие углеводородные газы либо используются в качестве топлива, либо сжигаются на факелах. Превращение легких углеводородов  $C_2-C_5$  в ароматические (такие как бензол, толуол, ксилол) - может быть способом рациональной их утилизации.

Наиболее перспективными катализаторами процесса дегидроароматизации легких углеводородов на сегодняшний день являются модифицированные цеолитные системы типа MFI [1,2]. Для создания высокоэффективных катализаторов этого типа, пригодных для промышленного применения, требуется повышение стабильности их работы [3,4].

Применены два подхода к повышению стабильности цеолитных катализаторов: селективное dealюминирование внешней поверхности кристаллов цеолита MFI и структурно-селективный ионный обмен внешней поверхности кристаллов [5]. Изучено влияние этих обработок на свойства промышленно приготовленного цеолита [6]. Определены выходы ароматических углеводородов и длительности межрегенерационного пробега (МРП) таких катализаторов в процессе превращения смеси пропана, бутана и метана, моделирующей попутный газ, а также пропан-пропиленовой смеси, моделирующей сжигаемый вторичный газовый поток нефтехимического производства.

Выход ароматических углеводородов за проход (без рециркуляции) составил более 50% для смеси, содержащей пропилен, и более 65% масс. (в расчете на  $C_3-C_4$ ) для смеси с метаном, что превосходит показатели известных аналогичных процессов. Установлено, что как селективное dealюминирование внешней поверхности, так и структурно-селективный ионный обмен позволяет значительно повысить длительность МРП.

Список литературы.

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Успехи химии, 1990, т.59, вып.9, с.1522-1554
2. Guisnet M., Gner N.S. and Alario F., Appl. Catal. A 89 (1992) p.1-30
3. Dehertog W.J.H., Fromen G.F., Appl. Catal. A 189 (1999) p.63-75
4. Кутепов Б.И., Белоусова О.Ю., Ароматизация углеводородов на пентосил-содержащих катализаторах; Москва «Химия» 2000г.
5. Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Носырева Г.Н. Катализ в промышленности 2013 г. №4; с. 6-10
6. Кихтянин О.В., Токтарев А.В., Уржунцев Г.А., Коденев Е.Г., Ечевский Г.В. Патент РФ № 2333033, публикация 10.09.2008 г.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА  
ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5**

Восмериков А.В., Восмерикова Л.Н., Рябова Н.В.

*ФГБУН Институт химии нефти СО РАН*

RIKA@IPC.TSC.RU

Низкомолекулярные углеводороды являются дешевым и доступным сырьем для получения продуктов тонкого органического синтеза, полимерных материалов, высокооктановых компонентов моторного топлива. Кроме того, в настоящее время растёт интерес к новым направлениям каталитической переработки легких углеводородов  $C_2$ - $C_4$  в ценные химические продукты, в частности, ароматические углеводороды. Наиболее эффективными каталитическими системами для их преобразования в жидкие продукты являются бифункциональные пентасилсодержащие катализаторы. Селективность образования тех или иных продуктов определяется структурой и составом цеолитов, их кислотными свойствами, условиями предварительной обработки катализаторов и условиями проведения процесса превращения углеводородов. При этом немаловажную роль при гидротермальном синтезе цеолитов играет структурообразующая добавка. В работе приводятся результаты исследований влияния природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе галлийсодержащих цеолитов, на их физико-химические и каталитические свойства в процессе ароматизации пропана.

Синтез галлийсодержащих цеолитов с силикатным модулем  $SiO_2/(Al_2O_3+Ga_2O_3)=40$  осуществляли гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегеля, в котором часть Al замещалась на Ga. Содержание оксида галлия в цеолитах составляло 1,85 % мас. Источником ионов  $Ga^{3+}$  и  $Al^{3+}$  служили водные растворы соответствующих азотнокислых солей, а в качестве структурообразующих добавок использовали гексаметилендиамин (ГМДА), бутанол и бикарбонат аммония (БКА). Качественные показатели синтезируемых цеолитов контролировали с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, их кислотные свойства исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака. Оценка параметров пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020) («Micromeritics», США). Электронно-микроскопические исследования морфологии кристаллов цеолитов проводили с помощью растрового электронного сканирующего микроскопа LEO-1420. Активность катализаторов изучали в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре реакции 400-600 °С, объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении.

Данные ИК-спектроскопии полученных Ga-содержащих цеолитов свидетельствуют о присутствии характерных для высококремнеземных цеолитов полос поглощения. Отношение

## УД-К18

интенсивностей полос поглощения  $550/450 \text{ см}^{-1}$  позволяет судить о чистоте синтезированных образцов и степени их кристалличности. Для Ga-содержащих цеолитов, полученных с БКА и бутанолом, это отношение чуть больше 0,6, что свидетельствует о недостаточно высокой степени их кристалличности, в то время как Ga-пентасил, полученный с гексаметилендиамином, имеет 100 %-ую степень кристалличности.

По данным микроскопических исследований морфология и размер кристаллов цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, заметно отличаются. При использовании БКА в качестве структурообразующей добавки образуются хорошо ограненные кристаллы в форме гексагональной призмы с размерами граней  $3 \times 4 \times 5$  мкм. Частицы цеолита, полученного с использованием ГМДА, имеют вид поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов с размерами 3-8 мкм. Кристаллы цеолита, полученного с бутанолом, имеют неоднородный состав, встречаются как мелкие, так и крупные частицы.

Наиболее высокую активность в ароматизации пропана проявляет Ga-содержащий цеолит, полученный с ГМДА. Конверсия пропана на нем при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 91,5 %, а выход ароматических углеводородов – 51,9 %. Повышение температуры до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  не приводит к существенному повышению его ароматизирующей активности. Галлийсодержащий цеолит, синтезированный с БКА, незначительно отличается по общей активности от образца, приготовленного с ГМДА, однако, уступает ему по ароматизирующей активности. Наименьшую ароматизирующую активность проявляет образец, полученный с бутанолом. Выход ароматических углеводородов на нем при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет всего 15,8 % при конверсии пропана 42,3 %, что соответственно почти в 3,3 и 2,1 раза меньше, чем для цеолита, синтезированного с ГМДА. В продуктах, полученных на этом катализаторе, содержится большое количество олефинов  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ .

Таким образом, Ga-содержащие катализаторы, приготовленные на основе цеолитов, синтезированных с использованием различных структурообразующих добавок, отличаются по физико-химическим и каталитическим свойствам в ароматизации пропана. Наибольшей активностью обладает Ga-содержащий цеолит, синтезированный с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина.

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА  
В СТИРОЛ В ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ  
НА МЕТАЛЛОСодЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ**

Алимарданов Х.М., Джалилова А.А., Сулейманова Э.Т.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева, Баку*

ARZU.JALILOVA@GMAIL.COM

В настоящее время производство алкенилароматических углеводородов (стирола,  $\alpha$ -метилстирола, пара-метилстирола и т.д.), применяемых для синтеза широкого круга полимерных материалов специального и общего назначения, осуществляется, главным образом, на основе процессов дегидрирования соответствующих алкил- и диалкилбензолов с участием железосодержащих оксидных систем [1].

Одним из альтернативных способов получения стирола считается бутадиеновый метод, который осуществляется в две стадии димеризация бутадиена в ВЦГ и окислительное дегидрирование последнего в Ст.

В настоящем докладе представлены результаты окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в двухсекционном реакторе, в присутствии  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1-я секция) и Pt-Ga-Gd-La/HNa-ЦВМ (2-я секция).

Опыты проводили на лабораторной установке с проточным реактором в диапазоне температуры 320-450°C при 0,1 МПа.

Для исследования были использованы каталитические системы Pt-Ga-M-O/HNa-ЦВМ (M-щелочные или редкоземельные элементы), приготовленные по методике [2]. Чистоту применяемых соединений РЗЭ и сохранение кристаллической структуры HNaЦВМ (со структурой ZSM-5) после модификации определяли методом рентгенофазного анализа.

Анализ продуктов осуществляли методом ГЖХ: в колонке 2,4 x 6 мм с хромосорбом W, содержащим 10 мас % силиконового эластомера марки SE-30 ( $t_{\text{кол}}-140^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{исп}}-180^\circ\text{C}$ ) и с хроматоном - N-AW-HMDS, содержащим 5 мас % бис-(2-цианоэтил)-сульфида ( $t_{\text{кол}}-80^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{исп}}-170^\circ\text{C}$ ), газ носитель – азот.

Ранее нами было установлено, что в интервале температуры 250-320°C основными продуктами реакции являются сопряженные диены, образующиеся в результате миграции двойных связей [3]. Миграция двойных связей в молекуле субстрата в этом температурном интервале термодинамически более выгодна, что и приводит к резкому увеличению содержания 3-этилиденциклогексена и изомеров этилциклогексадиена-1,3 (52-57%).

С целью нахождения экспериментального подтверждения этих предположений о возможных маршрутах протекания реакции и получения сравнительных результатов, опыты по дегидрированию 4-ВЦГ были осуществлены в двухсекционном реакторе с посекционной подачей кислорода. В первой секции проводили изомеризацию 4-ВЦГ над  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  или



## УД-К19

$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HNa}$ -ЦВМ при температуре 350-375°C; а во второй секции дегидрирование образующего изомеризата над Pt-Ga-Gd-La/HNa-ЦВМ в интервале температуры 400-450°C.

Полученные результаты представлены в таблице из которой видно, что при температуре 350/420-375°C/450°C и мольном соотношении 4-ВЦГ: $\text{CO}_2$ : $\text{O}_2$ =1:4-5:0,05-0,1 выход этилбензола и стирола увеличивается и составляет 69,0-72,0%. Селективность реакции в результате уменьшения степени деструктивного окисления, крекинга и других побочных реакций 4-ВЦГ повышается от 75,0-77,0 до 86,8-87,2%.

Таблица. Результаты исследований по окислительному дегидрированию 4-ВЦГ в двухсекционном реакторе (кат: I сек  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , II сек Pt-Ga-Gd, Nd, La/HNa-ЦВМ – 3 см<sup>2</sup>/3см<sup>2</sup>, V= 1,0 час<sup>-1</sup>, 4-ВЦГ: $\text{O}_2$  в каждой секции 1:0,2)

Т, °С/°С I секция	Выход жидких продуктов в, %	Состав жидких продуктов, мас %						Выход, %		Селективность по ЭБ+Ст, %
		С <sub>6</sub> -С <sub>8</sub> цикланы, циклены	С <sub>8</sub> -циклодиены	4-ВЦГ	БТК	ЭБ	Ст	ЭБ	Ст	
350/400	97,2	2,4	24,4	32,0	2,3	29,1	9,8	28,8	9,9	86,1
375/400	97,0	2,6	26,0	33,2	2,3	28,0	7,9	27,7	8,0	84,1
400/400	96,7	1,8	24,2	28,0	3,7	31,4	10,9	30,9	10,9	84,9
350/420	97,0	2,9	22,5	27,0	3,4	30,3	13,9	29,9	14,0	84,8
375/420	96,2	2,0	24,1	26,5	4,1	30,5	12,8	29,9	12,8	83,5
400/420	93,0	1,5	20,0	21,4	5,4	36,3	15,4	34,4	14,9	80,4
350/450	95,4	1,7	17,0	13,2	5,1	44,0	19,0	42,8	18,8	86,8
375/450	95,3	1,7	13,2	13,2	5,3	44,5	22,1	43,2	21,9	87,2
400/450	95,0	1,5	11,0	11,0	6,3	45,3	23,5	43,8	23,2	86,4

Таким образом, применение двухсекционного реактора способствует повышению выхода целевых продуктов в температурном интервале 350-450°C.

### Список литературы.

1. Процесс получения стирола // Химия и рынок, 2000, 2 с. 20
2. Алимарданов Х.М., Алиева А.А., Абасов С.И. // Нефтехимия. 2010. Т.50. № 2. С. 136-140
3. Алимарданов Х.М., Алиева А.А., Абасов С.И. Аббасов М.Ф., Кулиев А.Д.// Нефтехимия. 2012. Т.52. № 1. С. 116-123

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМАХ НАТРОЛИТА

Сереткин<sup>1,2</sup> Ю.В., Бакакин<sup>3</sup> В.В., Лихачева<sup>1</sup> А.Ю., Дементьев<sup>1</sup> С.Н.

<sup>1</sup>ИГМ СО РАН, <sup>2</sup>НГУ, <sup>3</sup>ИНХ СО РАН

BAKAKIN@NISC.NSC.RU

Узкопористый цеолит натролит  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$  (NAT) характеризуется высокой гибкостью каркаса, что определяет его аномальное поведение под давлением в водосодержащих средах: около 1 ГПа скачком увеличивается (!) его объем. Это связано с внедрением в структуру дополнительных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (эффект сверхгидратации [1]).

Методом порошковой рентгенографии в ячейках с алмазными наковальнями изучены катионзамещенные формы натролита при сжатии в водосодержащей среде (Таблица). Многие из них сохраняют способность к сверхгидратации. Так, К-натролит при нормальных условиях характеризуется инверсией в заселении внекаркасных позиций катионами и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Под давлением в проникающей среде он испытывает структурное превращение с дополнительной гидратацией и перестройкой внекаркасной подсистемы: катионы возвращаются в позиции вблизи центра каналов, тогда как молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  размещаются в кольцах на стыке каркасных цепочек. Стерическая близость  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$  определяет малые изменения метрики элементарной ячейки К-натролита при инверсии в заселении позиций в процессе сверхгидратации.

Li-натролит при нормальных условиях изоструктурен натролиту. Сверхгидратация его под давлением сопровождается рекордным увеличением объема – на 20,8%. Такое расширение структуры связано с беспрецедентным увеличением содержания  $\text{H}_2\text{O}$  – до шести молекул на ф.е. в сравнении с максимум 4-мя молекулами в других сверхгидратированных формах. Катионы  $\text{Li}^+$  теряют контакты с О-атомами каркаса и окружены исключительно «водной рубашкой» в полуоктаэдрической координации. Отрыв катионов от О-атомов каркаса и организация столь необычного водно-катионного ассоциата фиксированы впервые для сверхгидратированных фаз.

Тl-форма натролита, несмотря на большое сходство с К-формой, ведет себя при сжатии в воде совершенно иначе. На начальном этапе она испытывает фазовый переход с образованием сверхструктуры; дальнейшее повышение давления приводит к исчезновению сверхструктуры и возвращению Тl-формы в состояние, близкое к исходному. Очевидно, такое нестандартное поведение обусловлено особенностями электронной структуры катионов  $\text{Tl}^+$ .

Rb- и Cs-замещенные формы натролита при комнатных условиях безводные и характеризуются существенно меньшим объемом в сравнении с гидратированными

## УД-Ф02

формами. Оба соединения при сжатии в воде остаются безводными и демонстрируют регулярное сжатие на всем изученном интервале давления.

Таблица. Состав и кристаллографические параметры NAT-соединений.

Соединение, внешние условия	$\Sigma H_2O$	Кристаллохимическая формула (на базе позиционной $C_2R_2A_2[Al_2Si_3O_{10}]$ [2])	$V_{э.я.}, \text{Å}^3$	Простр. группа, Z
Натролит, н.у.*	2	$Na_2^C (H_2O)_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2247.8	<i>Fdd2</i> , 8 [2]
Натролит, 1 ГПа	3.5	$Na_2^C (H_2O)^R (H_2O)_{0.5}^R (H_2O)_2^A [Al_2Si_3O_{10}]$	2365.4	<i>F1d1</i> , 8 [2]
Натролит, 1.5 ГПа	4	$Na_2^C (H_2O)_2^R (H_2O)_2^A [Al_2Si_3O_{10}]$	2267.0	<i>Fdd2</i> , 8 [3]
Li-натролит, н.у.	2	$Li_2^C (H_2O)_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2137.7	<i>Fdd2</i> , 8 **
Li-натролит, 1.7 ГПа	6	$Li_2^C (H_2O)_2^R (H_2O)_2^A (H_2O)_2^A [Al_2Si_3O_{10}]$	2524.3	<i>F1d1</i> , 8 **
K-натролит, н.у.	2.6	$K_2^R (H_2O)_2^C (H_2O)_{0.6}^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2473.0	<i>Fdd2</i> , 8 **
K-натролит, 2.1 ГПа	4	$K_2^C (H_2O)_2^R (H_2O)_2^A [Al_2Si_3O_{10}]$	2478.5	<i>Fdd2</i> , 8 **
Tl-натролит, н.у.	2–2.5	$Tl_2^R (H_2O)_{1.5-2}^C (H_2O)_{0-1}^A [Al_2Si_3O_{10}]$	2586.8	<i>Fdd2</i> , 8 **
Tl-натролит, 1.34 ГПа	3	$Tl_{1.5}^R Tl_{0.5}^R (H_2O)_2^C (H_2O)^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2549.7	<i>Fdd2</i> , 8 **
Rb-натролит, н.у.	0	$Rb_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2071.0	<i>F112</i> , 8 **
Rb-натролит, 3.13 ГПа	0	$Rb_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	1916.0	<i>F112</i> , 8 **
Cs-натролит, н.у.	0	$Cs_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2243.6	<i>F112</i> , 8 **
Cs-натролит, 3.56 ГПа	0	$Cs_2^R [Al_2Si_3O_{10}]$	2073.0	<i>F112</i> , 8 **

\* нормальные (комнатные) условия; \*\* данное исследование.

Определены кристаллические структуры всех соединений, и сравнительный кристаллохимический анализ в докладе сопровождается их иллюстрацией.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-05-00457).*

### Список литературы

1. Belitsky I.A. et al. *Phys. Chem. Minerals* 18 (1992) 497–505.
2. Seryotkin Yu.V. et al. *Eur. J. Mineral.* 17 (2005) 305–313.
3. Lee Y. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 124 (2002) 5466–5475.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ  
КАРБОНАТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ**

Рыбаков<sup>1</sup> А.А., Брюханов<sup>2,3</sup> И.А., Ларин<sup>1</sup> А.В.

<sup>1</sup>*Химический факультет, Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва,*

<sup>2</sup>*Механико-математический факультет, Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва,*

<sup>3</sup>*Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*  
NASGO@YANDEX.RU

До недавнего времени единственным обнаруженным эффектом влияния карбонатов в цеолитах было разблокирование 8-членных окон (8R), занятых объёмными катионами ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ) [1, 2], которое объясняет большие коэффициенты разделения смесей  $CO_2/N_2$ , оцененные для данных форм из изотерм адсорбции компонентов смеси [3]. Под разблокированием мы подразумеваем способность каких-либо частиц, например, карбонатов, как предложено нами [1, 2], или молекул  $CO_2$ , предложенных в [4, 5], мигрировать в комплексе с катионами и тем самым менять эффективный диаметр 8-членных окон, блокированных катионом сопоставимого размера. Однако, в недавнем исследовании группы Калеро и колл. [6] обнаружен противоположный эффект влияния карбонатов. Он заключается в блокировке существенной части адсорбционного объёма в Na-формах цеолитов, в которых образование карбонатов было подтверждено методами ИК спектроскопии достаточно давно, как напр., в NaX [7], NaA [8-10], and NaCaA [8, 9]. В указанной работе [6] были представлены как изотермы адсорбции  $CO_2$  и  $H_2$  (с заранее приготовленными в порах карбонатами) для NaX, NaA и NaCaA, так и константы Генри для  $CO_2$  на NaA (в интервале 270-328 K) [6]. Авторами показано, что существенные доли объёма пор исключаются для адсорбции водорода вследствие образования карбонатов, точнее, 8, 18 и 6 об. % of в NaX, NaA и NaCaA, соответственно. Даже оценивая по верхней границе кинетический диаметр  $H_2$  как 3.11 Å (если экспериментальный ван-дер-Ваальсов радиус  $H_2$  равен 3.49 Å [11]) вместо 2.89 Å в [12] можно допустить, что для адсорбции молекул большего радиуса будут исключаться не меньшие объёмы пор. Вероятно, такой эффект имеет место при высокой концентрации карбонатов и малой подвижности комплексов катионов с карбонатами.

Эти новые результаты [6] вместе с более ранними экспериментальными данными [3, 12] прямо подтверждают, что карбонаты изменяют доступный объём пор цеолитов и поверхность потенциальной энергии для молекул адсорбата (как минимум, вследствие собственного заряда карбонат-анионов). С большой вероятностью аналогичный эффект возникает в MOF структурах, хотя их более сложный ИК спектр затрудняет отнесение пиков карбонатов. Поэтому исследование условий образования и концентрации карбонатов

приобретают важное значение. Предполагая, что  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  анионы образуются в реакции между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , изменение энергии соответствующих реакций было рассчитано при соотношениях Si/Al в интервале  $2.43 < \text{Si/Al} < 7$  и оценено возможное влияние на адсорбцию газов в цеолите MeRHO (Me = Li, Na, K, Cs). В данной работе рассчитаны как теплоты реакций образования карбоната и гидрокарбоната, так и оценены барьеры их образования в цеолите NaX. Щелочные MeRHO формы были изучены теоретически на уровне DFT/PBE, используя метод проекционных присоединенных волн (PAW) и периодические граничные условия [13]. Равновесные положения катионов Me были оптимизированы в D8R призмах, где они контролируют молекулярный транспорт. В рамках того же подхода оценены барьеры образования карбонатов в цеолите NaX и сделаны выводы об относительной важности теплот и барьеров реакций для предсказания стабильности данных анионов в цеолитах с разным модулем Si/Al. Авторы выражают признательность суперкомпьютерному комплексу «Ломоносов» и «Чебышев» [14] за предоставленное время.

#### Список литературы.

1. A.V. Larin, A. Mace, A.A. Rybakov, *et al.* Micropor. Mesop. Mater. 162 (2012) 98–104.
2. A.V. Larin, Micropor. Mesop. Mater. 200 (2014) 35–45.
3. Q. Liu, A. Mace, Z. Bacsik, *et al.* Chem. Comm. 46 (2010) 4502.
4. D.F. Plant, *et al.* J. Phys. Chem. B 110 (2006) 14372–14378.
5. J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 19246.
6. A. Martin-Calvo, *et al.*, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 25460–25467.
7. P.A. Jacobs, F.H. van Cauwelaert, E.F. Vansant, Faraday Trans. 1 69 (1973) 2130.
8. H. Förster, M. Schuldt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974) 1263.
9. T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, J. Colloid Interface Sci. 77 (1980) 232.
10. Y. Delaval, R. Seloudoux, E.C. de Lara, Faraday Trans. 1 82 (1986) 365.
11. J.M. Farrar, V.T. Lee, J. Chem. Phys. 57 (1972) 5492.
12. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974, pp. 636–637.
13. G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561; G. Kresse, J. Furthmüller, *ibid.* 54 (1996) 11169-11184.
14. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. - 7.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА MOR

Касьянов<sup>1</sup> И.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

I.A.KASYANOV@GMAIL.COM

В настоящее время большое внимание уделяется созданию микро-мезопористых материалов (МММ), имеющих ряд преимуществ как перед цеолитами (снижение диффузионных ограничений, увеличение стабильности работы во времени), так и перед мезопористыми материалами (высокая стабильность в гидротермальных условиях, высокая кислотность). Количество публикаций по данной теме увеличивается в геометрической прогрессии, что подчеркивает важность и эффективность данного класса катализаторов [1].

Среди способов создания МММ одним из наиболее перспективных является метод рекристаллизации в щелочной среде в присутствии органического темплата, который был достаточно хорошо изучен на большом количестве цеолитов за последнее десятилетие. Несмотря на это механизм процесса мало изучен: в литературе отсутствует детальная информация об основных стадиях процесса, а все выводы строятся лишь на нескольких гипотезах. Настоящая работа направлена на исследование механизма рекристаллизации морденита в МММ.

Были синтезированы 3 серии образцов с разным отношением щёлочь/цеолит: 3, 5 и 10 ммоль/г, соответственно. Процедура рекристаллизации включала следующие этапы: 1) обработку исходного морденита водным раствором гидроксида натрия; 2) добавление водного раствора органического темплата бромид цетилтриметиламмония; 3) гидротермальную обработку реакционной смеси в автоклавах при температуре 110 °С в течение 24 часов; 4) повторную гидротермальную обработку после подкисления реакционной смеси.

Промежуточные и конечные продукты синтеза были изучены комплексом физико-химических методов анализа (РФА, элементный анализ, ЯМР-спектроскопия твёрдого тела, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота) как в свежесинтезированной, так и в прокалённой форме.

На основании проведенного комплексного исследования был предложен механизм рекристаллизации цеолитов в МММ, включающий следующие стадии: 1) разрушение Si-O-Si связей цеолита под воздействием щелочи и ионный обмен протонов на катионы натрия, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита; 2) ионный обмен катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов; 3) конденсация

## УД-Ф04

кремнийкислородных фрагментов, образующихся в ходе десилилирования вокруг мицелл; 4) образование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов.

Показано, что степень рекристаллизации цеолита определяется концентрацией щелочи в реакционной смеси и рН гидротермальной обработки и не зависит от порядка смешения реагентов. Путем регулирования степени рекристаллизации можно получить 3 типа МММ: мезопористые цеолиты (RM1); микро-мезопористые наноконкомпозиты (RM2); мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках мезопор (RM3) [2].

Данные термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) указывают на то, что мезопористые цеолиты имеют кислотность, близкую к исходному мордениту, тогда как материалы с цеолитными фрагментами обладают значительно меньшей кислотностью, близкой к мезопористым ситам MCM-41.

Сравнение каталитической активности промежуточных и конечных продуктов рекристаллизации с исходным морденитом (H-MOR) было проведено в тестовых реакциях олигомеризации бутиленов и получения изобутилена из ацетона. Эксперименты проводили в проточных установках с неподвижным слоем катализатора. Было показано, что продукты рекристаллизации проявляют бóльшую каталитическую активность по сравнению с кислотной формой морденита и бóльшую стабильность работы в олигомеризации бутиленов и в конверсии ацетона в изобутилен. Данные по начальным конверсиям и селективностям, усреднённым за время проведения экспериментов, представлены ниже в таблице:

Олигомеризация бутиленов		Синтез изобутилена из ацетона		
Катализатор	Начальная конверсия, %	Катализатор	Начальная конверсия, %	Средняя селективность по изобутилену, %
H-MOR	73	Mg/H-MOR	17	63
H-RM1	92	Mg/H-RM3	47	71

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

### Список литературы.

1. K. Möller, T. Bein // Comprehensive Inorganic Chemistry II, Chapter 7.11. – Elsevier. – 2013. – P. 247-285.
2. I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, I.I. Ivanova, V.I. Zaikovskii // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V.2. – P. 16978-16988

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОМЕНА ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ЦЕОЛИТЕ ZSM-12.

Токтарев А.В., Аюпов А.Б., Серкова А.Н., Арзуманов С.С., Калинин А.В.,  
Смирнова М.Ю., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

АТОК@CATALYSIS.RU

Способы и методы синтеза цеолитов, особенно потенциально обладающих практическим применением, постоянно находятся в поиске. Сравнительно недавно был описан способ синтеза цеолита ZSM-12 в условиях низкой щёлочности реакционного геля [1], который позволил авторам получать цеолит в очень широком диапазоне концентрации алюминия ( $70 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < \infty$ ) в присутствии тетраэтиламмония бромистого в качестве органического темплата, и что находится за пределами возможностей традиционного метода синтеза с данным темплатом [2]. Но основной особенностью описанного способа является то, что время синтеза цеолита, несмотря на в три раза меньшую щёлочность геля, остаётся практически тем же, что и в обычном синтезе и практически не зависит от силикатного модуля геля. Такое поведение кристаллизации цеолита в данном режиме синтеза остаётся непонятным, и авторами статьи [1] не даётся никаких комментариев по этому поводу. К сожалению, следует отметить, что никаких других исследований по синтезу цеолита ZSM-12 в низкощелочном режиме, помимо данных исследователей, в литературе больше не появлялось. Нами был воспроизведен данный способ синтеза и получен ряд цеолитов ZSM-12, отличающихся концентрацией алюминия в каркасе. Был произведён детальный анализ синтезированных цеолитов с той целью, чтобы понять в каких особенностях продуктов синтеза проявляются особенности режима их синтеза и *vice versa*.

Цеолитные образцы со структурой типа ZSM-12 с различным загрузочным мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакционном геле (3500, 200, 140, 120, 100 и 80) были синтезированы по методике [1] с использованием сульфата тетраэтиламмония ( $\text{TEA}_2\text{SO}_4$ ) в качестве органического темплата. Образцы были охарактеризованы различными физико-химическими методами исследования с двух позиций: анализ цеолита как фазы [химический анализ (ICP-OES, CNH-анализ, РФЭС); рентгенофазовый анализ (степень кристалличности, параметры кристаллической решётки); морфологический и текстурный анализ (СЭМ, низкотемпературная адсорбция  $\text{N}_2$ ); ИК-спектроскопия каркасных колебаний], и применение методов, характеристичных для центров, создаваемых атомами алюминия в составе цеолита [ТПД аммиака; ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина;  $^{27}\text{Al}$  ВМУ ЯМР].

Все синтезированные образцы представляли собой индивидуальные кристаллические фазы, имеющих структурные характеристики цеолита ZSM-12 с углом моноклинности более  $108^\circ$ , и не имеющих видимых методом SEM признаков присутствия аморфной фазы.

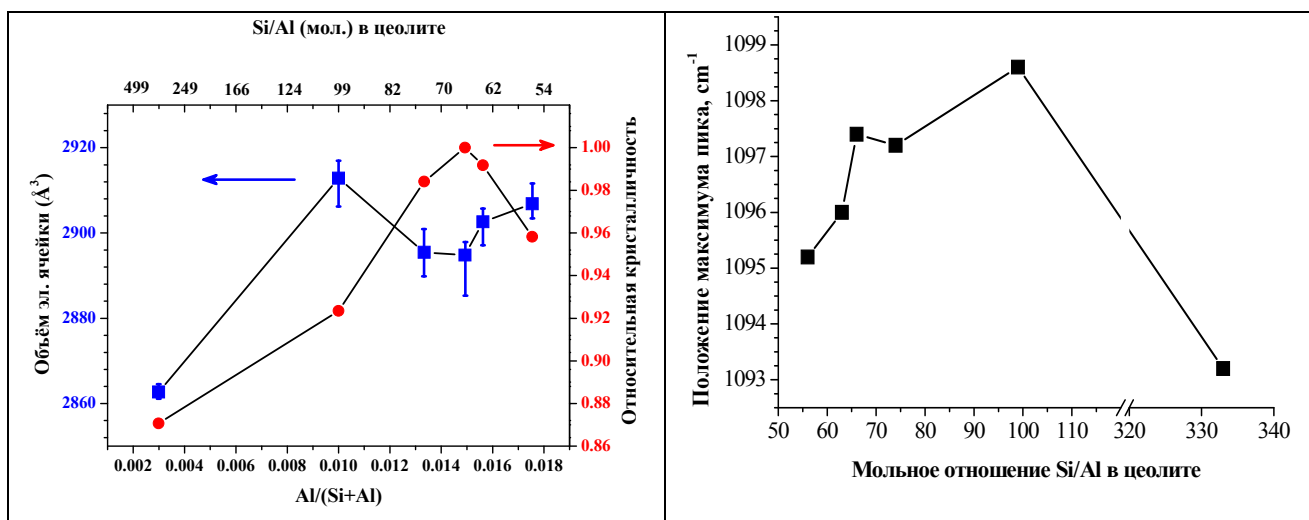


## УД-Ф05

Высокая кристалличность и текстура продуктов синтеза (сферические агрегаты, составленные из первичных частиц размером ~60 нм) подтверждается величинами объёмов микропор (0,11 – 0,12 см<sup>3</sup>/г) и мезопор (0,10 – 0,15 см<sup>3</sup>/г).

Мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конечных цеолитных продуктах меньше загрузочного для малых концентраций алюминия и больше загрузочного для больших концентраций (при SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 200); последнее поведение является необычным в общей практике синтеза высокомолекулярных цеолитов. Данные РФЭС свидетельствуют о равномерном распределении атомов алюминия по объёму цеолитных кристаллов для всех образцов, а данные <sup>27</sup>Al ВМУ ЯМР для H-форм цеолитов свидетельствуют о том, что практически все атомы алюминия находятся в AlO<sub>4/2</sub> состоянии.

Полученные в результате исследований физико-химические и спектральные характеристики цеолитов (около 20) можно разделить на два класса: те, которые имеют монотонную функцию зависимости от концентрации атомов алюминия в цеолитном каркасе (как, например, концентрация хемосорбированного аммиака или пиридина), и те, которые имеют экстремальный тип зависимости от той же концентрации.



Примеры таких зависимостей показаны на выше приведённых графиках.

По совокупности полученных результатов делается вывод, что формирование цеолита ZSM-12 и внедрение атомов алюминия в цеолитный каркас в условиях применённой методики синтеза имеет два режима, малоконцентрационный и высококонцентрационный по алюминию. Первый режим характеризуется высокой дефектностью каркаса цеолита; во втором режиме дефектность снимается происходящим "изоморфным" замещением дефектов атомами алюминия в каркасе.

Список литературы.

1. K. Yoo, R. Kashfi, S. Gopal, P.G. Smirniotis, M. Gangoda, R.N. Bose, Microporous and Mesoporous Materials 60 (2003) 57.
2. A.V. Toktarev, K.G. Ione, Stud. Surf. Sci. Catal., 105 (1997) 333-340.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТА SAPO-18**

Князева<sup>1,2</sup> Е.Е., Каснерик<sup>1</sup> В.И., Коннов<sup>2</sup> С.В., Иванов<sup>2</sup> А.О.,

Добрякова<sup>1</sup> И.В., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

EKNYAZEVA62@MAIL.RU

Микропористый кристаллический силикоалюмофосфат со структурой SAPO-18 является интересным, но малоизученным катализатором конверсии метанола в низшие олефины. По сравнению с известным катализатором SAPO-34, он характеризуется низкой кислотностью и невысокой селективностью образования этилена, но превосходит SAPO-34 по стабильности работы. Различия в свойствах SAPO-18 и SAPO-34, имеющих одинаковую кристаллическую структуру шабазита, в специальной литературе объясняют разницей в зеркальной и параллельной упаковке вторичных структурных единиц (слоев из сдвоенных шестичленных колец), в результате чего кристаллическая решетка SAPO-18 является более открытой. Имеющиеся в литературе данные не позволяют оценить влияние условий приготовления на формирование кристаллического каркаса и кислотных свойств SAPO-18, обуславливающих специфические каталитические свойства этого материала. Определение закономерностей этого влияния явилось целью данной работы.

Синтез силикоалюмофосфатов SAPO-18 проводили из реакционной смеси состава  $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,6\text{SiO}_2 \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH} \cdot 154\text{H}_2\text{O}$ , при нейтральном pH, при трех температурах 150, 170 и 190°C, в течение 0,5-168 ч. По окончании кристаллизации твердую фазу отделяли центрифугированием, отмывали, сушили и прокаливали для удаления темплата. Продукты кристаллизации характеризовали методами РФА, ТГ-ДТА, ИКС, ТПД аммиака, СЭМ, а также ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si и <sup>31</sup>P. Каталитическую активность образцов в реакции превращения метанола в олефины изучали в проточной каталитической установке при 400°C и WHSV=2 г/(г\*ч).

Методом РФА установлено, что, независимо от температуры и длительности синтеза, выбранный состав реакционной смеси обеспечивает высокую селективность формирования фазы SAPO-18 без образования промежуточных и побочных кристаллических фаз. Изотермы низкотемпературной адсорбции для твердых фаз, выделенных на разных этапах кристаллизации, показывают (рис.1), что формирование микропористой кристаллической структуры SAPO-18 протекает через образование

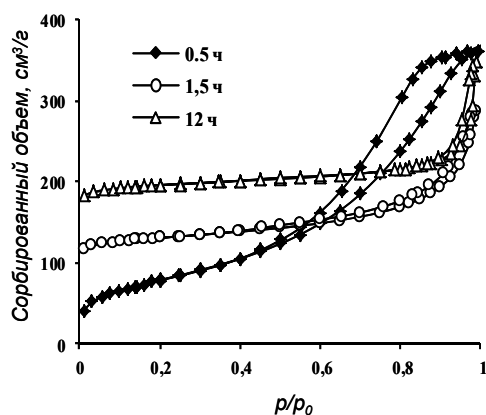


Рис.1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов SAPO-18, синтезированных при 190°C в течение различного времени

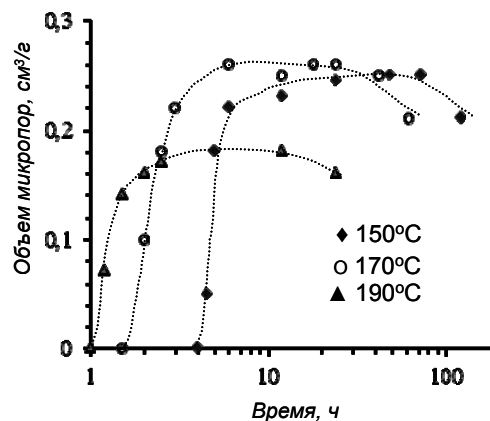


Рис.2. Кривые кристаллизации SAPO-18 при разной температуре

промежуточных мезопористых и микро-мезопористых фаз. Согласно кинетическим кривым, представленным на рис.2, скорость кристаллизации SAPO-18 растет в ряду  $150^{\circ}\text{C} < 170^{\circ}\text{C} < 190^{\circ}\text{C}$ , но при температуре  $190^{\circ}\text{C}$  формируется материал, объем микропор которого меньше, чем у материалов, полученных при более низких температурах. По данным СЭМ, SAPO-18 кристаллизуется в виде эллиптических тарельчатых кристаллов, увеличение температуры кристаллизации приводит к росту длины кристаллов от 1 мкм до 1,4 мкм и утолщению кристалла от 0,18 до 0,3 мкм. По данным ТПД  $\text{NH}_3$ , кислотность образцов, полученных при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 12-168 ч, обусловлена наличием только слабых кислотных центров. В образцах, выделенных на начальных этапах синтеза при 170 и  $190^{\circ}\text{C}$ , также присутствуют только слабые центры, увеличение длительности кристаллизации приводит к образованию кислотных центров средней силы, что регистрируется на спектрах ТПД  $\text{NH}_3$  по появлению пика термодесорбции с максимумом около  $380^{\circ}\text{C}$ . Установленные закономерности позволили определить возможные способы направленного регулирования каталитических свойств SAPO-18 в конверсии метанола в низшие олефины, обеспечивающих сохранение конверсии метанола на уровне 100 % в течение 5,5 ч каталитического эксперимента с достижением селективности образования олефинов  $\text{C}_2\text{-C}_4$  93% мольн., в т.ч. этилена 51 % мольн. Полученные результаты объяснены с учетом влияния температуры и длительности синтеза на формирование активных центров SAPO-18.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094)*

**ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ MFI**Дедов А.Г., Локтев А.С., Голиков С.Д., Караваев А.А., Исаева Е.А., Левченко Д.А.*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва*

GENCHEM@GUBKIN.RU

Синтез микро- и мезопористых неорганических материалов с использованием микроволнового воздействия привлекает возрастающее внимание исследователей [1]. В первом сообщении об использовании микроволнового воздействия для синтеза цеолита MFI (ZSM-5) [2] указывалось на возможность синтеза этого цеолита в течение 30 мин при 140 °С в тefлоновом автоклаве, помещенном в бытовую микроволновую печь с частотой излучения 2,45 ГГц. Нами разработана методика синтеза цеолитов MFI с кремнеземным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 87 и 40 гидротермально-микроволновым способом с использованием микроволновой установки SpeedWave-4 фирмы Berghof. Для синтеза использовали реактивы: тетраэтилортосиликат 98,0%, Fluka, CAS 78-10-4; алюминат натрия ч, Лаверна, ТУ 6-09-102-75; тетра-н-пропиламмоний гидроксид, 1 М водный раствор, Alfa Aesar GmbH, CAS 4499-86-9; натрий хлористый, хч, ОАО "Михайловский Завод Химреактивов", ГОСТ 54233-77. Реагенты, взятые в необходимых мольных соотношениях, перемешивали с дистиллированной водой и полученную смесь подвергали микроволновой обработке при мощности микроволнового излучения 60 Вт в тefлоновых автоклавах объемом 100 мл с датчиками температуры и давления. Проводилась двукратная обработка смеси на протяжении 120 мин. Без учета времени достижения заданной температуры 190 °С (30 мин), время синтеза составило 3 ч. В сходных условиях стандартным гидротермальным методом был синтезирован цеолит с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=87$ . Синтез вели в стальном автоклаве с тefлоновым вкладышем, который нагревали в муфельной печи. Кристаллическая структура полученных материалов определялась на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом, Cu –  $K_\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ . Дифрактограммы синтезированных цеолитов (рис. 1) сравнивали с дифрактограммой эталонного образца Tetrapropylammonium ZSM-5 (MFI),  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=160$  с сайта International zeolite association. Фазовый состав всех синтезированных цеолитов соответствует структурному типу MFI, на что указывает наличие интенсивных пиков при  $2\theta$  7-10 и 22-25°. Степень кристалличности синтезированных цеолитов рассчитана как сумма интенсивностей пиков в области  $2\theta = 22-25^\circ$ , отнесенная к сумме интенсивностей этих пиков для эталонного образца и умноженная на 100% [3].

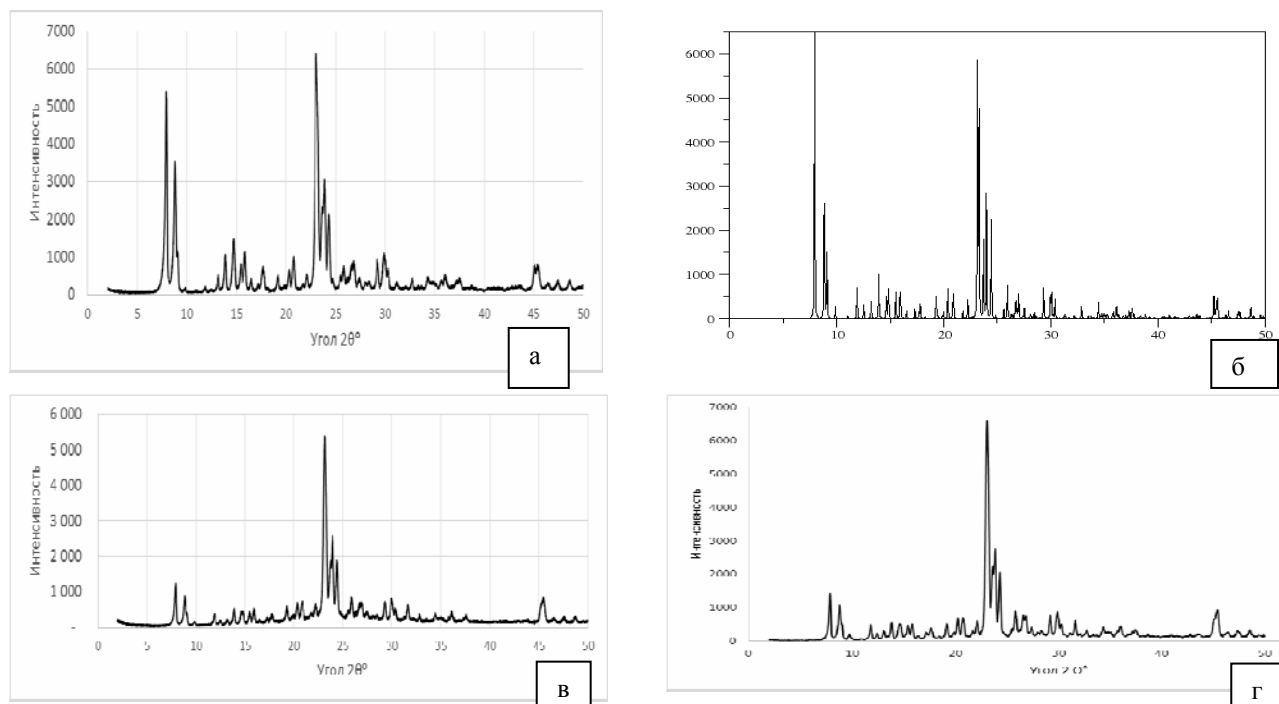


Рис.1 Дифрактограммы цеолитов: а-полученного гидротермально-микроволновым методом,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=87$ ; б- эталонного; в- полученного гидротермальным методом,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=87$ ; г- полученного гидротермально-микроволновым методом,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ .

Степень кристалличности цеолитов, полученных гидротермально-микроволновым методом, составила 100%, а цеолита, синтезированного гидротермальным методом – 85%.

Таким образом, использование микроволновой обработки позволяет получать цеолиты MFI с различным кремнеземным модулем, имеющие 100% кристалличность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 14-03-31816).*

#### Список литературы.

1. M. Bandyopadhyay, H. Gies. // C.R. Chimie. 2005. V. 8. P. 621–626.
2. A. Arafat, J.C. Jansen, A.R. Ebaid, H. van Bekkum. // Zeolites. 1993. V. 13. P. 163-165.
3. Y. Cheng, R.H. Liao, J.S. Li, X.Y. Sun, L.J. Wang. // Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 206. P. 445-452.

**БЕСТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Аглиуллин<sup>1</sup> М.Р., Григорьева<sup>1</sup> Н.Г., Кутепов<sup>1</sup> Б.И. Дмитриева<sup>2</sup> А.А., Рахимов<sup>2</sup> М.Н.

<sup>1</sup> *ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*

<sup>2</sup> *Уфимский Государственный Нефтяной Технический университет*

MARATRADIKOVICH@MAIL.RU

В настоящее время в гетерогенно-каталитических превращениях кислотного-основного типа различных органических веществ широко используют цеолитсодержащие катализаторы [1]. В тоже время микропористая структура цеолитов (размер пор менее 10А) ограничивает эффективное использование данных каталитических систем в превращениях более крупных молекул. Ожидалось, что эффективным решением этой проблемы будут мезопористые мезоструктурированные алюмосиликаты.

Однако, несмотря на то, что с момента первой публикации о синтезе таких материалов [2] прошло уже более 20 лет, в литературе, практически, отсутствуют сведения об их применении в качестве промышленных катализаторов. На наш взгляд, сложившаяся ситуация объясняется тем, что синтез каталитически активных мезопористых материалов сложен и многостадийен. При этом используют дорогие темплаты.

Более доступным способом приготовления каталитически активных мезопористых алюмосиликатов, может оказаться золь-гель синтез с использованием алкоксидов кремния и алюминия [3].

Целью данной работы являлась разработка бестемплатного способа золь-гель синтеза каталитически активных мезопористых алюмосиликатов с использованием доступных источников кремния и алюминия.

Мезопористые алюмосиликаты были получены золь-гель синтезом с использованием доступных смесей олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты (ЭТС-40) и спиртового раствора нитрата алюминия.

Полученные алюмосиликаты охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, ЯМР спектроскопии в твердом теле на ядрах <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si, низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, термопрограммированной десорбции аммиака, ИК спектроскопией с адсорбцией молекулы зонда СО.

Каталитические свойства полученных мезопористых алюмосиликатов исследовали в реакции олигомеризации октена-1. Реакцию осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах при следующих условиях: содержание катализатора в расчете на олефин 10-30%мас, T=150-200 °С, τ = 3-5ч. Качественный и количественный анализ продуктов реакции проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографией и ЯМР спектроскопией на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

## УД-М03

Установлено, что изменением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  и pH на стадии гидролиза, и дополнительная обработка на второй стадии сформировавшегося геля водным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  позволяет синтезировать мезопористые алюмосиликаты с довольно узким распределением пор по размеру (от 3 до 5 нм) рис.1 и высокой долей алюминия внедренного в силикатный каркас рис.2 для алюмосиликата с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ .

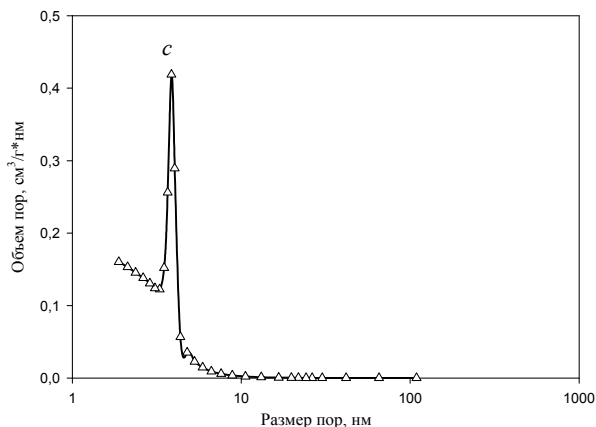


Рис.1. Распределение пор по размеру

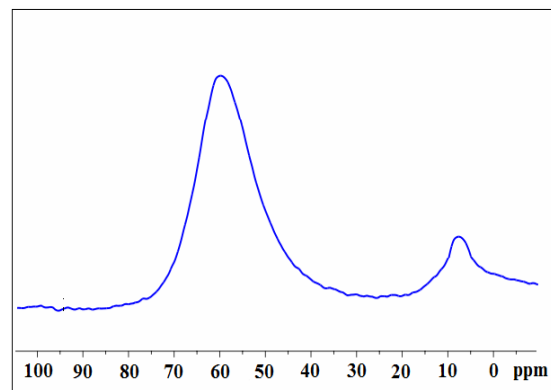


Рис.2. спектр ЯМР  $^{27}\text{Al}$

Обнаружено, что конверсия октена в изученных условиях достигает 90%, селективность образования димеров – 40÷55%, тримеров – 25÷35%, тетрамеров – 5÷15%. Продуктами олигомеризации октена-1 в присутствии мезопористых железосиликатных катализаторов являются олигомеры со степенью олигомеризации  $n=2-4$ . Образование высокомолекулярных продуктов не обнаружено.

### Список литературы.

1. D. Trong On, D. D. Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 299.
2. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.
3. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, 1990.

## ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В СТРУКТУРУ ПОЛИМОРФА С ЦЕОЛИТА БЕТА

Сушкевич<sup>1</sup> В.Л., Коц<sup>1</sup> П.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

<sup>2</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

PAVELKOTS@GMAIL.COM

За последнее десятилетие использование в синтезе цеолитов германия в качестве каркасообразователя привело к открытию большого числа новых широкопористых структур. Уникальные свойства германия как структурообразователя связаны со стабилизацией двойных четырехчленных колец (D4R), т.к. углы Ge-O-Ge меньше, чем Si-O-Si [1]. Наличие в структуре цеолита D4R приводит, как правило, к образованию менее плотных, широкопористых материалов. Применение германосиликатов лимитировано рядом факторов: 1) высокая стоимость германия, 2) низкая стабильность структуры большинства германосиликатов при удалении органического катиона, 3) низкая стабильность германосиликатов при гидротермальной обработке. В ряде работ показано, что атомы германия могут быть замещены на атомы с похожим катионным радиусом, например  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  и др. Цеолиты со структурой Бета, в котором атомы кремния изоморфно замещены на атомы Zr, представляют большой интерес как потенциальные катализаторы синтеза бутадиена из этанола, восстановления карбонильных соединений по Меервейну-Пандорфу-Верлею и др. Высокая активность цеолита Zr-Beta обусловлена льюисовской кислотностью изолированных тетраэдров  $[ZrO_4]$  в структуре. В этой связи, представляется перспективным экстракция из решетки германосиликатов катионов германия с одновременным внедрением катионов циркония в освободившееся место (Схема 1) [2].

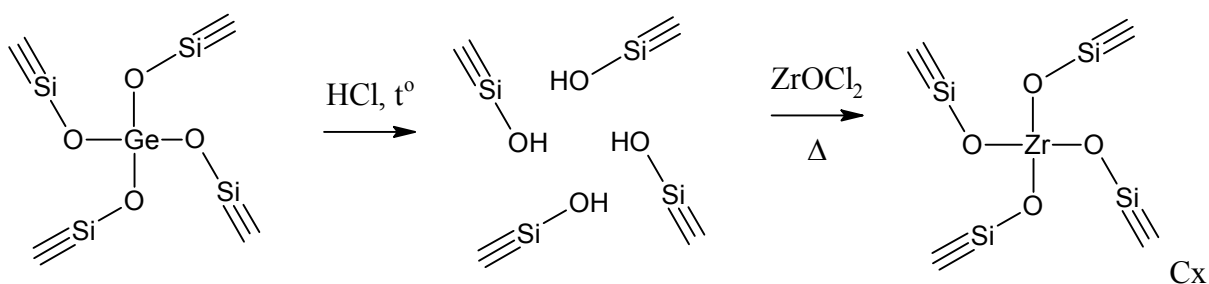


Схема 1. Внедрение циркония в структуру германосиликата.

Реализация данной схемы позволит получить катализаторы с высоким содержанием активного компонента, недостижимым при традиционном синтезе. Кроме того, удаление германия может привести к повышению термостабильности цеолита. Поэтому, целью настоящей работы являлся поиск эффективного метода пост-синтетического внедрения циркония в структуру германосиликата на примере полиморфа С цеолита Бета (BEC).

Синтез полиморфа С проводили по методике Тошевой и соавт. [3] в присутствии органического структурообразователя катиона тетраэтиламмония (ТЭА<sup>+</sup>). Для



## УД-М04

модифицирования полученного образца Zr использовали 2 подхода: одностадийное замещение (обработка раствором  $ZrOCl_2$  в воде и ДМСО), двухстадийное замещение с промежуточной стабилизацией структуры ВЕС солвотермальной обработкой тетраэтилортосиликатом (ТЭОС). Обработку исходного образца проводили в водном и ДМСО растворе  $ZrOCl_2$  и 0,01 М HCl. Одностадийное замещение приводило к практически полной потере кристалличности, что показано методом РФА. Напротив, предварительная стабилизация германосиликата привела к сохранению кристалличности и частичному замещению германия на кремний. Внедрение циркония в стабилизированные образцы приводит к высококристалличному цирконийсодержащему материалу. Метод ИКС адсорбированного при низкой температуре монооксида углерода показал высокую концентрацию льюисовских кислотных центров. Полученные образцы показали высокую активность в реакции синтеза бутадиена из этанола.

В итоге разработан эффективный метод синтеза нового катализатора с выраженными льюисовскими кислотными свойствами.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094)*

### Список литературы.

1. A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius and S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2277.
2. F. Gao, M. Jaber, K. Bozhilov, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16580–16586.
3. L. Tosheva, N. Mahé, V. Valtchev. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 170, 2007, 616–621.

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР (MOF)**

Исаева В.И., Кустов Л.М.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва*

SHARF@IOC.AC.RU

Пористые твердые вещества представляют собой важный класс функциональных материалов, которые лежат в основе различных технологических областей, таких как катализ, адсорбция и разделение газов, фотоника, биоинженерия, создание сенсорных устройств и т.д. Неорганические пористые материалы (силикаты, оксиды металлов) обычно имеют регулярное строение, однако не отличаются структурным разнообразием и механической прочностью, в то время как органические (активированные угли, полимеры) являются аморфными или частично упорядоченными. Высокоупорядоченные органо-неорганические гибридные материалы - пористые координационные полимеры (PCP) или металлоорганические каркасные структуры (MOF) - не только сочетают положительные характеристики органических и неорганических компонентов, но и как правило, проявляют собственные уникальные свойства [1, 2]. Эти высокопористые материалы построены из ионов металлов и полидентатными органическими линкерами, соединенных прочными ковалентными связями. Кристаллическая структура MOF представляет собой трехмерный решетчатый каркас подобно цеолитам, (силико)алюмофосфатам и другим цеолитоподобным силикатам. Наряду с цеолитами, однородное распределение пор по размерам и форме характерно для MOF, как высокоупорядоченных материалов, поскольку поры/каналы являются составной частью строительных блоков (т.е. повторяющихся структурных единиц) [3]. Однородная пористость является важным преимуществом MOF, позволяя регулировать массоперенос во внутрикристаллическом пространстве.

Уникальной характеристикой MOF является возможность «тюнинга» структуры их каркаса, микроокружения и поверхности пор путем рационального подбора неорганических и органических строительных блоков и способа, которым они связаны. В настоящее время известны микропористые и мезопористые представители этого класса гибридных материалов. Большой объем пор микропористых MOF способствуют их применению в областях, для которых имеют значение молекулярно-ситовые эффекты, однако узкие поры не позволяют вмещать крупные молекулы/частицы, а также затрудняют диффузионный массоперенос. Напротив, мезопористые MOF могут использоваться в процессах, в которые вовлечены большие молекулы [4]. В отличие от «традиционных» мезопористых материалов (силикатов, углей), мезоMOF отличаются высокой степенью кристалличности и гибкостью каркаса. Инкапсулирование функциональных молекул или наночастиц металлов в поры/полости металлоорганических каркасных структур представляет собой перспективный путь создания

## УД-М05

новых функциональных гибридных материалов на основе мезоMOF [5]. Реализацию этого подхода обеспечивают уникальные характеристики мезопористых MOF: (1) наличие пор/полостей большого размера; (2) высокая регулируемая адсорбционная емкость; (3) возможность формирования активных центров различной силы; (4) значительная ионообменная емкость; (5) специфические электронные свойства; (6) возможность варьирования размера пор и функциональности пор [6].

В докладе будут рассмотрены основные подходы к созданию новых гибридных материалов на основе мезопористых MOF, включая модифицирование их внутрикристаллического пространства путем инкапсулирования функциональных «гостевых» молекул и наночастиц, исследуемые в нашей лаборатории на протяжении последних лет.

### Список литературы.

1. J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1213–1214.
2. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191–214.
3. B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, *Chin. J. Catal.* 2012, 33 3-10.
4. W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1677–1695.
5. M. Müller, A. Devaux, C.-H. Yang, L. De Cola, R. A. Fischer, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, 9, 846–853.
6. J. Juan-Alcaniz, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 10102–10118.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

Шавалеев<sup>1</sup> Д.А., Травкина<sup>2</sup> О.С., Павлова<sup>2</sup> И.Н., Кутепов<sup>2</sup> Б.И.,

Басимова<sup>3</sup> Р.А., Павлов<sup>3</sup> М.Л., Бодрый<sup>4</sup> А.Б.

<sup>1</sup> - ОАО «Салаватнефтехимпроект»

<sup>2</sup> - ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа,

<sup>3</sup> - ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»

<sup>4</sup> - ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»

KUTEROFF@INBOX.RU

В ОАО «Газпром нефтехим Салават» реализована технология производства этилбензола алкилированием бензола этиленом на цеолитсодержащем катализаторе. Из-за отсутствия отечественных промышленных катализаторов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» применяют импортный катализатор, поэтому данная работа была направлена на создание отечественного катализатора для указанного выше процесса.

Смешением производимых в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» цеолита ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ) и псевдобемита с последующей формовкой методом экструзии, сушки и прокали при  $640-650^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в течение 4-6 часов приготовлены гранулированные каталитические системы, содержащие 70 и 50% мас. кристаллического алюмосиликата. Методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, адсорбционных измерений, ртутной порометрии изучены физико-химические свойства синтезированных образцов.

Обнаружено, что в гранулированных образцах значения равновесной адсорбционной емкости по воде в 2 с лишним раза меньше, чем значения равновесных адсорбционных емкостей по бензолу и гептану. Наблюдаемые различия объясняются наличием в гранулах мезопор, в которых пары указанных углеводородов переходят в жидкое состояние из-за капиллярной конденсации, а пары воды нет.

Установлено, что с ростом содержания связующего материала наблюдается незначительное увеличение количества мезопор размером от 4 до 6 нм, а также наблюдается уменьшение удельной поверхности с 273 до 242  $\text{м}^2/\text{г}$  и увеличение суммарного объема микро- и мезопор с 0,377 до 0,442  $\text{см}^3/\text{г}$ . Такие изменения пористой структуры вызваны увеличением содержания в гранулах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , для которого, как известно, характерна микро-мезопористая структура с преобладанием мезопор.

Показано, что при уменьшении содержания цеолита ZSM-5 в H-форме с 70 до 50% в пентасилсодержащем катализаторе снижается суммарная концентрация и концентрация

## УД-М06

«сильных» кислотных центров синтезированных катализаторов. При этом в гранулах увеличивается объем транспортных (мезо- и макропоры) пор.

Полученные гранулированные пентасилсодержащие образцы катализаторов были испытаны в реакции алкилирования бензола этиленом при следующих условиях: P=25 атм, T=380°C, V(по бензолу)=15 ч<sup>-1</sup>, мол. соотн. Бензол/Этилен : 7/1. Установлено, что с увеличением содержания цеолита в образце селективность превращения бензола в этилбензол повышается и достигает 84%, выход этилбензола от теоретически возможного увеличивается с 64 до 79%.

### Список литературы.

1. Degnan T.F. Jr., Smith C.M., Venkat Ch.R. // Appl. Catal. A: General. 2001. Vol. 221.p.283
2. Далин М.А., Макросов П.И., Шендерова Р.И., Прокофьев Т.В. Алкилирование бензола олефинами. М.: Хим.литература, 1957.
3. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1985.

## ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ CU-СОДЕРЖАЩИХ ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ДЕНО<sub>x</sub> И ОКИСЛЕНИИ САЖИ

Яшник<sup>1</sup> С.А., Исмагилов<sup>1,2</sup> З.Р.

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт углекислотной и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

YASHNIK@CATALYSIS.RU

Огромный интерес исследователей к Cu-замещенным цеолитам ZSM-5 обусловлен их уникальными каталитическими свойствами [1] в процессах разложения оксидов азота, их селективного восстановления углеводородами и аммиаком. В последнее время наблюдается тенденция к расширению круга окислительно-восстановительных реакций, в которых ярко проявляются каталитические свойства Cu-ZSM-5. Для большинства реакций установлена нелинейная зависимость активности Cu-ZSM-5 от содержания меди [2,3], но даже при одинаковом содержании меди каталитическая активность Cu-ZSM-5 может сильно различаться. К сожалению, имеющаяся в литературе информация о химических аспектах синтеза Cu-ZSM-5 не носит систематического характера и не позволяет целенаправленно выбрать оптимальные условия синтеза катализаторов с высокой активностью в конкретных реакциях.

В данном сообщении будут рассмотрены корреляции между параметрами синтеза Cu-ZSM-5 методом ионного обмена с водными и аммиачными растворами ацетата и хлорида меди, содержанием меди в катализаторе, структурой каталитически активных центров и их реакционной способностью.

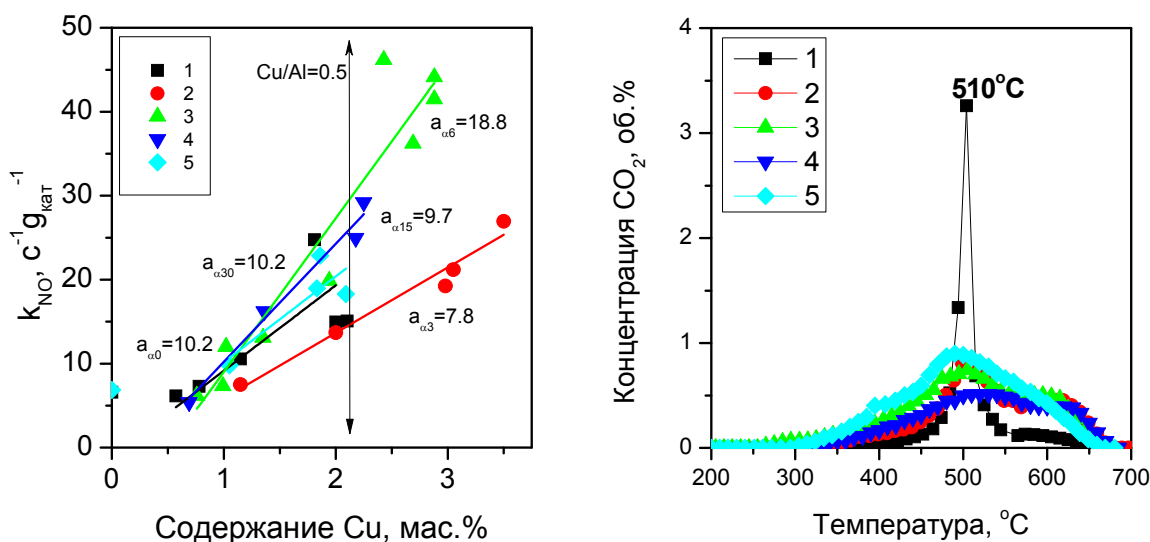
Сорбция ионов меди H-, Na- и NH<sub>4</sub>-формой ZSM-5 (Si/Al=17, 30, 45) в ходе ионного обмена с водными и аммиачными растворами солей меди хорошо описывается в рамках мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [4]. В идеальных условиях ионного обмена, увеличение концентрации соли меди в растворе приводит к росту ее содержания в цеолите и к формированию помимо изолированных ионов Cu(II) структур ионов Cu(II) с внекаркасным кислородом в каналах цеолита. Количество изолированных ионов Cu<sup>2+</sup>, сорбируемых цеолитом, ограничено числом обменных центров цеолита, динамическим равновесием, присутствием конкурирующих ионов (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) в растворе и стехиометрией обмена (Cu/2Al). Добавление аммиака к водным растворам солей меди оказывает нелинейное влияние на содержание меди в Cu-ZSM-5 и не всегда имеет положительное влияние на его активность в СКВ NO пропаном (рис.1) и окислении сажи (рис.2).

Структуры ионов Cu(II) с внекаркасным кислородом, формирующиеся при умеренных концентрациях аммиака (при NH<sub>4</sub>OH/Cu=6-15) в водно-аммиачных растворах солей меди, имеют большую активность в СВК NO-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, чем изолированные ионы Cu<sup>2+</sup> и наночастицы

## УД-М07

CuO на поверхности кристаллитов цеолита. Структуры ионов Cu(II) с внекаркасным кислородом в каналах цеолита и плоско-квадратные кластеры  $(Cu_2O_2)_x$  на поверхности кристаллитов цеолита способствуют снижению температуры начала окисления сажи, промотируемому добавками NO, и окислению образующего CO.

Генезис различных электронных состояний ионов Cu(II) в ходе термической обработки Cu-ZSM-5 в кислород-содержащих средах будет проанализирован с использованием ЭСДО, ЭПР, ИК спектроскопии, ТПВ водородом и ТПВ монооксидом водорода.



**Рис.1.** Влияние соотношения  $NH_4OH/Cu$ , использованного для синтеза Cu-ZSM-5, на содержание Cu и константу скорости превращения NO в СКВ-NO- $C_3H_8$  в присутствии Cu-ZSM-5. Условия реакции: 320 ppm NO, 1800 ppm  $C_3H_8$ , 3.5 об.%  $O_2$ ; 275 °C и 42000 ч<sup>-1</sup>. Соотношения  $NH_4OH/Cu$  равно 0 (Кр.1), 3 (Кр.2), 6 (Кр.3), 15 (Кр.4) и 30 (Кр.5).

**Рис.2.** Влияние соотношения  $NH_4OH/Cu$ , использованного для синтеза Cu-ZSM-5, на каталитические характеристики в процессе окисления автомобильной сажи в ТВО. Содержание сажи 10 мас.%. Скорость нагрева 10°/мин. 1 – кварц, 2 – H-ZSM-5, 3, 4 и 5 - Cu-ZSM-5, полученный ионным обменом с водно-аммиачными растворами ацетата меди с соотношением  $NH_4OH/Cu$  равным 0, 6 и 30, соответственно.

### Список литературы.

1. Iwamoto M., Furukawa H., Kagawa S. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1986. V. 28. P. 943.
2. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. // Catal. Today. 2005. V.110. P.310.
3. Taran O.P., Yashnik S.A., Ayusheev A.B., et. al. // Appl. Catal. B. 2013. V. 140. P. 506.
4. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. // Appl. Catal. B. 2015. P. 241.

## МНОГОСТАДИЙНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ СИНТЕЗ: НОВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-АЛКАНОВ

Пономарев А.Б., Косолапова А.П., Вахмистров В.Е., Шостаковский М.В.

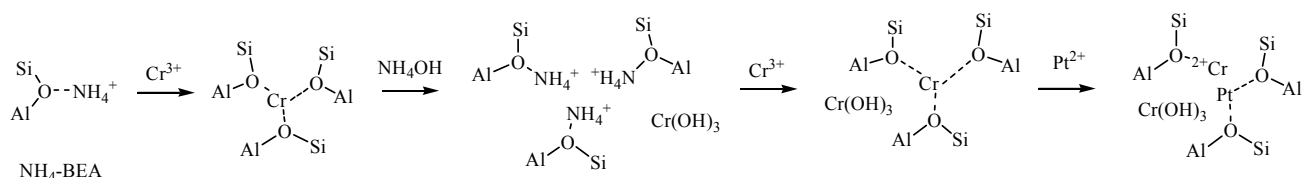
*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва*

ABPONOMG@GMAIL.COM

Для изготовления активных и селективных гетерогенных катализаторов очень важно контролировать размер активных частиц и их состав. При использовании в качестве матрицы цеолитов эта задача затруднена еще и малым размером пор. Ранее мы разработали новый метод модифицирования цеолитов – многостадийный кластерный синтез (МКС), позволяющий преодолеть ограничения традиционных методов (пропитка, ионный обмен и др.) [1,2].

Методом МКС была изготовлена серия катализаторов, содержащих кроме активных Pt и/или Pd дополнительные металлы (Cu, Zn, Ni, Co, Cr, La). В качестве цеолитных носителей использовали цеолиты структур MFI, BEA, MOR, FAU с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 5-90. Изучено влияние концентрации растворов, температуры, времени обработок, выбора осаждающего реагента, количества стадий МКС, последовательности введения металлов на состав катализаторов.

Полученные катализаторы испытывали в реакции гидроизомеризации n-алканов  $\text{C}_5\text{-C}_8$  в различных условиях (температура, давление, скорость подачи сырья, мольное отношение водород-сырье). Лучшие результаты с точки зрения активности, селективности и выхода максимально разветвленных изомеров показала система BEA-Pt-Cr.



Изготовленный по этой схеме катализатор проявляет высокую активность, лучшую, чем не содержащий дополнительного металла катализатор, селективность по сумме изомеров и в 2 раза большую селективность по полиалкилированным изомерам.



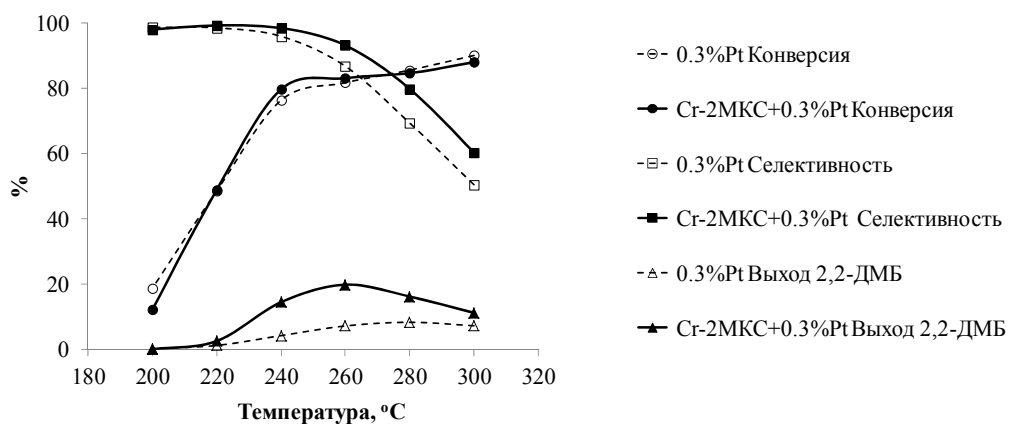


Рис.1. Гидроизомеризация н-гексана,  $WHSV=1,4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $H_2:n\text{-гексан}=3,5 \text{ мол.}$ ,  $0,1 \text{ МПа}$ . ДМБ - диметилбутан

#### Список литературы.

1. А.Б.Пономарев и др. Неорганические материалы, 2010, 46(8), 1-8.
2. В.Е.Вахмистров и др. Неорганические материалы, 2010, 46(9), 1-5.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Mo}_2\text{C}$ , ДИСПЕРГИРОВАННОГО НА ЦЕОЛИТАХ СЕМЕЙСТВА ZSM-5

Уржунцев Г.А., Токтарев А.В., Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

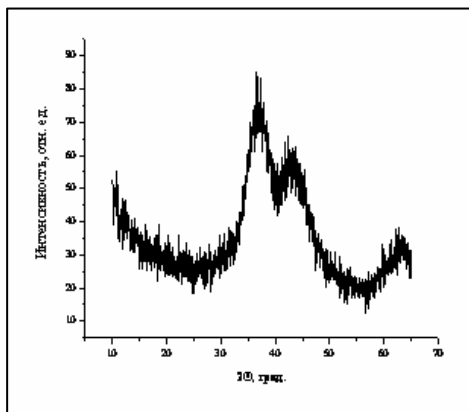
URG@NGS.RU

Карбиды переходных металлов VI группы широко используются в промышленности из-за их структурной стабильности, высокой температуры плавления, коррозионной стойкости и многих других уникальных свойств.

В 1978 г было обнаружено, что каталитическое поведение карбидов Mo и W в процессах превращения органических соединений в присутствии водорода близко к особенностям каталитического действия металлов платиновой группы [1-3]. Катализаторы на основе массивных и диспергированных на различных носителях карбидов Mo и W исследовались в целом ряде процессов, среди которых гидрирование ароматических углеводородов, гидродециклизация циклопарафинов, изомеризация парафинов, процессы гидроочистки, гидрирования  $\text{CO}_2$  и т.д. Показано, что карбиды Mo и W могут служить эффективной заменой катализаторов на основе металлов платиновой группы в целом ряде процессов гидропревращений органических соединений и, в частности углеводородного сырья.

Использование карбидов в качестве катализаторов или их компонентов ограничено из-за того, что, методы, применяющиеся для приготовления карбидсодержащих катализаторов, носят черты однообразного подхода к формированию активной фазы карбидов и заключаются в основном, в использовании различных модификаций высокотемпературного синтеза карбидов путем карбонизации  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$  смесями углеводородов и водорода. Этот способ синтеза имеет внутренние ограничения, связанные равновесными и кинетическими ограничениями, накладываемыми на глубину процесса карбонизации, кроме того высокотемпературная карбонизация осложняется побочными процессами, связанными с коксообразованием, изменением фазового состава носителя, агломерацией частиц синтезируемых карбидов. Нами предложен способ получения карбида молибдена, в котором предшественник карбида молибдена формируется на стадии приготовления раствора и позволяет контролировать свойства конечного продукта уже на стадии сушки катализатора.

Синтез карбида молибдена осуществляется путем терморазложения комплексов парамolibдата аммония и лимонной кислоты, взятых в мольных соотношениях от 0.5 до 1.2 в атмосфере водорода при температурах 500-600°C. Полученный кубический карбид молибдена представляет собой наноразмерный материал с поверхностью БЭТ 191  $\text{m}^2/\text{г}$  и общим объемом пор 0.34  $\text{cm}^3/\text{г}$ .



Синтез  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  проводился путем пропитки порошка цеолита цеолита комплексами парамolibдата аммония и лимонной кислоты, взятых в мольных соотношениях 0.5-1.2. Полученные образцы подвергались сушке на воздухе при температуре 120°C. Нанесенный карбид молибдена формировался в потоке водорода при программированном повышении температуры со скоростью 5°C/мин до 500-600°C с последующей выдержкой в течение 2-х часов. В результате были получены образцы  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  с содержанием  $\text{Mo}_2\text{C}$  до 22 %мас, поверхность БЭТ образца с содержанием карбида молибдена 22 %мас составляла 342  $\text{m}^2/\text{г}$ , суммарный объем микропор 0.081  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Методом ЭПР установлено отсутствие образования

## УД-М09

коксовых отложений на поверхности  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  в процессе синтеза катализаторов. Методом РФА установлено образование нанокристаллического кубического карбида молибдена, диспергированного на поверхности цеолита ZSM-5 (рисунок).

Каталитические свойства полученных образцов  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$  исследовались в реакциях гидрирования бензола и толуола. Показано, что процесс гидрирования бензола и толуола сопровождается изомеризацией полученных по маршруту гидрирования циклогексана и метилциклогексана в метилциклопентан и диметилциклопентаны соответственно. Процесс изомеризации, очевидно, осуществляется на кислотных центрах цеолита ZSM-5.

*Научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор научных исследований RFMEFI61314X0001.*

Список литературы:

1. E. Furimsky, Appl. Catal., A 240 (2003) 1-28.
2. J.S. Lee, M.H. Yeom, D.S. Lee, J. Mol. Catal. 62 (1990) L45–L51.
3. S.T. Oyama, Catal. Today 15 (1992) 179–200.

**НОВЫЕ РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ СОРБЕНТЫ ЦЕОЛИТНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ  
ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА**

Калашникова<sup>1</sup> Г.О., Житова<sup>2</sup> Е.С., Ганичева<sup>1</sup> Я.Ю.

<sup>1</sup>*ЦНМ КНЦ РАН, Апатиты,*

<sup>2</sup>*-СПбГУ, Санкт-Петербург*

GALKA27\_89@MAIL.RU

Значительная часть титанового и редкометалльного сырья бывшего СССР приходится на Россию, а в России – на Кольский полуостров. Основные запасы титано-редкометалльного сырья Кольского полуострова – нетрадиционные источники с характерным сложным многокомпонентным составом и низкой концентрацией титана и редких металлов. В связи с этим прямое использование титаносодержащих концентратов из руд Ловозерского, Хибинского, Африкандского и Vuориярвинского месторождений достаточно затруднено, что вынуждает гидрометаллургические производства применять все более гибкие технологии управляемого синтеза [1]. Для решения этой проблемы в Кольском научном центре РАН проводятся исследования по поиску путей расширения ассортимента конечной продукции горно-перерабатывающих предприятий за счет производства не только редкометалльной продукции, но и широкой гаммы других материалов.

К ряду наиболее востребованных продуктов на мировом рынке относятся неорганические функциональные материалы, обладающие высокой химической стабильностью в агрессивных средах и пригодные к многократному и/или длительному использованию. Одним из перспективных материалов для создания сорбентов с подобными свойствами на основе продуктов переработки Кольского сырья является титаносиликат  $Ti_2(OH)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_2$  – синтетический аналог протонированного линтисита (L3). Данный продукт получают путем трансформации кристаллической структуры синтетического натриевого аналога линтисита (AM-4), при его обработке раствором кислоты [2]. В результате, кристаллическая структура  $Ti_2(OH)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_2$  представляет собой конденсированную титаносиликатную матрицу, состоящую из наноблоков  $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ , удерживаемых посредством водородных связей.

Соединение такого типа является перспективным материалом – своего рода «наноконструктором» – для создания новых кристаллических продуктов с заранее прогнозируемыми свойствами посредством интеркаляции в межблоковое пространство любых подходящих катионов, в первую очередь, щелочных и щелочноземельных металлов. Синтез таких продуктов возможен благодаря исключительной подвижности кристаллической структуры соединения, а также ее способности трансформироваться по чрезвычайно редкой в неорганической химии схеме «монокристалл в монокристалл» с образованием новых кукисвумитоподобных соединений. Механизм трансформации

## УД-М10

кристаллической структуры рассматриваемых соединений был подробно изучен нами ранее на основе крайне редких природных минералов группы линтисита-кукисвумита [3].

В данной работе для синтеза протонированной формы АМ-4 была сделана попытка использования более доступного источника титана -  $TiCl_4$ , в частности, производимого в промышленном масштабе из лопаритового концентрата ловозерских месторождений на ОАО «СЗМ» (г. Соликамск).

Особо ценными свойствами материалов создаваемых на основе наноконструктора являются исключительная устойчивость их титаносиликатного каркаса к агрессивным средам (кислоты и щелочи) и способность к многократной трансформации структуры при сохранении исходной кристалличности соединения.

Таким образом, уникальные кристаллические соединения, полученные на основе титаносиликатного наноконструктора, могут быть использованы в самых разнообразных областях науки и техники, а именно: медицины, авиационной и космической техники, электрохимии и оптоэлектроники, радиохимии и катализа, а также сорбции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК».*

### Список литературы.

1. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г., Николаева О.А. Кольский полуостров – титановая провинция России. Перспективы ее использования // Титан. 2009. № 3 (25). С. 12- 20.
2. Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. Синтез и структура  $Ti_2(OH)_2[Si_4O_{10}(OH)_2](H_2O)_2$  – нового слоистого титаносиликата // Тезисы VI национальной кристаллохимической конф., Суздаль, 1-4 июня 2011 г. С. 148-149.
3. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Чернятьева А.П., и др. Перспективы получения новых материалов путем обратимой трансформации титаносиликатов по схеме «монокристалл – в монокристалл» // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием. СПб. 2013. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. С.132-134

## АДСОРБЦИЯ БЕЛКОВ МЕЗОПОРИСТЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИТАМИ

Атякшева<sup>1</sup> Л.Ф., Добрякова<sup>1</sup> И.В., Князева<sup>1,2</sup> Е.Е., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва<sup>2</sup> ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

ATYAKSHEVA@PHYS.CHEM.MSU.RU

Проведено систематическое исследование адсорбции гемоглобина [1], пероксидазы [2] и бэта-галактозидазы (лактазы) [3] на мезопористых молекулярных ситах со структурой MCM-41 и SBA-15 и бипористых адсорбентах. Полученные результаты позволили установить основные закономерности адсорбции белковых молекул на мезопористых, мезомакропористых и макропористых адсорбентах.

Найдена зависимость величины адсорбции от размера пор адсорбента (рис. 1). Если размер пор адсорбента меньше или соизмерим с диаметром молекулы белка, адсорбция незначительна, поскольку происходит в основном на внешней поверхности. Резкое увеличение адсорбции происходит, когда средний диаметр пор адсорбента в полтора – два раза превышает размер молекулы белка.

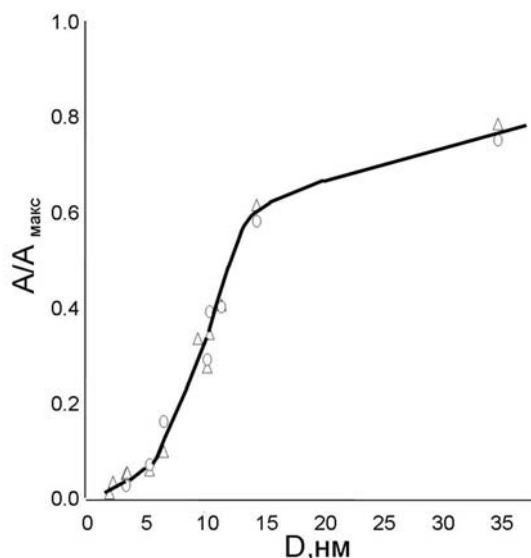


Рис.1. Зависимость предельной адсорбции гемоглобина ( $\Delta$ ) и пероксидазы (O) от среднего диаметра пор адсорбентов.

$A_{\text{макс}}$  соответствует предельной адсорбции на широкопористом гидротермальном силикагеле и широкопористом силохроме.

$A_{\text{макс}}$  составляет 1.4 мг/м<sup>2</sup> для гемоглобина (Hb) и 0.3 мг/м<sup>2</sup> для пероксидазы (HRP)

$D_{\text{Hb}} = 6.2$  нм;  $D_{\text{HRP}} = 4.6$  нм

Показано, что прослеживается тенденция к уменьшению величины адсорбции с увеличением молекулярной массы молекулы белка (см. табл.1).

Таблица 1. Величины предельной адсорбции белков SBA-15 ( $D_{\text{пор}} 9.5$  нм)

Белок	Лизоцим яичный	Пероксидаза хрена	Гемоглобин бычий	Лактаза <i>Asp.or.</i>	Лактаза <i>Pen.can.</i>
$M_R$	14300	39000	65000	100000	440000
$D_{\text{молекулы}}$ , нм	3.5	4.6	6.2	-	15
$A$ , мг/м <sup>2</sup>	0.16	0.05	0.09	0.006	0.008

Каталитические свойства адсорбционных слоев пероксидазы и лактазы (бэта-галактозидазы) зависят от степени заполнения поверхности и свойств адсорбента. Константа

## УД-А01

Михаэлиса для ферментов на поверхности адсорбента выше, чем в растворе. Наибольшую активность эти ферменты сохраняют на поверхности бипористых кремнеземов и алюмосиликатов. Исследование адсорбции гемоглобина бипористыми материалами позволило определить оптимальные условия синтеза этих адсорбентов.

При исследовании кинетики адсорбции использован аппарат, разработанный ранее О.М. Полтораком, А.Н. Пряхиным и Е.С. Чухрай [4]. Этот подход предполагает двухстадийный механизм адсорбции белков: на начальных стадиях процесса адсорбция обратима, а затем переходит в необратимую стадию. Определены константы скорости обратимой стадии процесса и эффективные константы скорости. Значения  $k_{эфф}$ , полученные для адсорбции бэта-галактозидазы, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Эффективные константы скорости адсорбции  $\beta$ -галактозидазы *Asp.or*.

Адсорбент	МСМ-41	SBA-15	SBA-15	бипористый	силохром
$D_{пор}$ , нм	6	9.5	20	3 и 30	>100
$k_{эфф}$ , $\cdot 10^6$ , с <sup>-1</sup>	1.9	3.6	5.7	4.6	35.2

Аналогичные зависимости получены и для константы скорости адсорбции на обратимой стадии. Показано, что скорость процесса тем выше, чем больше диаметр пор адсорбента.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094)*

### Список литературы.

1. Атякшева Л.Ф., Добрякова И.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Овсянников Р.А., Чухрай Е.С. /Адсорбционные свойства гемоглобина. //Журнал физ. химии. 2012. Т. 86. №3. С. 539-545
2. Атякшева Л.Ф., Овсянников Р.А., Чухрай Е.С., Князева Е.Е., Иванова И.И. /Адсорбция и каталитические свойства пероксидазы. //Журнал физ. химии. 2011. Т. 85. №2. С. 377-383
3. Атякшева Л.Ф., Добрякова И.В., Пилипенко О.С. /Адсорбция бэта-галактозидазы на кремнеземных и алюмосиликатных адсорбентах. //Журнал физ. химии. 2015. Т. 89. №3. С. 497-501
4. Полторака О.М., Пряхин А.Н., Чухрай Е.С. /Кинетическое изучение процессов адсорбции и иммобилизации ферментов. //Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 6. С. 527-543

**СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ  
РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ И  
ПРИРОДНЫХ ВОД**

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

*(ИФХЭ РАН), Москва*

VMILYUTIN@MAIL.RU

В настоящее время сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов широко используются в прикладной радиохимии, в первую очередь, для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и радиоактивно-загрязненных сточных и природных вод. Неорганические сорбенты в данных процессах используются, как правило, для извлечения из растворов ионных форм радионуклидов цезия и стронция. Эффективность использования неорганических сорбентов связана с возможностью реализации повышенной селективности по отношению к цезию и стронцию, а также с их высокой химической, термической и радиационной стойкостью. Систематические исследования сорбционно-селективных характеристик различных типов неорганических сорбентов позволили выявить круг наиболее эффективных материалов для извлечения цезия и стронция из различных по составу растворов.

К сорбентам, проявляющих повышенную селективность к ионам цезия относятся: ферроцианиды переходных металлов (меди, никеля, кобальта и др.); природные и модифицированные глины, синтетические и природные цеолиты; силикотитанаты щелочных металлов. К сорбентам селективным к ионам стронция относятся: оксиды марганца(III, IV); силикотитанаты щелочных металлов, сорбционно-реагентные материалы на основе силикатов бария.

Вышеперечисленные сорбенты проявляют высокие сорбционно-селективные характеристики по отношению к радионуклидам цезия и стронция в присутствии значительного избытка ионов посторонних ионов натрия и калия. В частности, сорбенты на основе полукристаллических силикатов титана проявляют высокую селективность к радионуклидам цезия и стронция, а также к ионам урана и тория. Сорбционно-реагентные материалы на основе силикатов бария, синтезированные в ИХ ДВО РАН, обладают высокой эффективностью при извлечении радиоактивного стронция из морской воды.

В докладе перечислены основные российские компании, выпускающие неорганические сорбенты, приведен ассортимент выпускаемой ими продукции.

Приведены примеры использования сорбционных технологий с использованием различных неорганических сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов атомного



## **УД-А02**

флота, АЭС, ряда технологических растворов ПО «Маяк», радиоактивных отходов АЭС «Фукусима-1» и др.

**ВЛИЯНИЕ CO<sub>2</sub> НА АКТИВАЦИЮ ЦЕОЛИТА NaX**

Алехина<sup>1</sup> М.Б., Иванова<sup>1</sup> Е.Н., Аверин<sup>2</sup> А.А.,<sup>1</sup>, Соколова<sup>2</sup> Н.П., Конькова<sup>1</sup> Т.В.

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва*

IVKATUSHKA@GMAIL.COM

Для установок адсорбционного разделения воздуха с получением кислорода, которое осуществляется с использованием цеолитов, в первую очередь, имеет значение высокая и стабильная адсорбционная емкость цеолитов по азоту и высокое значение коэффициента разделения смеси азот-кислород [1].

В публикациях практически не представлены сведения об условиях проведения предварительной активации цеолитов перед их использованием. При оптимизации процесса активации цеолитов, которую мы проводили с использованием методов планирования эксперимента, нашей целью было определение условий предварительной обработки адсорбентов, обеспечивающих во время адсорбционного разделения воздуха наибольшие значения коэффициента разделения. С использованием промышленных цеолитов типа X был проведен поиск оптимальных условий процесса активации. В наших исследованиях было отмечено положительное влияние наличия небольшого количества диоксида углерода в продувочном газе (азоте) во время активации цеолитов NaX при 300–400°C на последующую адсорбцию азота активированным цеолитом и величину коэффициента разделения смеси азот-кислород.

Целью данной работы было исследование влияния диоксида углерода в продувочном газе во время активации цеолита NaX на состояние его поверхности и характер адсорбции азота и кислорода. Исследование поверхности цеолита проводили с использованием метода Фурье-ИК-спектроскопии.

В оптимальных условиях и с содержанием CO<sub>2</sub> в азоте 0-5 об. % были активированы образцы цеолита NaX, измерены их ИК-спектры и определены адсорбционные свойства по макрокомпонентам воздуха. По результатам проведенных исследований установлено, что цеолит NaX, активированный в присутствии 2 об. % CO<sub>2</sub> в азоте, обладал наибольшими значениями емкостей по азоту и по кислороду и коэффициента разделения смеси азот-кислород, а также наибольшим остаточным влагосодержанием. ИК-спектрометрические исследования показали, что именно на этом образце присутствует полоса поглощения наибольшей интенсивности при 2516 см<sup>-1</sup>, в области, характерной для бикарбонатной структуры.

В работах А.В. Ларина и его коллег [2,3] использованы различные расчетные методы и компьютерное моделирование для описания взаимодействия молекулы CO<sub>2</sub> с цеолитами

## УД-А03

разных типов. Авторы работы [3] полагают, что именно бикарбонатная структура наиболее реальна для хемосорбированного  $\text{CO}_2$  в цеолите NaX.

Мы полагаем, что бикарбонатные структуры, располагаясь в больших полостях цеолита вблизи катионов, перегораживают окна, ведущие в малые полости и шестигранные призмы и препятствуют миграции части катионов (в условиях высоких температур) из больших полостей в малые полости и призмы. Таким образом, больше активных центров сорбции в цеолитах остаются доступными для молекул азота.

### Список литературы.

1. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009.
2. Larin A.V., Rybakov A.A., Kovalev V.L. et al. //Journal of Catalysis. 2011. V. 281. P. 212.
3. Larin A.V., Bryukhanov I.A., Rybakov A.A. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 173, P. 15.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кожаметов<sup>1</sup> С.К., Панова<sup>1</sup> Е.Н., Иванов<sup>2</sup> А.И., Яковлев<sup>2</sup> И.Л.,

Буленова<sup>1</sup> К.Ж., Блынский<sup>1</sup> П.А.

<sup>1</sup> ТОО «Институт Высоких Технологий»

<sup>2</sup> ТОО «МАЭК-Казатомпром»

E.PANOVA@INT.KZ

Объектом исследования является разработка технологии создания опытного геохимического барьера (ГХБ) для предотвращения загрязнения грунтовых вод при протечках емкостей хранения жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образованных в результате эксплуатации реакторной установки БН-350 ТОО «МАЭК-Казатомпром».

ЖРО реакторной установки БН-350 хранятся в специальных резервуарах с обеспечением необходимых условий радиационной безопасности, включающих периодический радиоэкологический мониторинг вблизи емкостей. Учитывая опасность подобного рода хранилищ для окружающей среды и ограниченный срок службы материалов, из которых изготовлены емкости, существует достаточно высокая вероятность их разгерметизации и попадания наработанных за время эксплуатации установки искусственных радионуклидов (прежде всего <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr) в грунтовые и подземные воды. Подобная ситуация может грозить экологической катастрофой, в особенности учитывая близость расположения ТОО «МАЭК-Казатомпром» к г. Актау и Каспийскому морю.

Одним из возможных решений проблемы является создание вокруг хранилищ ЖРО искусственного проницаемого ГХБ с использованием сорбционных материалов, желателно природных. Тем самым можно обеспечить необходимую степень защищенности объектов окружающей среды от загрязнения искусственными радионуклидами.

Природный клиноптилолит (КЛТ) Чанканайского месторождения (Алматинская область, Казахстан) и его модифицированные формы, получаемые путем проведения простых химических реакций, характеризуются селективностью и хорошими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам. Доступность КЛТ, являющегося местным сырьем, обуславливает также экономическую целесообразность его применения.

Выбран образец природного цеолита фракции -1,0 – +2,5 мм с содержанием собственно КЛТ 40,6%, полная катионообменная емкость равна 1,33 мг-экв/г. Исследована кинетика сорбции гамма-излучающих радионуклидов из грунтовой воды пьезометрической скважины (удельная активность  $7,02 \cdot 10^3$  Бк/л) и модельного раствора, приготовленного на основе ЖРО из емкости хранения и грунтовой воды (удельная активность  $4,74 \cdot 10^5$  Бк/л), в динамических условиях

#### УД-А04

В эксперименте достигнута удельная ёмкость КЛТ по  $^{137}\text{Cs}$ , равная  $1,0 \cdot 10^9$  Бк/кг. Невысокое значение ёмкости определяется конкурирующими процессами поглощения сорбентом катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , концентрация которых выше, чем микроконцентрация  $\text{Cs}^+$ . При длительной выдержке КЛТ в растворе произойдёт полное замещение катионов в решётке на  $\text{Cs}^+$ , однако для целей защиты окружающей среды от аварийных протечек ЖРО требуется достаточно большой запас по ёмкости ГХБ.

Предложен вариант установки ГХБ у хранилища ЖРО, состоящий в размещении кассет с КЛТ в скважины, расположенные по линии тока миграции радионуклидов в грунтовых водах.

Для расчёта количества КЛТ при создании ГХБ приняты следующие начальные условия: ёмкость КЛТ по  $^{137}\text{Cs}$  -  $1,0 \cdot 10^9$  Бк/кг; активность ЖРО -  $4 \cdot 10^8$  Бк/л; характер течи - «большая», с вытеканием ЖРО из ёмкости в приемки; объём ёмкости -  $385 \text{ м}^3$ . Гипотетический сценарий развития течи: резкая, быстрая разгерметизация ёмкости с образованием трещины, попадание в грунтовые воды через несплошности в бетонном поддоне около 5% вытекших в приемки ЖРО.

Расчет показывает, что для извлечения  $^{137}\text{Cs}$ , попавшего при данных условиях в грунтовые воды, необходимо  $1\,540$  кг КЛТ. При допущении, что  $^{137}\text{Cs}$  равномерно распределится в потоке грунтовой воды, медленно просачивающейся в сторону моря, и ширина потока будет примерно равна ширине здания (около  $70$  м), при скважинном устройстве ГХБ, шахматном расположении скважин в два ряда и шаге между скважинами в одном ряду  $2,5$  метра количество скважин составит  $56$  шт. Количество КЛТ в одной скважине составит  $27,5$  кг.

Опытно-промышленные испытания на одной из пьезометрических скважин пройдут в период февраль – май 2015 г.

# Короткие устные доклады



**КОМПОЗИТНЫЕ (УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ/ПОРИСТАЯ МАТРИЦА)  
КАТАЛИЗАТОРЫ-СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ЭКОТОКСИКАНТОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

Таран<sup>1,2</sup> О.П., Яшник<sup>1</sup> С.А., Аюшеев<sup>1</sup> А.Б., Приходько<sup>3</sup> Р.В., Гончарук<sup>3</sup> В.В.,  
Исмагилов<sup>1</sup> З.Р., Пармон<sup>1,4</sup> В.Н.

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт коллоидной химии и химии воды НАНУ, Киев*

<sup>4</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

A.AYUSHEEV@GMAIL.COM

Процесс глубокого жидкофазного пероксидного окисления (CWPO) рассматривается как один из альтернативных вариантов очистки сточных вод со средней и малой концентрацией общего органического углерода (ООУ).

Хорошо известна высокая каталитическая активность переходных металлов Fe и Cu, локализованных в цеолитных матрицах, в процессе окислительной деструкции органических экотоксикантов [1-2]. Недавно нами был обнаружен промотирующий эффект графитоподобных углеродных материалов в реакциях фентоновского типа, катализируемых ионами переходных металлов [3,4].

**Целью работы** являлась разработка композитных систем на основе углеродсодержащей керамики с нанесенными на поверхность каталитически активными ионами (Fe и Cu), которые, благодаря уникальным свойствам отдельных компонентов (высокая адсорбционная емкость углеродных наноматериалов и высокая каталитическая активность Fe и Cu-содержащего ZSM-5) могут оказаться весьма эффективными катализаторами-сорбентами для очистки сточных вод от органических экотоксикантов с использованием пероксида водорода в качестве окислителя.

Катализаторы испытывали в пероксидном окислении фенола, являющегося типичным экотоксикантом.

**Для синтеза бифункциональных композитных материалов** состава углерод-цеолит было использовано несколько методик:

1) Механическое смешение цеолита H-ZSM-5 с силикатным модулем 30 с графитоподобным мезопористым углеродом марки Сибунит-4. Массовое соотношение углерод/цеолит варьировали 25/75, 50/50 и 75/25. Каталитическая активность катализаторов серии 1 в реакции пероксидного окисления фенола (рис.1а) снижалась пропорционально содержанию ионов Fe<sup>3+</sup>, локализованных в решетке цеолита, а сорбционная емкость определялась содержанием углерода.



## КУД-01

2) Пиролиз углеродсодержащих соединений на поверхности цеолита в инертной (N<sub>2</sub>) и восстановительной (H<sub>2</sub>) атмосфере. Содержание углерода, Си и Fe составляло 12, 1 и 0.65 мас.%, соответственно. Активность катализаторов этой серии в реакции пероксидного окисления фенола (рис.1б) определялась катионами меди, а сорбционная способность зависела от природы функциональных групп на поверхности углерода.

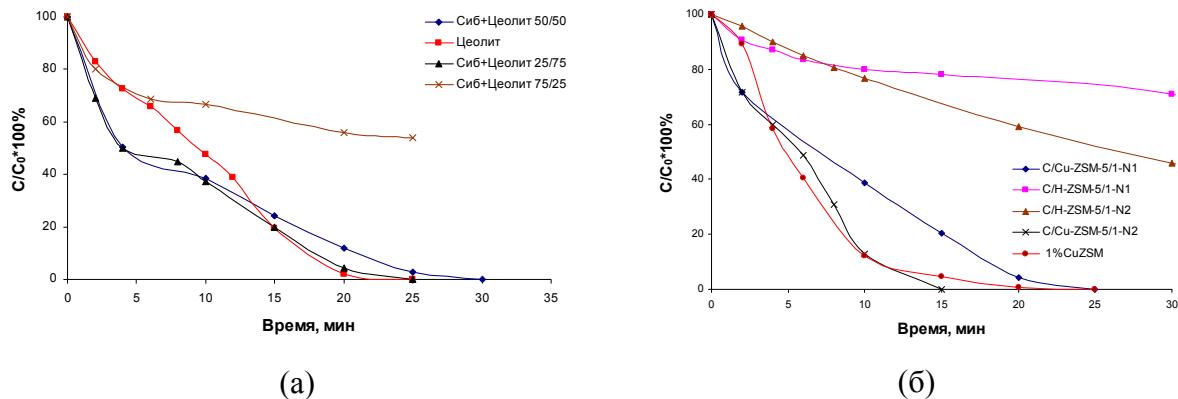


Рисунок 1. Кинетические кривые окисления фенола в присутствии композитного катализатора, полученного механическим смешением Сибунита и цеолита H-ZSM-5-30 в разных соотношениях (а) и методом пиролиза углеродсодержащих соединений (б). Условия реакции: (50 °С, 7 мМ фенола, 1 М Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, 3 г л<sup>-1</sup> катализатора).

Формирование на поверхности Fe- и Cu-содержащих цеолитов ZSM-5 углеродных структур позволяет повысить как их адсорбционную способность, так и каталитическую активность в пероксидном окислении органических субстратов. Более высокую активность показали Cu-содержащие композитные катализаторы, подвергнутые обработке в восстановленной среде. Возможно, ускоряющий эффект углеродных материалов можно объяснить тем, что природа электронных и проводящих свойства графитоподобного углерода играют важную роль в исследуемой реакции. Результаты проведенных исследований показывают перспективность композитных материалов при создании систем комплексной очистки воды.

### Список литературы.

1. L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 588-606.
2. E.V. Rokhina, J. Virkutyte, Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 41 (2011) 125-167.
3. O. Taran, E. Polyanskaya et al, Applied Catalysis A: General, 387 (2010) 55-66.
4. О.П. Таран, Е.М. Полянская и др., Катализ в промышленности. (2010) 48-54.

**АКТИВНОСТЬ МЕЗОПОРИСТЫХ КАРКАСНЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ  
ЦИРКОНИЯ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОБУТАНОЛА**

Пылинина А.И., Данилова М.Н., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва

PYLININA@LIST.RU

Каркасные мезопористые соединения со структурой типа *NASICON*, к которым относится и семейство натрий-цирконий фосфатов (*NZP*), обладают уникальными свойствами, такими как высокотемпературная сверхпроводимость, высокая ионная и смешанная ионно-электронная проводимость. Последнее десятилетие эти системы интенсивно исследуются в связи с перспективой их использования в качестве катализаторов реакций кислотного типа, а также селективного окисления-восстановления различных субстратов [1-3].

Целью настоящей работы было синтезировать различными методами серебросодержащие катализаторы на основе фосфата циркония *NASICON* и определить влияние способа введения серебра на свойства и каталитическую активность в превращениях изобутанола.

Базовый двойной фосфат семейства *NZP* состава  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  был контрольным образцом 1. Серебро вводилось методом ионного обмена (*ИО*), методом пропитки *NZP*-носителя (*П*). Двойной фосфат серебро-цирконий был синтезирован по той же методике, что и *NZP*, но наряду с кристаллическим образцом, полученного прокаливанием при 950 °С (образец 4), исследовались и аморфные образцы того же состава с температурой термообработки 300 °С (образец 5). Все образцы были охарактеризованы с помощью метода РФА, который подтвердил принадлежность полученных фосфатов (1-4) к структуре *NASICON*.

Удельную поверхность аморфных и кристаллических образцов определяли по тепловой десорбции азота. В процессе кристаллизации удельная поверхность  $\text{Ag-NZP}$  (*ЗГ*) уменьшалась в 1,5 раза. Каталитическая активность синтезированных фосфатов была исследована в превращениях изобутанола в каталитической установке проточного типа с газохроматографическим анализом продуктов. Основным продуктом, представляющий наибольший практический интерес, был изобутен – продукт реакции дегидратации, протекающей на кислотных центрах катализатора. Побочный продукт – изобутаналь, образующийся в реакции дегидрирования. Установлено, что для всех фосфатов присутствие серебра в составе катализатора увеличивает суммарную конверсию спирта в несколько раз без снижения высокой селективности по олефину, составляющей 80-100% (табл.).

## КУД-02

**Таблица.** Характеристики каталитической активности образцов:  $W_{\Sigma}$  и  $S$  – суммарная конверсия изобутанола и селективность по изобутену при 380 °С;  $E_a^{C=C}$  и  $E_a^{C=O}$  – экспериментальные энергии активации реакции дегидратации и дегидрирования соответственно, кДж/моль;  $\ln N_0$  – предэкспоненциальный множитель

№	Образец	$W_{\Sigma}$ %	$S$ %	$E_a^{C=C}$	$\ln N_0^{C=C}$	$E_a^{C=O}$	$\ln N_0^{C=O}$
1	$NaZr_2(PO_4)_3$ NZP	15	95	92	+0,3	-	-
2	Ag - NZP (ИО)	43	79	79	-1,4	37	-10,0
3	Ag / NZP (II)	44	89	60	-4,9	70	-6,3
4	$AgZr_2(PO_4)_3$ AZP (950)	54	100	44	-7,9	-	-
5	$AgZr_2(PO_4)_3$ AZP (300)	93	85	53	-4,8	35	-10,6

Общая конверсия изобутанола на катализаторах, полученных модифицированием ионами серебра базового фосфата  $NaZr_2(PO_4)_3$  (ИО, II), была практически одинакова и имела более низкие значения, чем в случае образцов 4,5. На образцах 2,3 параллельно протекает и реакция дегидрирования, центрами которой являются  $Ag^+/Ag^0$ . В случае образца с поверхностно нанесенными методом пропитки ионами серебра (II) обе реакции идут на центрах одной природы (схожесть значений  $E_a$ ). У катализатора Ag-NZP с методикой ионного обмена (ИО) экспериментальная энергия активации дегидрирования в 2 раза меньше, чем дегидратации и близка к  $E_a^{C=O}$  аморфного  $AgZr_2(PO_4)_3$ . Кристаллический образец  $AgZr_2(PO_4)_3$ , с введением ионов серебра на стадии золь-гель синтеза (прекурсор  $AgNO_3$ ) показал 100% селективность по изобутену и наименьшую энергию активации его образования со снижением  $E_a^{C=C}$  более, чем в 2 раза по сравнению с NZP. Увеличение селективности по олефину в случае кристаллического образца AZP(950) связано с блокированием каналов проводимости с ионом-модификатором  $Ag^+$  новой фазой фосфата циркония  $Zr_{2,25}(PO_4)_3$ , которая образуется при частичном разложении  $AgZr_2(PO_4)_3$ , что согласуется с данными работы [4].

### Список литературы.

1. А.И. Пылинина, И.И. Михаленко // Журн. физ. химии. 2013. Т.87. №3. С. 391-395
2. O.V. Magaev, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina, N.V. Dorofeeva, A.N. Salanov, A.I. Boronin // Appl. Cat. A: General. 2008. Т. 344. № 1-2. С. 142-149.
3. А.И. Пылинина, И.И. Михаленко, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, В.И. Петьков // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №3. С. 465-470
4. Н.В. Дорофеева. Канд. дисс. ТГУ. 2011.

**СОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ ИВАНЮКИТА  
И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ Cs-Sr-ОБМЕННЫХ ФОРМ В  
ТИТАНАТНУЮ КЕРАМИКУ**

Яничева Н.Ю. Калашникова Г.О.

*Центр наноматериаловедения Кольского НЦ РАН (ЦНМ КНЦ РАН)*

MAGE13@BK.RU

В качестве одного из наиболее перспективных среди предложенных на сегодняшний день подходов к решению проблемы утилизации ЖРО зарекомендовал себя метод консервации радионуклидов в химически стойких матрицах [1]. Однако, несмотря на большое разнообразие разработанных видов матриц, на практике используют только три из них: боросиликатные стекла, натрий-алюминий-фосфатные стекла и кристаллические цирконатно-титанатные керамики [2]. Первые две матрицы не являются химически- и радиационностойкими, а для третьей требуется многостадийный синтез приемлемого гомогенного прекурсора. Открытие минералов группы иванюкита как наиболее эффективных из известных в природе титаносиликатных сорбентов [3] и разработка методов синтеза их аналогов позволяют решить большую часть проблем производства нового сорбента.

Нами было установлено, что синтетический иванюкит обладает достаточно высокими обменной емкостью по Cs и Sr и скоростью реакции обмена данных катионов [4]. В смешанных растворах солей Cs, Sr, Na, K и Ca, имитирующих состав ЖРО реакторов ВВЭР-типа, иванюкит селективно обменивает Na и K на Cs и Sr. Титаносиликатный каркас иванюкита устойчив к воздействию кислот и щелочей. Предварительно проведенные опыты по термическому преобразованию нерадиоактивных форм иванюкита-Cs, -Sr и -Cs-Sr показали, что структура рассматриваемого титаносиликата полностью разрушается в коротком интервале температур от 660 до 690 °С, и сразу же начинается кристаллизация безводных титанатов в виде однородной тонкозернистой керамики. В случае иванюкита-Cs, керамика представлена рутилом  $TiO_2$  и титанатами со структурой голландита ( $CsTi_8O_{16}$ ), лейцита ( $Cs_2Si_4Ti_2O_{13}$ ) и пирохлора ( $Cs_4Si_2Ti_3O_{12}$ ) [4]. При спекании иванюкита-Sr происходит его переход в керамику, состоящую из Sr-содержащего рутила, лейцитоподобной фазы  $(K, Sr)_2Si_4Ti_2O_{13}$  и пирохлороподобной фазы  $Sr_2Si_2Ti_3O_{12}$  [4]. Керамика, образующаяся при спекании Cs-Sr-замещённого иванюкита, содержит рутил, таусонит  $SrTiO_3$ , голландитоподобный титанат  $CsTi_8O_{16}$ , лейцитоподобную фазу  $(Cs, Sr)_{1-2}Si_4Ti_2O_{13}$  и пирохлороподобное соединение  $(Sr, Cs)_{2-4}Si_2Ti_3O_{12}$ . Таким образом, в отличие от существующих аналогов, продукты сорбции радионуклидов Cs и Sr на иванюките являются готовыми прекурсорами для получения титанатной керамики.

## КУД-03

На основании полученных результатов со стабильными изотопами были проведены испытания по одноактной очистке от радионуклидов регламентных ЖРО реакторов ВВЭР-типа при помощи синтетического иванюкита, в ходе которых была подтверждена его высокая эффективность. Отсутствие сколько-нибудь существенных потерь Cs и Sr при прокаливании нерадиоактивных форм иванюкита-Cs, -Sr и -Cs-Sr позволило продолжить эксперимент по дальнейшей иммобилизации радионуклидов. Так, прокаливание радиоактивных форм при 1000 °С позволило получить минералоподобную титанатную керамику для долговременной иммобилизации сорбированных радионуклидов с существенным (в 250 раз) сокращением объёма радиоактивных отходов.

*Работа частично финансируется федеральным государственным бюджетным учреждением «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках проекта по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК»).*

### Список литературы.

1. Верещагина, Т.А. Микросферические сорбенты на основе ценосфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме: автореф. дис. докт. хим. наук : спец. 05.17.01 / Т.А. Верещагина. – Красноярск, 2013. – 40 с.
2. Бритвин С.Н. Сложные оксиды и силикаты титана, ниобия и тантала в щелочных системах: кристаллохимия, методы получения, свойства и области применения : дис. ... докт. геол. - минер. наук : спец. 25.00.05 / С. Н. Бритвин. – С. - Петербург, 2012. – 328 с.
3. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V. et al. Ivanyukite-group minerals: Crystal structure and cation-exchange properties. Minerals as advanced materials II. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 205-213, 2012.
4. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Перспективы использования иванюкита для извлечения цезия и стронция // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий. Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 16-18 апреля 2014 г. (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева). Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2014. С. 100-105.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО МИКРОПОРИСТОГО АЛЮМИНАТА  
МЕДИ И ЦЕЗИЯ**

Шванская Л. В., Якубович О.В.

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

LSHVANSKAYA@MAIL.RU

Цеолиты и родственные им микропористые соединения являются материалами с постоянно расширяющимся ассортиментом структур, химических составов и областей использования. Замена типичных для цеолитоподобных каркасов атомов, например, алюминия на элементы переходных металлов (Fe, V) сопровождается появлением необычных для микропористых материалов антиферро- или ферромагнитных свойств с температурой магнитного упорядочения в интервале 10-40 К [1, 2]. Как правило, цеолиты и подобные им соединения получают гидротермальным методом в присутствии органических компонентов – темплатов. Наши исследования продуктов кристаллизации, полученных в высокотемпературных многокомпонентных фосфатных и ванадил-фосфатных расплавах и растворах, также свидетельствуют о возможности синтеза кристаллов с открытыми каркасными структурами, используя крупные щелочные катионы в качестве темплатов.

Методом дифракции рентгеновских лучей определена ( $R1=2.9\%$ ) кристаллическая структура нового микропористого тетраалюмината цезия и меди  $Cs_2CuAl_4O_8$  ( $a=8.4551(1)$ ,  $b=10.0118(1)$ ,  $c=17.0725(2)$  Å,  $\beta=101.643(2)^\circ$ ,  $Z=4$ , пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $V=1415.46(3)$  Å<sup>3</sup>), полученного при спонтанной кристаллизации в многокомпонентной системе Cs-Cu-Zn-P-O в алундовых тиглях. Исследованное соединение характеризуется уникальным анионным каркасом смешанного типа, состоящим из плоских четырехугольников  $[CuO_4]$  и  $[AlO_4]$ -тетраэдров. Катионы цезия, компенсирующие отрицательный заряд каркаса, локализуются в его пустотах (Рис.1). Тетраэдры алюминия, связанные вершинами, образуют пористые слои из 4-, 6- и 8-членных колец. Эти слои, симметрично связанные винтовой осью  $2_1$ , объединяются в двойные слоистые фрагменты, перпендикулярные направлению  $[010]$  кристаллической структуры. Отличительной особенностью синтезированной фазы является наличие кластеров из трех  $[AlO_4]$  тетраэдров, делящих одну кислородную вершину. Вытянутые вдоль оси  $a$  цепочки из связанных ребрами четырехугольников  $[CuO_4]$  объединяют алюминатные слои в анионный каркас.

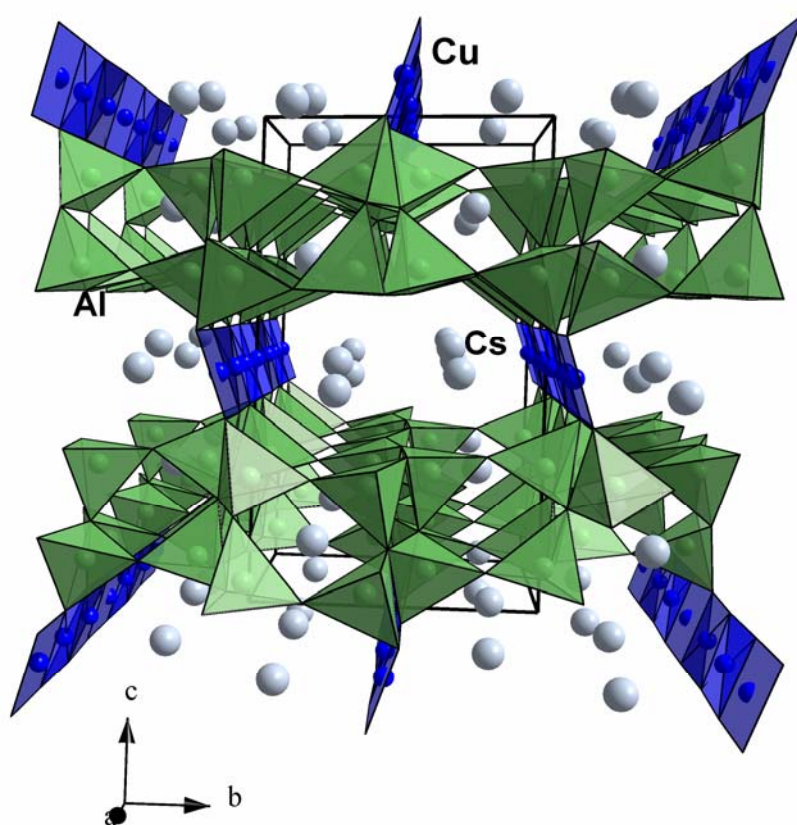


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$

Выявленная 2D топология 4-6-8 алюминатного слоя часто встречается в кристаллических структурах синтетических и природных цеолитов и цеолитоподобных материалов. Детальный анализ особенностей их кристаллохимии позволил обнаружить полное топологическое сходство слоев из  $\text{SiO}_4$  тетраэдров в структурах изотипных минералов армстронгита, даванита и далиита; смешанных слоев из  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{PO}_4/(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -тетраэдров в структурах синтетических цеолитов AlPO-12-TAMU/RMA-3 (типа АТТ) и и слоя из  $\text{AlO}_4$  тетраэдров в кристаллической структуре исследованного нами соединения. Наличие в кристаллической структуре  $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$  одномерных конструкций из плоских четырехугольников меди позволяет предположить перспективность дальнейших исследований магнитных свойств новой фазы.

#### Список литературы.

1. D. Riou and G. Ferey, J. Solid State Chem. 111 (1994) 422.
2. M. Cavellec, D. Riou and G. Ferey, J. Solid State Chem. 112 (1994) 441

## КАТИОНООБМЕННЫЕ ФОРМЫ ЦЕОЛИТА ТИПА OFF. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Горшунова<sup>1</sup> К.К., Травкина<sup>1</sup> О.С., Кутепов<sup>1</sup> Б.И., Кустов<sup>2</sup> Л.М.

<sup>1</sup> *Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа,*

<sup>2</sup> *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

SIMCHANKA@MAIL.RU

Основные области применения синтетических цеолитов это катионный обмен, адсорбция и катализ. Так применяемые в настоящее время ловушки тяжелых углеводородов выхлопных газов автомобилей изготавливают, главным образом, из цеолитсодержащих материалов. Керамические монолиты покрываются тонким слоем цеолитных адсорбентов и используются в системе контроля выбросов углеводородов. Адсорбированные углеводороды удерживаются в ловушке до достижения температуры в двигателе 200-300<sup>0</sup>С, после чего они каталитически окисляются до диоксида углерода и воды и выбрасываются в атмосферу. В качестве адсорбента для удаления углеводородов из выхлопных газов автомобилей может быть перспективен цеолит типа OFF.

Цель исследований заключалась в разработке перспективного для практической реализации способа синтеза цеолита типа OFF в различных катионообменных формах, а также исследование их адсорбционных и каталитических свойств.

При разработке способа синтеза порошкообразного цеолита типа OFF исследовалось влияние кремнесодержащего сырья, а также природы органического темплата на характеристики твердой фазы. Показано, что при гидротермальной кристаллизации при 96-98 °С в течение 144 часов реакционных смесей приготовленных с использованием в качестве кремнесодержащего сырья гидрогеля, осажденного из раствора силиката натрия в присутствии 10% мас. кристаллической «затравки», формируется порошкообразный цеолит типа OFF высокой степени кристалличности ( $\approx 100\%$ ) с размерами кристаллов от 2,0 до 4,0 мкм.

Обнаружено, что при повышении температуры до 150<sup>0</sup>С продолжительность кристаллизации сокращается до 24 часов. При этом появляется значительное количество кристаллов размерами от 4,0 до 15,0 мкм.

Установлено, что степень влияния дисперсности кристаллов цеолита типа OFF на адсорбцию различных молекул зависит от размера последних. Для молекул H<sub>2</sub>O оно отсутствует. Скорость диффузии более крупных молекул n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> в каналы цеолита меньше для более крупнокристаллического образца, а для еще более крупных молекул цикло-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> снижаются и значения равновесной адсорбционной емкости.



## КУД-05

В результате изучения кинетики ионного обмена катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , содержащихся в цеолите, на катионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  обнаружено, что максимальная величина степени обмена достигается в течение 30 мин.

Установлено, что для достижения максимальных степеней обмена катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  достаточно трех последовательных обработок. Значения степени обмена катионов  $\text{K}^+$  на катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  значительно ниже, чем степени обмена катионов  $\text{Na}^+$  на те же самые катионы.

На образцах цеолита типа OFF в различных катионообменных формах была изучена кинетика достижения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды, гексана, циклогексана и толуола. Установлено, что при частичном декатионировании скорости диффузии и значения равновесных адсорбционных емкостей цеолита типа OFF по всем изученным адсорбатам возрастают. При частичном обмене катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  адсорбционные характеристики зависят как от размеров молекул адсорбата, так и от катионного состава цеолита типа OFF.

На образце цеолита типа OFF была изучена термодесорбция толуола. Обнаружено, что на исследованном цеолите преобладают средние и сильные центры, тогда как концентрация слабых и очень сильных в 2-3 раза ниже. Тем не менее, даже присутствие центров, способных удерживать толуол при 200-300°C, позволяет рассматривать синтезированный нами цеолит типа OFF в качестве весьма перспективного адсорбента для углеводородов в выхлопных газах автомобиля.

# Промышленная секция



**ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ И ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЦЕОЛИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ. НОВЕЙШИЕ РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА СО РАН  
В ОБЛАСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗА.**

Ечевский Г.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

EGV@CATALYSIS.RU

Институт катализа СО РАН впервые в своей истории освоил промышленное производство цеолитного катализатора в 1993 году на промышленной площадке ОАО «Новосибирский завод химических концентратов». Это был катализатор ИК-30 для разработанной Институтом катализа новой технологии «Цеоформинг». Мощность цеолитного производства составила 40 тонн в год. Эта мощность была просчитана по потенциальному рынку технологии «Цеоформинг», на который надеялись разработчики технологии. По различным объективным и субъективным причинам этот рынок катализатора не сложился, в результате чего производство катализатора было закрыто в 2000 году, и 5 лет находилось под угрозой ликвидации.

Тогда пришло понимание того, что вновь организуемое производство цеолитных катализаторов для новейших разработок и технологий не должно ориентироваться на единственную номенклатуру производимой продукции. После проработки новых технологий, основанных на цеолитных катализаторах, было принято решение производство цеолитов реанимировать с переносом на другие площади и с увеличением производительности до 150 тонн в год. При этом было принято решение о том, что технологическая линия производства будет универсальной, будет производить три номенклатуры продукции и иметь возможность для увеличения ее производительности до 600 тонн в год и выпуска других новых типов цеолитов. Расширенное производство было вновь пущено в эксплуатацию в 2007 году.

Новые номенклатуры производимых катализаторов, которые были заложены в расширяемое производство, были следующими:

- катализатор ИК-30-БИМТ для одностадийной технологии производства высококачественных моторных топлив из широкой фракции углеводородов НК-360С;
- катализатор ИК-17М для технологии ароматизации легких парафиновых углеводородов;
- цеолитный порошок ИК-17-1 в качестве добавки к катализаторам крекинга, увеличивающей октановое число бензинов и выход бутан-бутиленовой фракции.

Поскольку мы живем в России, которая всегда идет своим путем, даже создание производства трех номенклатур катализаторов, под новые разработанные технологии, которые вызывают живейший интерес у потенциальных потребителей, не привело сразу к

## ПС-1

наполнению посчитанного рынка потребности катализаторов. Катализаторное производство вновь было остановлено в 2009 году и на этот раз законсервировано до момента, пока не сформируется рынок. В настоящее время производство наконец-таки работает, несмотря на то, что рынок по катализаторам ИК-30-БИМТ и ИК-17М сформировался в незначительном объеме. Цеолитное производство спасает лишь сформировавшийся в настоящее время рынок на цеолитную добавку к катализаторам крекинга FCC и TCC, которые производятся на Омской катализаторной фабрике (FCC) и Салаватском катализаторном заводе (TCC). В обоих случаях цеолитная добавка была сначала проверена в опытно-промышленном масштабе, и только после этого была принята в качестве второго цеолитного компонента в составе соответствующих катализаторов.

Кроме проблем с формированием рынка новых катализаторов, которые опять же весьма специфичны для России, и проблем их опытно-промышленной проверки, существует еще ряд проблем другого характера. Эти проблемы связаны с тем, что несмотря на производство цеолитов и катализаторов по лицензии Института катализа, на предприятии, выпускающем эти цеолиты и катализаторы, возникают объективные и субъективные причины изменения рецептур производимой продукции. Эти причины связаны, например, с желанием снизить себестоимость производимой продукции, внести свои изменения в рецептуру для того, чтобы уйти от лицензии и т.д. Поскольку промышленные производители катализаторов и цеолитов не занимались разработкой новых технологий, в которых эти катализаторы должны использоваться, и весьма далеки от понимания механизмов действия катализаторов, то производимые ими изменения в технологии производства приводят к необратимой утере необходимых свойств, специально придаваемых катализаторам для того, чтобы новые технологии работали. В конечном итоге это приведет сначала к дискредитации новых каталитических технологий, а затем к потере рынка и закрытию катализаторного производства. Работа по устранению этих причин иногда оказывается сложнее продвижения на рынок новых технологий.

**ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА КОМПАНИИ КНТ ГРУПП (Г. ИШИМБАЙ, РФ)**

Бодрый А.Б., Карпов Н.С.

*Компания КНТ Групп, ООО «ИСХЗК»*

ISHZK@KNTGROUP.RU

Ишимбайский Специализированный Химический Завод Катализаторов (ИСХЗК), наряду со Стерлитамакским заводом катализаторов (СЗК) входят в холдинг КНТ Групп – крупнейший центр в стране по разработке и производству катализаторов каталитического крекинга, гидроочистки, гидрокрекинга и молекулярных сит.

Отставание советской катализаторной промышленности и высокий уровень импортозависимости современных процессов в катализаторах, были выявлены еще в годы Советского Союза, поэтому ИСХЗК создавался с целью полного обеспечения потребностей нефте- и газопереработки СССР в катализаторах и адсорбентах. В ходе реализации плана были приобретены две комплектные линии по производству микросферических катализаторов крекинга (ККФ) по лицензии JGC (Япония), и катализаторов гидрогенизационных процессов по лицензии Haldor Topsoe (Дания).

В 2011 г. на ИСХЗК был завершён монтаж линии производства катализаторов ККФ с использованием оборудования, поставленного JGC (Япония), технология модернизирована до уровня современных требований. Производственная мощность 20000 тн/год и современный центр НИОКР полностью удовлетворяют потребности российских НПЗ в продуктах и технической поддержке. К настоящему времени ИСХЗК является лидером среди российских производителей катализаторов крекинга, имеет положительный опыт конкуренции с западными производителями (в том числе американским) и успешной эксплуатации катализаторов семейства Октифайн на 5 установках ККФ в РФ и за рубежом.

Так, с мая 2012 года иранский НПЗ Abadan Oil Refining CO. применяет катализатор ККФ нашего производства, в результате выход бензина на установке увеличен с 38,0 до 46,2 мас%.

Применение катализатора марки «Октифайн-480П» на установке типа Г-43-107 филиала ОАО "АНК "Башнефть" - "Башнефть-УНПЗ" позволило повысить выход бензина с 44,9 до 55,0 мас%.

В 2014 г успешная замена на катализатор Октифайн произведена на установке MSCC (UOP) Туркменбашинского комплекса НПЗ. Как результат повысилась стабильность работы установки, активность равновесного катализатора в системе, увеличился выход светлых нефтепродуктов, в т.ч. бензина на 2,9 мас%.

В настоящее время промышленные испытания катализатора типа Октифайн проходят на установке ККФ в ОАО «АНХК». После достижения 60%-го замещения в 1 кв 2015 на

## ПС-2

установке достигнуто улучшение селективности по выходу кокса, и как следствие, увеличение конверсии сырья на 1,6 мас.%, и выхода бензина на 1,1 мас.%.

В 2013-14 гг, в кратчайшие сроки ООО «ИСХЗК» разработал и внедрил инновационную технологию производства гранулированных катализаторов крекинга семейства Адамант для установок с движущимся слоем типа 43-102. Успешные промышленные испытания, проведенные в прошлом году на 5 из 10 действующих в РФ установок, подтвердили высокие физико-механические свойства катализаторов (износоустойчивость, термическая стабильность и др.) и выход суммы светлых продуктов до 70-72 мас% на сырье. Наглядно продемонстрирована возможность и целесообразность освобождение от импортозависимости в американском продукте, а ликвидация монополии/сговора на рынке РФ привела к снижению цен на катализаторы данного типа на 40%, что позволяет государству в лице нефтяных компаний экономить свыше 20 млн. долларов в год.

На сегодняшний день для успешной работы существующих катализаторных производств с помощью мер господдержки необходимо создание условий требующих минимальных затрат:

- защита от демпинговых цен зарубежных поставщиков;
- разработка механизма регулирования отпускных цен на алюминий содержащие продукты, поставляемых для отечественных производителей катализаторов;
- доступ к кредитным ресурсам с льготными ставками при государственной поддержке;
- преференции в расположении заказов со стороны предприятий ТЭК РФ с государственным участием;
- создание единых центров сертификации катализаторной продукции.

**ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ  
КРЕКИНГА ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ»**

Гурьевских С.Ю.

*ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»*

GUREVSKIKH.SYU@OMSK.GAZPROM-NEFT.RU

С 1982 г. на территории ОНПЗ существует производство микросферических катализаторов крекинга. На сегодняшний день ОАО «Газпром нефть» является единственной компанией в СНГ, которая производит катализатор крекинга по собственной уникальной технологии и использует на 3-х собственных установках каталитического крекинга, суммарной мощностью 6 млн. тонн/год по сырью. Технология производства катализаторов крекинга ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» разработана в тесном сотрудничестве с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН), в результате которого происходит разработка новых марок катализатора, внедрение их в производство, а также научно-техническое сопровождение при эксплуатации катализатора на установках.

В связи с ужесточением требований к качеству моторных топлив на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» в 2010 – 2013 гг. реализована технология производства биеоолитных катализаторов крекинга, обладающих свойствами повышения октановых характеристик бензина крекинга и увеличения содержания олефинов в ППФ и ББФ:

- в 2010 г. технология биеоолитных катализаторов на основе ультрастабильного цеолита НРЗЭУ;

- в 2013 г. технология биеоолитных катализаторов на основе ультрастабильного цеолита НРЗЭУ с пониженным содержанием РЗЭ.

Технология биеоолитных каталитических систем основана на применении цеолитов двух типов: Y и ZSM-5. При постоянном составе каталитической системы обеспечивается увеличение октановых характеристик бензина крекинга, с сохранением его отбора и увеличением содержания олефинов в газовых продуктах. Снижение содержания РЗЭ в катализаторе на 50% позволило повысить октановые характеристики бензина и содержание олефинов в газовых продуктах крекинга.

Опыт эксплуатации биеоолитных катализаторов крекинга в 2011 – 2014 г. на собственных установках ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» подтвердил эффективность технологии производства биеоолитных катализаторов крекинга со сниженным содержанием РЗЭ. На комплексе глубокой переработки нефти КТ-1/1 наблюдается увеличение октановых характеристик бензиновой фракции ИОЧ до 92,4, МОЧ до 81,8, при отборе бензиновой фракции до 55 % масс. На установке 43-103 наблюдается увеличении октановых характеристик бензиновой фракции ИОЧ до 91,8 МОЧ до 80,8 при отборе бензиновой



### ПС-3

фракции до 50 % масс. Также наблюдается увеличение содержания пропилена в ППФ и бутиленов в ББФ до 85% и на 55% соответственно в газовых продуктах установок 43-103 и КТ-1/1.

В 2013 г. проведена независимая оценка катализатора ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» на пилотной установке FCC в Научно-Исследовательском Институте Технологий (CPERI) г. Салоники Греция. Проведенные испытания подтвердили высокие эксплуатационные характеристики биеолидного катализатора крекинга производства ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» и показали перспективность отечественной технологии производства биеолидных катализаторов.

С апреля 2014 г. биеолидный катализатор марки М используется на установке Г-43-107 ОАО «Газпромнефть-МНПЗ». На май 2015 г. степень обмена каталитической системы составила более 55 %. По анализу МАТ при данной степени обмена наблюдается увеличение отбора бензиновой фракции на 2 – 2,5 % масс., по сравнению с результатами анализа ранее используемого конкурентного катализатора. Тенденция увеличения отбора бензина подтверждается также и по данным материального баланса установки. При дальнейшем увеличении степени замены прогнозируется повышение отбора бензиновой фракции на установке до 55,0 % масс.

Технология производства катализаторов крекинга ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ» продолжает развиваться – в настоящее время реализуется программа повышения эффективности катализаторного производства ОНПЗ, завершение которой намечено на 1 – 2 квартал 2016 года. Целью данной программы является модернизация блока производства ультрастабильного цеолита Y, что позволит осуществить выпуск новой марки катализатора «Авангард», обеспечивающей существенное повышение октановых характеристик бензиновой фракции при сохранении ее максимального отбора. Также в рамках программы планируется пуск в эксплуатацию первой в РФ, пилотной установки каталитического крекинга FCC, которая позволит значительно увеличить спектр предоставляемых сервисных услуг, организовать испытания новых марок катализатора крекинга.

## КРЕКИНГ РАЗЛИЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Доронин В.П.

*ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

DORONIN@INCP.RU

Крекинг различных нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах в желаемые продукты требует значительных изменений в компонентном составе и качестве компонентов катализаторов. В работе приведены подходы к созданию катализаторов крекинга различного нефтяного сырья с варьированием продуктов крекинга и их качества.

### ***Крекинг вакуумного газойля в направлении получения высокооктанового бензина***

Микросферические катализаторы крекинга являются сложными композиционными материалами, состоящими из одного или двух цеолитов и матрицы, которая, в свою очередь состоит из наполнителя (природной глины) и различных связующих.

Так как катализаторы крекинга являются твердыми кислотами, то при разработке таких систем в первую очередь возникает необходимость в исследовании природы кислотных свойств и их силы. В работе приведены результаты исследования кислотных свойств цеолитов типа Y и ZSM-5, а также компонентов матрицы катализаторов (аморфного алюмосиликата, оксида алюминия, активированной бентонитовой глины).

Важной проблемой в создании катализаторов для данного направления превращения вакуумного газойля является формирование структурных свойств как цеолитного компонента (формирование микро – мезопористой структуры цеолита), так и катализатора в целом (соотношения мезо – и макропор).

Следующей задачей для катализаторов является обеспечение механических свойств (насыпной вес, устойчивость к истиранию и расколу, низкие эрозионные свойства катализатора).

### ***Крекинг вакуумного газойля в направлении получения легких олефинов (глубокий каталитический крекинг)***

Катализатор крекинга вакуумного газойля в направлении получения легких олефинов должен обеспечивать трехстадийный крекинг:

- первичный крекинг тяжелых молекул сырья на высокоактивной матрице;
- крекинг на широкопористом цеолите типа HPЗЭУ с минимальным вкладом реакций переноса водорода до углеводородов бензинового ряда;
- крекинг на среднепористом цеолите типа HZSM-5 с минимальным вкладом реакций переноса водорода до легких олефинов.

### ***Совместный крекинг вакуумного газойля и растительных масел в направлении получения высокооктанового бензина***

## КС-1

В работе рассмотрен возможный вариант катализатора для совместного крекинга вакуумного газойля и растительных масел. Показана роль растительных масел в обеспечении эффективного крекинга вакуумного газойля на цеолитсодержащих катализаторах.

### *Крекинг бутан – бутиленовой фракции для получения этилена и пропилена*

Крекинг бутан – бутиленовой фракции для получения этилена и пропилена уже не требует создания высокоактивной матрицы катализатора. Основной задачей для данных превращений является регулирование свойств цеолитного компонента катализатора для варьирования соотношения выходов этилен/пропилен в конечных продуктах.

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ  
ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ПРОИЗВОДСТВА  
КАТАЛИЗАТОРОВ В МИРЕ И РФ**

Крюков О.В.

*ОАО "СвНИИИПП", Новокуйбышевск*

**Введение.**

Процесс каталитического крекинга в нефтепереработке - главный при производстве моторных топлив и сердце практически каждого НПЗ. Это наиболее сложный из известных технологический процесс, соединивший в себе достижения разных областей науки и техники: физики, химии, катализа, материаловедения и др. Производство катализаторов каталитического крекинга является самым крупнотоннажным среди всех катализаторов.

До настоящего времени в мире эксплуатируются установки 2-х типов: а) с кипящим слоем катализатора (ККФ) и б) с движущимся слоем катализатора (ТСС) – устаревшая технология, разработанная в 40-х годах прошлого столетия.

**Каталитический крекинг с кипящим слоем катализаторов в мире**

В мире работают > 400 установок каталитического крекинга с общей загрузкой по сырью не менее 950 млн.т/г. Наибольшее количество действующих установок с кипящим слоем катализатора построено по лицензиям компании UOP. Компании UOP (США) и AXENS (Франция) – мировые лидеры по лицензированию современных технологий.

Более 30% мировых мощностей расположены в Северной Америке. До 2020 г прогнозируется рост процессов ККФ на 1.4% в год с увеличением общего объема крекирования сырья на ~100 млн.т/г и более. Основной прирост ожидается в Азиатско-Тихоокеанском регионе (~70 млн.т) и на Ближнем Востоке (~30 млн.т), а в Европе, наоборот, снижение.

Существенный рост отмечен в технологиях ККФ, повышающих выхода легких олефинов для нефтехимии

**Каталитический крекинг с кипящим слоем в РФ и СНГ**

В РФ и СНГ - 17 установок ККФ суммарной мощностью по сырью ~30 млн. тн/г, что не превышает 3% мировых мощностей, в т.ч. 10 – в РФ (~18 млн.т/г по сырью), в Украине – 3, по одной установке в Азербайджане, Белоруссии, Казахстане и Туркменистане. Наиболее распространены установки типа Г-43-107, Грознефтехим (6). По лицензиям зарубежных компаний построены 4 новых установки.

На период до 2020 года планируется ввод 8 новых установок суммарной мощностью по сырью ~14 млн.тн/год: из них 6 (~ 10 млн.тн/год) в РФ, и 2 (~ 4 млн.тн/год) в Казахстане. Все - по лицензиям зарубежных компаний. Установки, планируемые в РФ, предназначены для крекинга ВГО, в то время как оба проекта в Казахстане - для крекинга остатков.

### **Каталитический крекинг с движущимся слоем катализатора в мире и РФ**

Всего в мире 12 установок крекинга с движущимся слоем катализатора суммарной загрузкой по сырью ~ 5 млн.т/г, построенные в 50-х годах прошлого века, продолжают работу. Из них в РФ работают 10 установок (в т.ч. 7 в НК «Роснефть»), по одной - в Канаде и Финляндии. До 2020 г все установки с движущимся слоем катализатора будут выведены из эксплуатации по мере ввода в действие новых установок ККФ и гидрокрекинга.

### **Мировой рынок катализаторов каталитического крекинга кипящего слоя**

Мировое потребление катализаторов ККФ составляет ~700 тыс.т/г, а действующих производственных мощностей не менее 800 тыс.т. Доля рынка по регионам составляет около: 34% Северная Америка, 37% Азия (в т.ч. ~22% Китай), 8% Южная Америка, 2% Африка, 13% Европа, 4% Ближний Восток, 2% РФ+СНГ. Глобальные производители - Albemarle (США), Basf (Германия), Grace (США) обеспечивают потребности мирового рынка на ~70 %, региональные доминируют на своих «полях»: в Китае, Бразилии и Японии. До 2020 г потребление катализаторов ККФ будет расти на 1.5% в год и увеличится на более чем 115 тыс.тн. Основной прирост ожидается в странах Азии ~65 тыс.т (в т.ч. 35 тыс.т в Китае) и Ближнего Востока – ~30 тыс.т

### **Рынок катализаторов каталитического крекинга кипящего слоя в РФ и СНГ**

В настоящее время общая потребность в катализаторах ККФ РФ и СНГ составляет 16-18 тыс.т/год в отношении ~ 50:50, т.е. суммарно ~2.5% мирового рынка. На рынках РФ и СНГ доминирует Grace (~60%), последнее время все заметнее роль Российских производителей. До 2020 дополнительный спрос на катализаторы ККФ в РФ и СНГ составит 12 тыс.т/г в пропорции ~50:50, а конкуренция со стороны российских производителей катализаторов усилится.

### **Рынок катализаторов каталитического крекинга с движущимся слоем**

Мировая потребность в «шариковых» катализаторах крекинга составляет ~5-6 тыс.т, в т.ч. ~4 тыс.тн в РФ. До недавнего времени рынок делили между собой БАСФ (Германия) и СЗК (г. Салават). В 2013-14 году появился новый лидер – Ишимбайский СХЗК, благодаря инновационному подходу которого вопрос импорто замещения катализаторов этого типа будет решен полностью уже в этом году.

### **Заключение.**

Не менее 70% потребностей мирового рынка катализаторов удовлетворяются американскими компаниями или с фабрик, расположенных в США. Региональные производители наглядно демонстрируют, что могут успешно конкурировать и лидировать на «своих полях»: Китай, Япония, Бразилия. Рынок РФ и СНГ не является исключением, на нем назрели и идут полным ходом перемены, ведущие к формированию нового регионального лидера - Ишимбайского СЗК на ближне срочную перспективу по крайней мере.

# Стендовые доклады



**МЕЗОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ СО СТРУКТУРОЙ МСМ-41 КАК КАТАЛИЗАТОР  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Фурда Л.В., Павлов А.А., Лисняк В.В., Лебедева О.Е.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород*

FURDA@BSU.EDU.RU

В настоящее время одним из перспективных способов переработки промышленных и бытовых полимерных отходов является термическая деструкция с применением катализаторов, в частности алюмосиликатов. Их использование позволяет значительно снизить температуру процесса деструкции и направленно регулировать состав целевых продуктов.

Настоящая работа посвящена изучению активности исходного и модифицированного органическими кислотами Н-МСМ-41 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ) в деструкции полиэтилена, полипропилена, а также их смеси (1:1). Ожидалось, что кислотное модифицирование мезопористого силикатного материала окажет положительное влияние на его каталитическую активность.

Модифицирование Н-МСМ-41 проводили путем обработки растворами щавелевой и винной кислот (0,5 М) с последующим промыванием дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушиванием образцов при температуре 100 - 110°C до постоянной массы. Термокatalитическое разложение проводили в установке проточного типа в токе аргона. В качестве реакционной смеси готовили пленки с соотношением катализатор: полимер 1 : 10.

Максимальный выход жидких углеводородов (86% масс.) наблюдался при разложении полипропилена на исходном образце катализатора. В случае полиэтилена и смеси полиэтилена с полипропиленом образуются как жидкие, так и твердые продукты деструкции. Выход жидких углеводородов составил 28 и 57 % соответственно. Модифицированные кислотами образцы проявили низкую активность в деструкции полиолефинов.

Возможно, соотношение продуктов после модифицирования перераспределилось в пользу углеродных отложений. Изучены характеристики углеродных отложений на всех образцах катализаторов.



**ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МИКРО/МЕЗОПОРИСТЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ТИПА SBA-15/ЦЕОЛИТ В ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИИ СРЕДНИХ  
ДИСТИЛЛЯТОВ**

Наранов<sup>1</sup> Е.Р., Максимов<sup>1,2</sup> А.Л., Караханов<sup>1</sup> Э.А.

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

NARANOV@PETROL.CHEM.MSU.RU

В последние годы во многих странах уделяется повышенное внимание качеству моторных топлив. Так, дизельное топливо класса 5 должно содержать не более 8 масс.% полиароматических соединений и не более 10 ppm серы. Наилучшие результаты по очистке дизельных фракций достигаются при использовании двухстадийных процессов гидродеароматизации [1]. При этом для получения компонентов дизельных топлив с высоким цетановым числом важным является протекание на кислотных центрах катализатора процессов гидродециклизации.

В настоящей работе исследовалась оптимизация сульфидных катализаторов путём модификации структуры и кислотных свойств мезопористого носителя за счет введения нанокристаллитов цеолитов для повышения активности и селективности Ni-W катализаторов гидрирования в процессах гидродециклизации образующихся продуктов. Разработаны методики приготовления нанесенных NiS-WS<sub>2</sub> катализаторов, носителями которых служат композиции SBA-15/цеолит β и SBA-15/цеолит ZSM-5, содержащие мезопористый силикат SBA-15. Полученные катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследований. Показано, что катализаторы типа NiS-WS<sub>2</sub>/SBA-15/цеолит обладают высокой активностью в гидрировании модельных смесей в присутствии сернистых соединений. Установлено влияние кислотности носителя на гидрокрекирующую активность катализатора. Проведены эксперименты по гидрированию как модельных смесей, так и дизельных фракций.

Список литературы.

1. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.//Catalysis Today. 2010. V. 153. P. 1-68.

**КОНВЕРСИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА MgHZSM-5:  
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА**

Дедов<sup>1</sup> А.Г., Локтев<sup>1</sup> А.С., Голиков<sup>1</sup> С.Д., Колесниченко<sup>2</sup> Н.В., Хиврич<sup>2</sup> Е.Н., Колесникова<sup>2</sup>  
Е.Е., Синельников<sup>3</sup> А.А., Исаева<sup>1</sup> Е.А.

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, <sup>2</sup>  
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

<sup>3</sup>Воронежский государственный Университет, Воронеж  
GENCHEM@GUBKIN.RU

Превращение диметилового эфира (ДМЭ) в олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> позволяет получать ценные полупродукты нефтехимии переработкой метаносодержащего сырья. Эффективными катализаторами этого процесса являются модифицированные цеолиты ZSM-5. Целью работы было изучение влияния способа синтеза цеолита на каталитические свойства MgHZSM-5 в превращении ДМЭ в низшие олефины.

Для приготовления катализаторов конверсии ДМЭ нами были синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами цеолиты ZSM-5 с кремнеземным модулем 87. Синтез выполняли традиционным гидротермальным и новым гидротермально-микроволновым методами. Часть порошка цеолита, синтезированного гидротермально-микроволновым методом, подвергали щелочной обработке для формирования дополнительной мезопористой структуры. Для сравнения изучен цеолит ИК-17-1 производства Новосибирского завода химконцентратов структуры ZSM-5 с кремнеземным модулем 36. Характеристики цеолитов приведены в таблице.

Таблица 1. Синтезированные и исследованные цеолиты.

Шифр цеолита	Способ синтеза	S уд., м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Степень кристалличности	Средний размер кристаллитов, мкм	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HZSM-5мв	гидротермально-микроволновой	325	100	2	87
HZSM-5гт	гидротермальный	328	85	0,2-0,5	87
HZSM-5мво	гидротермально-микроволновой после щелочной обработки	276	83	2	-
HZSM-5п	ИК-17-1	239	93	0,2-0,5	36

Фазовый состав цеолитов, по данным РФА, соответствует ZSM-5 (характеристические пики при 2θ 7-10 и 20-25°). Степень кристалличности синтезированных цеолитов рассчитана как сумма интенсивностей пиков в области 2θ = 22-25°, отнесенная к сумме интенсивностей этих пиков для эталонного образца (Tetrapropylammonium ZSM-5 (MFI), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=160 с сайта International zeolite association) и умноженная на 100% [1]. Сравнение интенсивностей

## СД-К03

характеристических пиков показало, что степень кристалличности HZSM-5<sub>мв</sub> совпадает с эталоном и выше, чем у аналога, полученного гидротермальным синтезом и чем у HZSM-5<sub>п</sub>. В цеолите после щелочной обработки наблюдалось уменьшение интенсивности характеристических пиков при  $2\theta$  7-10 и 20-25°, связанное с частичным разрушением кристаллической решетки. По данным просвечивающей электронной микроскопии, средний размер прямых каналов составил 0,98 нм для HZSM-5<sub>п</sub>, 0,83 нм для гидротермально синтезированного образца, 0,77-0,79 нм для гидротермально-микроволнового образца, что выше известного из литературы среднего размера пор для пентасилов (0,5-0,6 нм). В процессе щелочной обработки зафиксировано образование мезопор размером порядка 8 нм.

Катализаторы конверсии ДМЭ получали введением ионов Mg в количестве 1% мас. методом полного влагопоглощения. В процессе конверсии ДМЭ на всех исследованных катализаторах происходило образование олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (таблица 2).

Таблица 2. Результаты превращений ДМЭ на цеолитсодержащих катализаторах

Шифр катализатора	Конверсия, %	Селективность по олефинам C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , % мас.	Выход олефинов C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , % мас.
MgHZSM-5 <sub>мв</sub>	82	61	50
MgHZSM-5 <sub>гт</sub>	21	76	16
MgHZSM-5 <sub>мво</sub>	86	68	54
MgHZSM-5 <sub>п</sub>	27	75	20

Из таблицы 2 видно, что на катализаторах MgHZSM-5<sub>мв</sub> и MgHZSM-5<sub>мво</sub> выход суммы олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> составил 50-54%, а на катализаторах MgHZSM-5<sub>п</sub> и MgHZSM-5<sub>гт</sub> – 20 и 16% соответственно.

Таким образом, использование катализаторов на основе цеолитов ZSM-5, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, позволяет получать из ДМЭ низшие олефины с более высоким выходом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 14-03-31816).*

### Список литературы

1. Y. Cheng, R.H. Liao, J.S. Li, X.Y. Sun, L.J. Wang. // Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 206. P. 445-452.

**ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАПСОВОГО МАСЛА  
В ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ**

Дедов А.Г., Локтев А.С., Исаева Е.А., Голиков С.Д., Часова О.Д., Гавиров Б.А.

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

GENCHEM@GUBKIN.RU

Целью исследования является разработка эффективных каталитических систем для получения ценных продуктов нефтехимии – ароматических углеводородов (АрУ), средних дистиллятов, олефинов из непищевых масел растительного происхождения. Нами отработаны лабораторные методики гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза цеолитов типа ZSM-5 и формирования в матрице цеолитов дополнительной мезопористой структуры. Методом рентгеновской дифрактометрии доказано, что все синтезированные цеолиты относятся к структурному типу MFI (ZSM-5, характеристические пики при  $2\theta$  7-10 и 20-25°).

Синтезированные гидротермальным методом цеолиты ZSM-5 в зависимости от типа использованного темплата обозначены HZSM-5гт, HZSM-5силикалит (темплат - гидроксид тетрапропиламмония), HZSM-5гт бст (без темплата). Синтезированный гидротермально-микроволновым методом цеолит с использованием гидроксида тетрапропиламмония в качестве темплата обозначен HZSM-5мв. Также исследовался цеолит ИК-17-1 (Новосибирский завод химконцентратов), обозначенный HZSM-5пр. Катализаторы HZSM-5гт и HZSM-5пр также подвергли обработке водным раствором едкого натра (десиликатизации) с целью формирования в их матрице дополнительной мезопористой структуры. Полученные материалы обозначены HZSM-5гт дс и HZSM-5пр дс.

На основе цеолитов в H- форме синтезировали катализаторы, содержащие ионы цинка и хрома. Полученные материалы, в зависимости от количества добавки (% мас.) обозначены: HZSM-5пр +1% Zn, 1%Cr, HZSM-5гт +1% Zn, 1%Cr, HZSM-5мв +1% Zn, 1%Cr, HZSM-5пр дс +1% Zn, 1%Cr. Катализаторы в непротированной и протированной форме испытаны в реакции гидроконверсии рапсового масла (скорость подачи масла  $5,5 \pm 0,1$  г/г кат ч<sup>-1</sup>, водорода 3,5 л ч<sup>-1</sup>,  $t = 598-608^\circ\text{C}$ ). Результаты приведены в таблице. Конверсия рапсового масла во всех опытах составила 100%. Видно, что протирование цинком и хромом, а также формирование в структуре цеолита дополнительных мезопор повышают выход жидких продуктов, преимущественно, АрУ. Максимальные выходы АрУ 40-42% получены на синтезированном нами катализаторе HZSM-5гт +1% Zn, 1%Cr и на катализаторе HZSM-5пр дс +1% Zn, 1%Cr, полученном после десиликатизации и протирования цеолита марки ИК-17-1.

## СД-К04

Таблица – Результаты гидроконверсии рапсового масла.

Катализатор	Выход углеродсодержащих продуктов, % мас.				
	АpУ	Жидкие алифатич.	Σ С-содержащих газов	Газообразные алкены	Кокс, смолы
HZSM-5пр	28	4	57	19	2
HZSM-5гт	21	4	55	39	13
HZSM-5пр дс	36	2	49	15	3
HZSM-5гт дс	29	2	56	43	2
HZSM-5пр +1% Zn, 1%Cr	34	11	47	12	5
HZSM-5гт +1% Zn, 1%Cr	42	1	52	29	1
HZSM-5мв +1% Zn, 1%Cr	27	1	67	42	1
HZSM-5пр дс +1% Zn, 1%Cr	40	8	40	10	2
HZSM-5гт бст	15	39	39	23	2
HZSM-5 Силикалит	11	34	48	26	1

Катализатор HZSM-5мв +1% Zn, 1%Cr на основе цеолита, синтезированного новым гидротермально-микроволновым методом, а также гидротермально синтезированные непромотированные HZSM-5гт и HZSM-5гт дс показали максимальный выход газообразных алкенов 39-43%.

Синтезированные гидротермальным методом силикалит и цеолит ZSM-5 без добавления органического темплата отличались тем, что позволяли получать жидкие алифатические углеводороды с выходом 34-39%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 14-03-31816).*

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ N-МЕТИЛАНИЛИНА НА МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Белова<sup>1</sup> М.В., Пономарева<sup>1,2</sup> О.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

BELOVA.MSU@GMAIL.COM

N-метиланилин находит широкое применение в качестве сырья в химической, фармацевтической и лакокрасочной промышленности, а также используется как добавка при изготовлении резин, синтетических каучуков, взрывчатых веществ и стабилизаторов пироксилиновых порохов. В настоящее время в промышленности N-метиланилин получают в две стадии: гидрированием нитробензола водородом с последующим алкилированием полученного анилина. Поскольку оба процесса могут протекать при близких условиях, изучение процесса синтеза N-метиланилина в одну стадию и поиск катализатора для данного процесса представляет собой актуальную научную задачу.

Процесс одностадийного синтеза N-метиланилина из нитробензола и метанола исследовали на бифункциональных катализаторах, сочетающих в себе гидрирующую и алкилирующую функции. Физико-химические свойства синтезированных каталитических материалов были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, ТПВ водородом, EXAFS. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 300 °С, мольном отношении реагентов нитробензол : метанол : водород = 1:3:4,5; в широком интервале массовых скоростей подачи сырья. Для выбора оптимальных компонентов катализатора реакции гидрирования нитробензола водородом и алкилирования анилина метанолом были изучены по отдельности. В качестве гидрирующего компонента были протестированы металлы X группы (Ni, Pd, Pt), а также серебро и медь. Среди изученных катализаторов благородные металлы показали наивысшую активность в гидрировании, конверсия нитробензола составила 98%, однако наряду с анилином на данных системах образовывалось значительное количество бензола. С другой стороны, серебро, никель и медь продемонстрировали селективность по анилину, равную 100%. Алкилирование анилина метанолом проводили на различных молекулярных ситах – цеолитах BEA, FAU (Y), MFI и мезопористом материале Al-MCM-41. H-формы исходных цеолитов показали довольно низкую активность в N-алкилировании при 300 °С, однако модифицирование молекулярно-ситовых катализаторов введением 7,5 мас.% меди привело к увеличению активности в 5 – 10 раз, тогда как при модифицировании другими металлами такого эффекта не наблюдали. Этот результат может быть связан с увеличением количества Льюисовских кислотных центров в медьсодержащих образцах. По данным ТПД NH<sub>3</sub>,

## СД-К05

модифицирование носителей медью увеличивает общую кислотность образцов. При этом по ИКС адсорбированного пиридина на медьсодержащих образцах осуществляется обмен протонов цеолита на катионы  $\text{Cu}^+$ , что подтверждается отсутствием полосы пиридина, связанного с Бренстедовскими кислотными центрами ( $1540 \text{ см}^{-1}$ ), тогда как интенсивность характеристической полосы пиридина, адсорбированного на Льюисовских кислотных центрах, увеличивается с добавлением меди ( $1452 \text{ см}^{-1}$ ).

Для проведения каталитических экспериментов по гидроалкилированию нитробензола метанолом были выбраны молекулярно-ситовые катализаторы, модифицированные медью. Основными продуктами реакции были N-метиланилин, N,N-диметиланилин и толуидины. Лучшие каталитические результаты были получены на образце Cu/Al-MCM-41, что находится в хорошем соответствии с высокой площадью поверхности данного образца и количеством активных центров. Начальная скорость образования N-метиланилина на этом катализаторе была на порядок выше по сравнению с цеолитными медьсодержащими катализаторами. Однако наиболее высокую селективность по целевому продукту (97%) продемонстрировал образец Cu/MOR. При проведении реакции на катализаторе Cu/Al-MCM-41 был отмечен достаточно высокий вклад N,N-диметиланилина (25%), что может быть связано с большим размером пор этого образца. Результаты экспериментов показывают, что Cu-содержащие молекулярные сита являются перспективными катализаторами для одностадийного синтеза N-метиланилина.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

**ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНА ИЗ ЭТАНОЛА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**Першин<sup>1</sup> Н.А., Сушкевич<sup>1</sup> В.Л., Пономарева<sup>1,2</sup> О.А., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.<sup>1</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

VITALY.SUSHKEVICH@GMAIL.COM

В связи с исчерпанием запасов углеводородного сырья в настоящее время все большую актуальность приобретает исследование и внедрение химических процессов, использующих в качестве сырья возобновляемые ресурсы. Одним из перспективных процессов является разработка процесса получения ацетона из возобновляемого сырья – этилового спирта, получаемого ферментацией растительной массы. Ацетон, широко используемый как растворитель, сырье для получения бисфенола-А, волокон и пороха, а также для нужд лакокрасочной промышленности, в настоящее время получают как побочный продукт в кумольном способе получения фенола из пропилена и бензола. Однако стоит учесть, что в качестве сырья в кумольном процессе используются продукты нефтепереработки, следовательно, и производство ацетона становится сильно зависимым от колебаний мирового рынка углеводородов. Кроме того, на сегодняшний день во многих странах мира отсутствуют как источники добычи углеводородов, так и комплексы нефтегазопереработки.

Процесс получения ацетона из этанола был изучен на оксидных катализаторах, содержащих CaO и ZnO в различных мольных соотношениях (ZnO:CaO=1:9, 1:1, 9:1), полученных методом смешения суспензий свежесожденных гидроксидов соответствующих металлов а также на силикалите и мезопористом молекулярном сите MCM-41 с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100, модифицированных кальцием и цинком методом пропитки по влагоемкости из нитратов соответствующих металлов. Исходные и модифицированные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературной адсорбции азота, ТПД NH<sub>3</sub>, ИК спектроскопии адсорбированного пиридина и CO<sub>2</sub>.

Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении при температуре 400 °С, массовых скоростях подачи сырья 2,6 ч<sup>-1</sup> в случае использования 10 мас.% раствора этанола в воде и 2,2 ч<sup>-1</sup> в случае использования 80 мас.% раствора этанола в воде соответственно.

По данным низкотемпературной адсорбции азота все образцы на основе ZnO и CaO имеют низкую удельную площадь поверхности, которая не зависит от соотношения оксидов, и характеризуются низким объемом пор, при этом диаметр пор линейно увеличивается с ростом содержания цинка в образцах катализаторов. Методами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и термопрограммированной десорбции аммиака было показано наличие на поверхности катализаторов льюисовских кислотных центров средней силы, причем количество их невелико и не зависит от соотношения цинка и кальция в образцах



## СД-К06

катализаторов. С помощью метода ИК-спектроскопии адсорбированного  $\text{CO}_2$  установлено, что на поверхности кальциево-цинковых оксидных катализаторов, а также силикалита и МСМ-41 присутствуют сильные основные центры, наличие которых обусловлено присутствием  $\text{CaO}$ , поскольку их количество коррелирует с содержанием  $\text{CaO}$  в образцах катализаторов.

Изучение влияния состава катализатора на конверсию этанола в ацетон показало, что с увеличением содержания  $\text{CaO}$  в образце конверсия этанола и селективность по ацетальдегиду – снижаются, тогда как селективность по целевому продукту реакции – растет. Это свидетельствует о том, что первая стадия реакции, дегидрирование этанола в ацетальдегид, протекает на  $\text{ZnO}$ , тогда как для образования ацетона требуются сильные основные центры.  $\text{ZnO/CaO}$  катализаторы были более активны, чем  $\text{Zn-}$ ,  $\text{Ca-}$  содержащие силикалит и МСМ-41.

Исследование влияния соотношения воды и этанола в сырье позволило установить, что использование разбавленного этанола позволяет существенно повысить селективность по ацетону. Для систем  $\text{ZnO/CaO}$  при изменении состава реакционной смеси меняется тип активных центров, а именно: при использовании 80 мас.% этанола в качестве сырья, реакция протекает на сильных основных центрах, а при использовании 10 мас.% этанола – на льюисовских кислотных центрах средней силы

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума РАН №25.*

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА  
ФИШЕРА–ТРОША В ПРИСУТСТВИИ ФОЖАЗИТОВ**

Кульчаковская<sup>1</sup> Е.В., Асалиева<sup>1,3</sup> Е.Ю., Синева<sup>1,2</sup> Л.В., Мордкович<sup>1,2</sup> В.З.

<sup>1</sup>ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк

<sup>2</sup>ООО «ИНФРА технологии», Москва

<sup>3</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва

E.KULCHAKOVSKAYA@TISNUM.RU

Благодаря уникальным свойствам цеолиты нашли широкое применение в процессах каталитического крекинга, нефтехимического синтеза и др., так как в их присутствии может быть получен продукт, содержащий молекулы желаемого размера и формы. Проблема варьирования состава получаемого продукта является актуальной и в синтезе Фишера–Троша (СФТ). В связи с этим последнее время интерес исследователей все больше стали привлекать цеолиты в качестве компонентов носителей кобальтовых катализаторов СФТ. Разработка новых каталитических систем, которые в дальнейшем могут быть использованы в СФТ, обусловлена необходимостью селективного получения синтетической нефти высокого качества (не содержащей соединений серы и азота и ароматики) из смеси СО и Н<sub>2</sub> в одну стадию. Известно, что получаемые в ходе синтеза углеводороды могут подвергаться вторичным превращениям в присутствии твердых кислот, к которым относятся цеолиты [1], благодаря чему можно получить продукт, не требующий дальнейшей стадии гидрооблагораживания. В связи с этим актуальным становится понимание роли цеолита в процессах, протекающих в таких системах.

Целью данной работы явилось изучение влияния формы цеолита типа фожазит на состав продуктов СФТ, образующихся в присутствии пропиточного катализатора 20%Со/цеолит. В работе использовали цеолиты с модулями (Si/Al) 30 и 2. Высококремнеземный цеолит был представлен H-формой (НУ), низкокремнеземный — катионной (NaX). Со наносили пропиткой на композитный носитель, состоящий из цеолита, металлического алюминия для отвода тепла сильно экзотермической реакции ФТ и связующего. Носители формовали экструзией с последующими высушиванием, прокаливанием и измельчением.

Оба катализатора были активны в СФТ, однако характер наблюдаемых зависимостей заметно отличался. Повышение температуры синтеза привело к равномерному росту конверсии СО в присутствии катализатора на основе цеолита НУ, которая составила 66% при температуре 230°C (Рис. 1а). В присутствии катионной формы фожазита конверсия СО резко увеличивалась (с 2 до 57%) при повышении температуры со 170 до 210°C, однако дальнейшее повышение температуры привело к незначительному росту конверсии, которая при 230°C составила 61%. К тому же, характерная для данной зависимости «ступенька» при

190–200 °С, вероятно, связанная с капиллярной конденсацией жидких продуктов синтеза, хорошо прослеживалась только в присутствии цеолита в Н-форме.

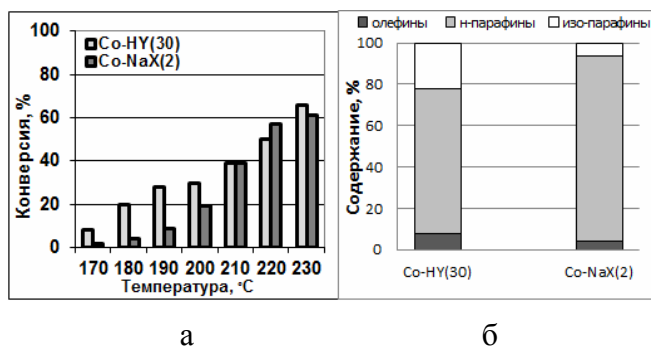


Рис. 1. Зависимость конверсии (а) и состава углеводородов  $C_{5+}$  (б) от формы цеолита в составе композитного Со катализатора ( $p=2$ МПа,  $H_2/CO=2$ ,  $O.c.=1000$  ч<sup>-1</sup>)

Состав углеводородов также зависел от формы цеолита (Рис 1б). Так, в присутствии катализатора на основе цеолита НУ образовывалось в 3,5 раза больше олефинов и в 2 раза больше изопарафинов, тогда как в присутствии образца на основе катионной формы образовывались в основном н-парафины (90%).

Таким образом, очевидно, что форма цеолита влияет как на основные показатели СФТ, так и на состав продуктов синтеза. Можно предположить, что механизм образования целевых продуктов в присутствии цеолитов в катионной и Н-формах различен. Так, известно, что цеолит в Н-форме активен в превращениях углеводородов на бренstedовских центрах по карбкатионному механизму при температурах выше 200°С [2, 3], тогда как подтверждений протекания превращений углеводородов по этому механизму в присутствии NaX найдено не было. Одной из вероятных причин этого различия в механизмах может служить то, что эти формы по-разному сорбируют воду, которая является неотъемлемым продуктом СФТ [4].

#### Список литературы.

1. J. Cejka, A. Corma, S. Zones. Zeolites and Catalysis// Copyright 2010 WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim — 2010. P.881
2. A. Corma, A.V. Orchilles. Microporous Mesoporous Mater., 2000, 21, p.35
3. L.V. Sineva, E.Yu. Asalieva, V.Z. Mordkovich, RUSS. CHEM. REV., 2015, 84, in press
4. А.А. Кубасов, Л.Е. Китаев, В.В. Ющенко, Я.В. Тихий, ВЕСТН. МОСК.УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ, 2005, 46, № 4, с.236.

**СУЛЬФИДНЫЕ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИПЕРИДИНИЕВОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА SBA-15**

Сизова<sup>1</sup> И.А., Онищенко<sup>1</sup> М.И., Максимов<sup>1,2</sup> А..Л.

<sup>1</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

ISIZOVA@MAIL.RU

Одним из крупнотоннажных каталитических процессов является гидроочистка, предполагающая очистку сырья в атмосфере водорода от гетероатомных примесей, таких как сера, азот и кислород, а также насыщение водородом непредельных углеводородов и гидрирование ароматических соединений [1]. Истощение запасов лёгких нефтей ведет к вовлечению в переработку всё более тяжёлых нефтяных фракций с высокими содержаниями серы и ароматических углеводородов. В связи с этим непрерывно возрастает внимание к процессам гидродеароматизации [2].

Традиционно, в качестве катализаторов гидроочистки нефтяных фракций используют сульфиды переходных металлов. В качестве промышленных катализаторов чаще всего используют промотированные кобальтом или никелем сульфиды молибдена или вольфрама [3]. Считается, что данная система является наиболее удачной по совокупности таких свойств, как активность, стабильность, а также стоимость. На основе этой системы к концу XX века были созданы сотни промышленных марок катализаторов гидрообессеривания, удовлетворяющие потребностям производства того времени [1]. Однако, данные о применении этих систем для процессов гидродеароматизации довольно скудны [4, 5]. Ужесточение экологических и экономических требований к качеству моторных топлив привело к структурной перестройке нефтеперерабатывающих комплексов, поскольку достижение необходимых показателей оказалось невозможным при использовании традиционных схем нефтепереработки и обычных катализаторов.

Получение и изучение каталитических свойств систем на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на поверхности пористых носителей в последнее время является актуальной задачей. Эти системы сочетают в себе эффективность как самой ионной жидкости, так и носителя, обеспечивающего легкость диффузии реагентов и продуктов в ходе каталитической реакции, кроме того, создание таких систем позволяет минимизировать количество дорогостоящей ионной жидкости за счет создания ее ультратонкого слоя на поверхности подложки катализатора [6].

В данной работе были получены сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы на основе мезопористого молекулярного сита SBA-15, на поверхность которого методом пропитки по влагоемкости была иммобилизована термостабильная ионная жидкость

## СД-К08

трифторметансульфонат 1-бутил-1-метилпиперидиния [BMPip]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Никель и вольфрам наносили в виде комплекса никель-тиовольфрамата 1-бутил-1-метилпиперидиния, который предварительно растворяли в ионной жидкости.

Полученные катализаторы были исследованы комплексом методов физико-химического анализа. Каталитические свойства полученного материала были исследованы в реакторе периодического действия в диапазоне температур 300-360°C и давлении водорода 5,0 МПа. В качестве модельного сырья использовали октен-1 и 10%-ный раствор нафталина в бензоле.

### Список литературы:

1. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. – Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2007, 206 с.
2. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. Москва, 2010, 389 с.
3. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Российский химический журнал. 2008. Т. 52, № 4. С. 41-52.
4. Nava, H., Pedraza, F., Alonso, G. Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulfide catalysts prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates // Catalysis Letters. 2005, Vol. 99, № 1-2, p. 65-71.
5. Aubert, C. et al. Factors affecting the hydrogenation of substituted benzenes and phenols over a sulfided NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Journal of Catalysis. 1988, Vol.112 (1), p. 12-20.
6. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. // Appl. Catal. A. General. 2010. V. 373. P. 1.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ В  
ПРОЦЕССЕ БИМТ**

Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

AKSENOV@CATALYSIS.RU

Использование мезопористых цеолитов и цеолитов с наноразмерными кристаллами в качестве катализаторов имеет большие перспективы в нефтепереработке и нефтехимии. По сравнению с цеолитами с микронным размером кристаллов данные системы обладают, как правило, повышенной активностью и стабильностью [1]. Исходя из этого, нами была выполнена работа по проверке возможности использования цеолитов с наноразмерными кристаллами в процессе БИМТ. Процесс БИМТ представляет собой технологию одностадийной переработки дистиллятов с концом кипения до 360°C, или газовых конденсатов в высокооктановые бензины, зимнее дизельное топливо и сжиженный газ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> [2-4].

Работа выполнена на цеолитах типа ZSM-5 с наноразмерными кристаллами в проточной установке при давлении 1.0 МПа и температуре 350 °С. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор ИК-30-БИМТ. Весовая скорость подачи сырья находилась в интервале 1.4–2.0 ч<sup>-1</sup>. В качестве сырья использовали стабильный газовый конденсат с концом кипения 370 °С.

Проведенные эксперименты показали, что при одинаковой скорости подачи сырья октановое число бензина получаемого на цеолитах с наноразмерными кристаллами на 8–10 пунктов выше, чем у бензина, получаемого на промышленном катализаторе ИК-30-БИМТ. При производстве бензина с одинаковым октановым числом, использование цеолитов с наноразмерными кристаллами снижает выход газа на 3 – 5 %, при увеличении нагрузки на катализатор в 1.5 раза по сравнению с промышленным катализатором. В результате использование цеолитов с наноразмерными кристаллами позволяют существенно улучшить экономику процесса БИМТ.

Список литературы.

1. Ali A. Rownaghi, Fateme Rezaei, Jonas Hedlund., Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 151, 26
2. Ечевский Г.В., Наука и технологии в промышленности, 2002, №2, с.62.
3. Патент РФ №2216569
4. Аксёнов Д.Г., Ечевский Г.В., Oil&Gas Journal Russia, 2012, №8, с.84.

**ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТА MFI НА ПРОЦЕСС ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ**

Павлов<sup>1</sup> В.С., Попов<sup>2</sup> А.Г.

<sup>1</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

PAVLOV\_KKPH@MAIL.RU

Промышленные катализаторы олигомеризации легких алкенов, содержащие брэнстедовские кислотные центры, имеют ряд недостатков, таких как низкая стабильность работы и крекинг образующихся в процессе реакции олигомеров. Поэтому целью данной работы являлось выяснение того, как локализация кислотных центров влияет на скорость дезактивации и селективность превращения легких алкенов, с целью разработки эффективного катализатора олигомеризации.

Для определения закономерностей дезактивации катализаторов и изучения влияния локализации кислотных центров на показатели процесса была синтезирована и исследована серия катализаторов на основе цеолита MFI, имеющих близкую общую кислотность, но разное соотношение кислотных центров на внешней поверхности кристаллов и внутри пор цеолита. Это достигалось за счет частичного отравления кислотных центров на внешней поверхности путем обработки образцов раствором тетраэтоксисилана.

Показано, что активность катализатора олигомеризации на основе цеолита структуры MFI определяется количеством брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Установлено, что нанесение оксида кремния на внешнюю поверхность кристаллов цеолита приводит к увеличению селективности по целевым фракциям C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> за счет снижения доли продуктов крекинга. Обнаружено, что дезактивация катализатора связана с отравлением кислотных центров на внешней поверхности кристаллов цеолита продуктами уплотнения, а стабильность работы катализатора может быть улучшена путем обработки поверхности кристаллов цеолита кремнийорганическими соединениями.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

**ДЕГИДРАТАЦИЯ 2,3-БУТАНДИОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Никитина<sup>1</sup> М.А., Сушкевич<sup>1</sup> В.Л., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

MARIANIKITINA88@GMAIL.COM

2,3-бутандиол является одним из продуктов переработки биомассы, который получают из сахаров ферментативным путем. Бутандиол может использоваться как растворитель, эфиры данного спирта находят применение в фармацевтических и косметических отраслях. Однако наибольший интерес представляют продукты дегидратации 2,3-бутандиола – метилэтилкетон (МЭК) и бутадие-1,3. МЭК широко используется как органический растворитель, тогда как бутадие-1,3 необходим для производства различных синтетических каучуков.

В качестве катализаторов процесса дегидратации могут выступать различные кислотные системы – оксиды металлов, гетерополикислоты, цеолиты и т.д. Известно, что основным продуктом дегидратации 2,3-бутандиола является МЭК [1], однако, меняя состав катализатора, его поверхностные характеристики и силу активных центров, представляется возможным влиять на селективность процесса. Целью данной работы стало исследование влияния силы и типа кислотных центров цеолита ВЕА на селективность процесса дегидратации 2,3-бутандиола.

В качестве катализатора с брэнстедовскими кислотными центрами был выбран цеолит ВЕА с соотношением Si/Al=75. Для создания системы с льюисовской кислотностью на основе ВЕА (75) был синтезирован катализатор Zr-ВЕА. Введение циркония в катализатор проводили методом пост-синтетического модифицирования. Цеолит ВЕА (75) вначале dealюминировали путем обработки концентрированной азотной кислотой, после чего обрабатывали раствором  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  в ДМСО. Вхождение Zr в тетраэдрические позиции каркаса цеолита доказывали методами РФЭС, ЯМР и УФ-спектроскопии. В качестве катализатора с низким содержанием центров использовали dealюминированный цеолит ВЕА (deAl ВЕА), который содержал как центры Брэнстеда, так и Льюиса. Для сравнения исследовали оксид кремния  $SiO_2$ , не содержащий кислотных центров.

Полученные катализаторы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, РФА и термопрограммируемой десорбции аммиака. Все цеолитные катализаторы имели структуру цеолита ВЕА и обладали близкими поверхностными характеристиками. Наличие центров Льюиса и Брэнстеда подтверждали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

Каталитическую активность полученных систем исследовали в реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Реакцию проводили при атмосферном давлении, температуре 250°C;



## СД-К11

массовую скорость подачи сырья варьировали в интервале 1 - 100 ч<sup>-1</sup>. Результаты тестирования показали, что брэнстедовские кислотные центры цеолитов (образец H-BEA(75)) способствуют селективному превращению бутандиола в МЭК, что согласуется с литературными данными. Наличие льюисовских центров (образец Zr-BEA) приводит к образованию большого количества тяжёлых продуктов конденсации исходного бутандиола с первичными продуктами дегидратации. Наиболее интересный результат показал катализатор deAl BEA. Несмотря на малое количество кислотных центров, данный материал показал высокую активность в дегидратации бутандиола, при этом наблюдали значительное увеличение селективности по бутадиеву-1,3, за счет снижения селективности по МЭК.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальными катализаторами получения метилэтилкетона являются цеолиты с брэнстедовскими кислотными центрами. Для получения бутадиена необходимы центры, как Льюиса, так и Брэнстеда, при этом их содержание должно быть низким. Присутствие большого количества льюисовских центров нежелательно, т.к. это приводит к конденсации первичных продуктов и образованию большого количества тяжелых продуктов.

Список литературы.

1. K. Frolich, C.E. Morrell // Chem. and Eng. News, V. 21, No 14 (1943), 1138

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА MFI НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОПАНА

Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваяев А.А., Левченко Д.А., Исаева Е.А., Олязаев А. Э.

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина, Москва*

GENCHEM@GUBKIN.RU

Исследовано превращение технического пропана с использованием катализаторов на основе синтезированных нами цеолитов MFI (ZSM-5) с кремнеземным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 87. Синтез цеолитов проводили методами гидротермального (HZSM-5гт) и гидротермально-микроволнового синтеза (HZSM-5мкв). В первом случае стальной автоклав с тефлоновым вкладышем, содержащий смесь реагентов, нагревали в муфельной печи. Во втором случае тефлоновый автоклав с реагентами нагревали в микроволновой установке SpeedWave-4 фирмы Berghof при мощности микроволнового излучения 60 Вт. Кристаллическая структура синтезированных материалов, по данным рентгенофазового анализа (РФА), дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом,  $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ , соответствует структурному типу MFI (наличие интенсивных пиков при  $2\theta$  7-10 и 20-25°). Синтезированные цеолиты в H-форме подвергали совместному промотированию ионами цинка и хрома, по 1% мас. от массы катализатора (1%Zn1%CrHZSM-5гт и 1%Zn1%CrHZSM-5мкв). Цеолиты в H-форме и промотированные цеолиты были испытаны в процессе превращения технического пропана, содержащего (% мас. по данным газожидкостной хроматографии) – пропан 80%, бутаны 17%, пропилен 2%, этан 1%,  $t = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , в кварцевом реакторе проточного типа. Результаты приведены в таблице.

Таблица. Результаты превращений технического пропана.

Шифр катализатора	HZSM-5гт	HZSM-5мкв	1%Zn1%Cr HZSM-5гт	1%Zn1%Cr HZSM-5мкв
t, °C	597-616	580-605	600-620	592-616
Конверсия, %	55	66	54	49
Селективность, % мас.				
Метан, этан	30	44	20	18
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> алкены	45	30	27	28
Жидкие алифатич.	1	0	1	1
Сумма АpУ	13	23	51	51
В том числе БТК	8	18	43	47
Кокс, смолы	11	3	1	2

Видно, что непромотированный HZSM-5мкв проявил большую активность по сравнению с HZSM-5гт: конверсия составила 66% и 55%. соответственно. Катализаторы проявляли преимущественно дегидрирующие и крекирующие свойства. Основными продуктами были C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкены, метан и этан. Селективность образования ароматических углеводородов (АpУ) на HZSM-5мкв составила 23%, в том числе бензол-толуол-ксилольной

## СД-К12

фракции (БТК) – 18%. Селективность по АрУ на катализаторе HZSM-5гт составила 13 %, по БТК – 8 %. Наблюдаемые отличия в поведении цеолитов могут быть связаны с выявленной методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) различной микроструктурой кристаллитов. Размеры кристаллитов в случае HZSM-5гт лежат в диапазоне 0,2-0,5 мкм, а в случае HZSM-5мкв размеры кристаллитов составили 2 мкм.

Введение цинкового и хромового промоторов увеличило вклад реакций дегидроциклизации. Преобладающими продуктами стали АрУ, преимущественно БТК. Показатели промотированных катализаторов с учетом погрешности эксперимента 3% были близки, но наблюдались некоторые отличия, связанные со способом синтеза исходного цеолита. На катализаторе 1%Zn1%CrHZSM-5гт конверсия практически не изменилась и составила 54%. Селективность по АрУ возросла с 13 до 51%, по БТК – с 8 до 43%. На катализаторе 1%Zn1%CrHZSM-5мкв конверсия уменьшилась с 66 до 49%. Селективность по АрУ возросла с 23 до 51%, по БТК – с 18 до 47%. Выход АрУ на промотированном гидротермально синтезированном цеолите составил 28%, в том числе БТК 23%, а на промотированном гидротермально-микроволновом цеолите выход АрУ составил 25%, в том числе БТК 23%.

Таким образом, показано, что непромотированный цеолит, полученный гидротермально-микроволновым методом, более активен и селективен в получении АрУ из технического пропана по сравнению с аналогом, синтезированным без микроволновой обработки. Промотирование цинком и хромом ведет к повышению селективности по АрУ и БТК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 14-03-31816).*

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА  
МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТ ZSM - 5,  
В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ  
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

Шаркина В.И., Ермина З.Е., Боевская Е.А., Щанкина В.Г., Меньшиков В.В.

*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск*

*ФГУП «ИРЕА», Москва*

*РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва*

VESAT@YANDEX.RU

### **Введение**

Классический состав промышленных катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром состоит из химического взаимодействия оксидов меди, цинка и алюминия, где CuO является предшественником активного компонента (Cu<sup>0</sup>), ZnO выполняет роль промотирующего компонента, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует стабилизации активного компонента и повышению удельной поверхности катализатора.

Цеолиты обладают особенной кристаллической структурой, химической и термической стабильностью, кроме того перечисленные свойства дают возможность целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства конечного продукта. Поэтому, привлекает изучение формирования низкотемпературного катализатора конверсии CO, с заменой оксида алюминия на цеолит ZSM-5 с определением фазового состава образцов с различным содержанием цеолита до и после термолиза и определением каталитической активности оптимального по дисперсности CuO образца.

### **Методика эксперимента**

В работе использовали порошок цеолита производства ЗАО «Нижегородские сорбенты», кремнеземный модуль которого равен 50. Используя аммиачно-карбонатную технологию, приготовлены образцы, содержащие гидроксокарбонат меди (ГКМ), цинка (ГКЦ) и цеолит. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре «ЕММА» (GBC Scientific). Интервал регистрируемых углов 10-90° с шагом 0.02°, излучение CuKα с длиной волны  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ . Каталитическую активность определяли в условиях далеких от равновесия: фракция катализатора 0.3-0.63 мм; температура конверсии - 140°C; давление - атмосферное; соотношение пар:газ - 0.29-0.32; восстановление - 200°C; объемная скорость - 11000 час<sup>-1</sup> по влажному газу.

### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Сопоставительные данные по содержанию цеолита и насыпной плотности представлены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики

№ экс.	Содержание ZSM-5, % мас.	Насыпная плотность не прокаленной массы, г/см <sup>3</sup>
1	5.0	1.29
2	9.7	0.76
3	11.7	0.67
4	30.0	0.49

Из таблицы видно, что с повышением содержания цеолита снижается насыпная плотность - с 1.29 до 0.49 г/см<sup>3</sup>. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы содержат ГКМ, ГКЦ и цеолит. Анализируя данные РФА не прокаленных образцов можно отметить, что увеличение содержания цеолита в образцах катализатора способствует повышению дисперсности образующихся гидроксокарбонатов меди и цинка.

Одной из основных стадий в технологии катализаторов является термическое разложение, при которой исходные соединения разлагаются с образованием оксидов, в данном случае, меди и цинка. РФА установлено, что с увеличением в образцах содержания ZnO и CuO, происходит снижение интенсивности дифракционных отражений характерных для ZnO и CuO. Оптимальным по дисперсности CuO является образец, в составе которого содержится 11.7 % мас. цеолита. Анализ дифрактограмм образцов после термолиза показал, что в образце с содержанием цеолита 11.7 % мас. размер кристаллитов CuO равен 80 Å.

Данный образец испытывался в процессе конверсии CO водяным паром, в сопоставлении с образцом аналогичного химического состава, содержащий активный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные данные показали, что первоначальная активность (степень превращения CO порядка 0.85) аналогична активности образца, содержащего активный оксид алюминия. Однако, если сравнивать содержание рентгеноаморфных оксидов, то у образца, содержащего ZSM-5: CuO - 88.0 %; ZnO - 32 %, тогда как у образца с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CuO-34.7 %, ZnO-6.5 %.

Введение цеолита ZSM-5 в состав катализатора конверсии монооксида углерода водяным паром способствует образованию рентгеноаморфных оксидов меди и цинка.

## ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ АЦЕТОНА НА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Мальцева<sup>1</sup> А.А., Маерле<sup>1</sup> А.А., Пономарева<sup>1</sup> О.А., Касьянов<sup>1</sup> И.А., Родионова<sup>1</sup> Л.И.,  
Сушкевич<sup>1</sup> В.Л., Добрякова<sup>1</sup> И.В., Смирнов<sup>1</sup> А.В., Белова<sup>1</sup> М.В., Коннов<sup>2</sup> С.В., Иванова<sup>1,2</sup>  
И.И.

<sup>1</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

ALINAMALTS@GMAIL.COM

Необходимость поиска новых альтернативных путей получения изобутилена является важной задачей, поскольку потребность в его производстве постоянно увеличивается, а запасы нефти, при переработке которой его получают в настоящее время, истощаются. Изобутилен является сырьем многотоннажных процессов получения метилметакрилата, полимеров и метилтретбутилового эфира.

Одним из перспективных способов получения изобутилена является синтез из ацетона, который образуется при переработке непищевых биомасс и является побочным продуктом кумольного способа получения фенола. Целью настоящей работы было изучение процесса получения изобутилена из ацетона на микро-мезопористых катализаторах, полученных рекристаллизацией цеолитов, которые сочетают в себе кислотные свойства цеолитов и транспортные характеристики мезопористых материалов.

В работе исследовали микро-мезопористые катализаторы, полученные рекристаллизацией цеолита MOR с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  100, с различным содержанием мезопор, а также исходные MOR и мезопористый материал MCM-41 с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  100. Образцы были модифицированы цезием и магнием в количестве 3 мас.% методом пропитки по влагоемкости из ацетатов соответствующих металлов. Исходные и модифицированные образцы были исследованы методами РФА, рентгено-флуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ, ТПД  $\text{NH}_3$ , ТПД  $\text{CO}_2$ , ИК спектроскопии адсорбированного Ру.

Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении при температуре 500 °С, в интервале скоростей подачи сырья от 2 до 70 г/г\*ч в присутствии азота.

Исследование полученных материалов физико-химическими методами показало, что методом рекристаллизации были получены 3 типа материалов: мезопористый цеолит ( $V_{\text{микро}}/V_{\text{общ}} 0,38$ ), микро-мезопористый наноккомпозит цеолит/MCM-41 ( $V_{\text{микро}}/V_{\text{общ}} 0,20$ ) и мезопористый материал с цеолитными фрагментами ( $V_{\text{микро}}/V_{\text{общ}} 0,04$ ). Увеличение степени рекристаллизации приводило к снижению количества и силы кислотных центров, при этом вклад льюисовских кислотных центров увеличивался. При модифицировании магнием для

## СД-К14

всех образцов наблюдали более заметное снижение объема пор, чем при модифицировании цезием. При этом по данным РФА и МУРРИ структура всех образцов сохранялась. Модифицирование образцов цезием приводило к снижению количества и силы кислотных центров по данным ТПД  $\text{NH}_3$  и ИКС адсорбированного  $\text{Pu}$ , тогда как модифицирование магнием приводит к уменьшению количества брэнстедовских кислотных центров и возникновению кислотных центров Льюиса, которые характеризуются полосой в ИК спектре адсорбированного  $\text{Pu}$   $1445 \text{ см}^{-1}$ .

Сравнение активности различных катализаторов серии MOR и образца MCM-41, модифицированных цезием и магнием проводили по начальным скоростям реакции, которые получали дифференцированием начального участка кинетической кривой при низких конверсиях ацетона. С максимальной скоростью ацетон превращается на Cs-содержащем мордените. Модифицированные цезием образцы более активны в конверсии ацетона в изобутилен, чем модифицированные магнием. Увеличение доли мезопор в рекристаллизованных образцах приводит к росту начальной скорости реакции. Несмотря на высокую начальную активность, Mg/MOR быстро дезактивировался во времени, тогда как модифицированные микро-мезопористые катализаторы работали стабильно в течение всего времени проведения эксперимента. Это обусловлено наличием транспортных мезопор в этих катализаторах, способствующих диффузии крупных молекул, предшественников кокса.

Таким образом, создание транспортных мезопор в образцах способствует увеличению активности в конверсии ацетона; модифицирование магнием и цезием, создание транспортных мезопор в образцах увеличивают стабильность работы катализаторов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

**ОКИСЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА  
НА CU-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Пантелеев М.А., Смирнов А.В., Кривецкий В.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

MAKSIM.PANTELEYEV@GMAIL.COM

На сегодняшний день существует большое число актуальных экологических проблем, связанных с технической деятельностью человека. К ним относится и воздействие на окружающую среду и здоровье человека токсичных химических веществ, в частности, несимметричного диметилгидразина (НДМГ). Он используется как основной компонент ракетных топлив и в случае аварийных ситуаций может наносить непоправимый вред окружающей среде и населению. Поэтому необходимы методы быстрого и надежного обнаружения его в воде, почве и воздухе, а так же безопасные способы утилизации. Если для второй задачи на сегодняшний день уже существуют решения, то известные методы детектирования НДМГ, в первую очередь в воздухе, зачастую не обладают достаточной чувствительностью и их разработка требует дополнительных исследований.

Для определения несимметричного диметилгидразина в воздухе нами предлагается способ его каталитического окисления в диоксид азота с последующим детектированием последнего с помощью полупроводниковых химических газовых сенсоров. Такой подход связан с гораздо более высокой чувствительностью и селективностью полупроводниковых сенсорных систем по отношению к  $\text{NO}_2$ , нежели к НДМГ. Высокая реакционная способность НДМГ и недостаточность знаний о его свойствах и путях химического превращения не позволили до настоящего времени успешно решить эту задачу.

В настоящей работе были исследованы медьсодержащие катализаторы на различных подложках: силохроме, силикалите-1 и цеолите со структурой MFI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$ ), обозначенные как Cu/SCH, Cu/SIL и Cu/Z. Во всех трёх катализаторах содержание активной фазы в пересчёте на металл было одинаковым и составляло 2%. При этом нанесение активной фазы на силохром и силикалит производилось пропиткой по влагеёмкости, а на цеолит – методом ионного обмена. Полученные образцы были прокалены при  $500^\circ\text{C}$  в токе сухого воздуха. Таким образом, образцы представляли собой оксид меди, нанесенный на аморфный (Cu/SCH) и кристаллический (Cu/SIL) оксид кремния, а также медь в ионной форме в цеолите (Cu/Z).

Синтезированные катализаторы были испытаны в реакции окисления НДМГ в воздухе. Содержание несимметричного диметилгидразина в потоке составляло около  $300 \text{ мг/м}^3$ . В ходе экспериментов было обнаружено, что наиболее активным катализатором в окислении НДМГ оказался Cu/SIL, на котором уже при  $150^\circ\text{C}$  наблюдалась практически полная конверсия (Рис. 1).



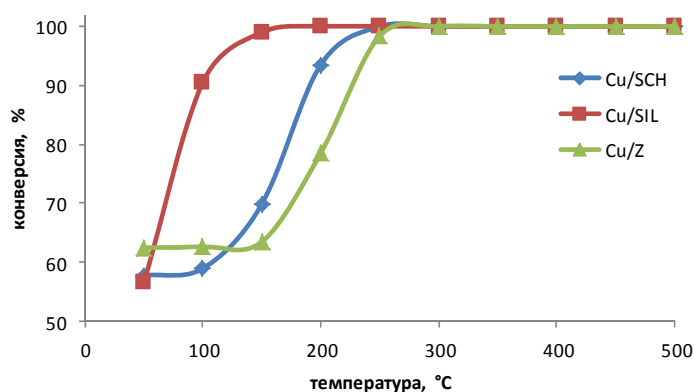


Рис. 1. Каталитическое окисление НДМГ в воздухе

Основным продуктом разложения НДМГ был диметилгидразон формальдегида, кроме этого в продуктах обнаружены диметиламин, нитрозодиметиламин, метан и др.

Диоксид азота был зафиксирован в продуктах только при температуре реакции выше

350°C. Выход NO<sub>2</sub> увеличивался в ряду Cu/Z < Cu/SIL << Cu/SCH. При этом на образце Cu/SCH при 400°C наблюдался резкий рост концентрации NO<sub>2</sub> и при 450°C достигал максимума, близкого к полной конверсии всего азота, содержащегося в НДМГ. Полученный результат свидетельствует, что именно оксид меди способствует образованию NO<sub>2</sub> из НДМГ; медь в ионной форме не проявляет значительной селективности в этот продукт.

Таким образом, образец Cu/SCH был выбран в качестве оптимального катализатора превращения НДМГ в NO<sub>2</sub>, который затем детектировался полупроводниковыми сенсорами. Предложенным способом удалось надежно определять в воздухе концентрации НДМГ на уровне 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-19-00120).*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-АЛКАНОВ C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> И  
ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5**

Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмериков А.В.

*ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск*

MPS@IPC.TSC.RU

Проблема создания активных и стабильных катализаторов изомеризации легкого углеводородного сырья в настоящее время, по-прежнему, остается актуальной.

Целью настоящей работы являлось исследование активности и стабильности цеолита типа ZSM-5 и его никельсодержащей формы в процессе безводородной изомеризации нормальных алканов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> и прямогонной бензиновой фракции нефти.

Высококремнеземный цеолит с силикатным модулем 40 был получен методом гидротермального синтеза и модифицирован наноразмерным порошком никеля. Содержание никеля в цеолите составляло 0,5 % мас., а его средний размер частиц – 50 нм. Деактивация полученных катализаторов исследована в процессе превращения углеводородного сырья в течение 16 ч непрерывной их работы при 320 °С и 2 ч<sup>-1</sup>. Количество и природа коксовых отложений определены методом термического анализа.

Выявлено наличие зависимости между количеством коксовых отложений, образующихся на цеолитном катализаторе, и видом перерабатываемого на нем сырья: максимальное количество углеродных отложений плотной структуры образуется при конверсии н-октана, а минимальное – н-пентана. Количество кокса, образовавшегося на цеолите при превращении пентан-гексановой смеси и бензиновой фракции нк-90 °С, практически одинаково. Однако, коксовые отложения, образующиеся на катализаторе при переработке прямогонного бензина, удаляются при значительно более высоких температурах, т.е. имеют более конденсированную структуру, что объясняется высокой активностью катализатора при превращении широкой углеводородной смеси.

Никельсодержащий цеолитный катализатор проявляет более высокую стабильность работы в процессе превращения индивидуальных углеводородов и их смесей по сравнению с исходным цеолитом, что связано с присутствием в составе каталитической системы активных центров, содержащих никель, при участии которых протекают реакции гидрирования-дегидрирования, в результате снижается скорость образования конденсированных молекул, предшественников кокса, и деактивация катализатора протекает медленнее по сравнению с исходным цеолитом.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА, В ПРОЦЕССЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Коробицына Л.Л., Седельникова О.В., Восмериков А.В.

*ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск*

KLL@IPS.TSC.RU

Разработка одностадийного каталитического процесса превращения метана, основного компонента природного и попутного нефтяного газов, в ароматические соединения, имеет актуальное значение для решения задач рационального их использования и защиты окружающей среды. Катализаторы дегидроароматизации метана получают на основе цеолитов типа ZSM-5, модифицированных ионами переходных металлов. Наиболее высокую активность в данном процессе проявляют Mo/ZSM-5 системы. Для приготовления этих катализаторов используют различные способы, однако вопрос о выборе метода, позволяющего получать наиболее эффективные катализаторы дегидроароматизации метана, до сих пор остается открытым.

В настоящей работе приведены результаты исследования каталитической активности Mo/ZSM-5 катализаторов, полученных методом твердофазного синтеза с использованием различных форм молибдена – наноразмерный порошок (НПП) молибдена, оксид и карбид Mo, полученные на основе НПП Mo. Синтез нанопорошка Mo проводили методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Оксид Mo получали путем прокаливания нанопорошка Mo на воздухе при температуре 600 °С в течение 4 ч. Для получения карбида Mo порошок MoO<sub>3</sub> загружали в кварцевый реактор каталитической установки и восстанавливали метаном при 615 °С в течение 30 мин. Кроме того, был приготовлен образец Mo/ZSM-5 с использованием молибденового ангидрида марки ч.д.а. Катализаторы Mo/ZSM-5 готовили механическим смешением цеолита с мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40 и соединений, содержащих Mo (НПП Mo, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>C), в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Катализатор, полученный с использованием НПП Mo (К-1), прокаливали при 540 °С в течение 4 ч, а катализаторы, полученные с использованием MoO<sub>3</sub> (К-2) и Mo<sub>2</sub>C (К-3), а также с использованием молибденового ангидрида (К-4) не прокаливали. Катализатор К-5 получен методом пропитки цеолита раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. Содержание Mo во всех образцах составляло 4,0 % мас. Проведено исследование пористой структуры и удельной поверхности полученных катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2020 (США). Введение Mo в цеолит приводит к уменьшению его удельной поверхности и объема пор независимо от способа приготовления катализатора. Методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака изучены кислотные характеристики полученных катализаторов. Показано, что введение Mo в цеолит приводит к

## СД-К17

снижению силы и концентрации кислотных центров обоих типов, при этом характер изменения кислотности цеолита зависит от природы соединения Мо, взятого для приготовления катализатора. Наиболее заметное снижение концентрации Бренstedовских кислотных центров наблюдалось у катализаторов, полученных с использованием нанопорошка Мо, что связано с протеканием ионного обмена  $H^+$  на Мо-содержащие ионы.

Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,99 %) изучали в установке проточного типа со стационарным слоем катализатора, помещенного в кварцевый реактор, при температуре 750 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 1000 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии. Для всех исследуемых образцов наиболее высокая активность достигалась в первые 20 мин реакции, после чего наблюдалось её снижение. Максимальная степень превращения метана (16,7 %) отмечалась на катализаторе К-1, полученном с использованием НРП Мо с последующим прокаливанием механической смеси на воздухе. Минимальная конверсия (12,1 %) наблюдалась на катализаторе К-3, полученном с использованием Мо<sub>2</sub>С. Показано, что активность и стабильность исследованных катализаторов зависит от природы соединения Мо, взятого для их приготовления. Так, в случае использования НРП Мо, его окисление происходит непосредственно на поверхности цеолита в процессе прокаливания механической смеси, что обеспечивает высокую дисперсность и миграцию наночастиц Мо в каналы цеолита. Невысокая активность катализатора К-3, полученного нанесением Мо<sub>2</sub>С на цеолит, обусловлена низкой дисперсностью частиц Мо<sub>2</sub>С в цеолитной матрице и затруднением их миграции в объём цеолита. Таким образом, различия в каталитических свойствах Мо-содержащих цеолитных систем, приготовленных разными способами, обусловлены локализацией и состоянием Мо в цеолитной матрице, а также его дисперсностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).*

**ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ ОРГАНОМЕТАЛЛСИЛОКСАНАМИ  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ  
БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ**

Абдюшев<sup>1</sup> Р.Р., Хамзин<sup>1</sup> Ю.А., Теляшев<sup>2</sup> Э.Г., Шириязданов<sup>2</sup> Р.Р., Давлетшин<sup>2</sup> А.Р.

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

<sup>2</sup> ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», Уфа

ARR88@INBOX.RU

Процесс олигомеризации бутан-бутиленовой фракции, позволяет получать высокооктановый компонент автомобильных бензинов. Данный процесс реализован на заводах ЗАО «Каучук» г. Стерлитамак и ОАО «Коримос» г. Москва – на катализаторе БАК-70М – цеолите семейства пентасил, модифицированном цинком и галлием [1,2].

Степень превращения, близкую к 100%, цеолитсодержащие катализаторы обеспечивают лишь при температурах 280-420°C. Но при этом сырье претерпевает различные превращения, вступая в реакции олигомеризации, ароматизации, изомеризации, перераспределения водорода, полимеризации с последующим коксообразованием, а также диспропорционирования с образованием олефинов с числом атомов углерода, не кратным их числу в мономере. Вследствие этого в катализате в значительных количествах содержатся ареновые и циклоалкановые углеводороды [3].

С целью снижения содержания ароматики и увеличения разветвленных углеводородов в данном процессе было исследовано влияние активации органометаллсилоксанами цеолитсодержащего катализатора БАК-70М.

Катализ органометаллсилоксанами (ОМС) разработан проф. Колесниковым И.М. (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина). ОМС, привитые к поверхности твердых катализаторов, меняют их активность и селективность по экстремальным зависимостям. ОМС содержат в своем составе ОН-группы и фенильные радикалы. При их взаимодействии с ОН-группами катализатора происходит прививка молекул ОМС по ОН- и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группам с выделением молекул воды и бензола [4].

Для активации были приготовлены циркононикельфенилсилоксаны, цинконикельфенилсилоксаны из фенилсинолята натрия и хлоридов металла по методикам, описанным в [4], которые затем наносились в количестве до 1,5 % масс на цеолитсодержащий катализатор. Прививку ОМС обеспечивали, прокаливанием при температуре 450-480 °С. При указанных температурах происходит выделение бензола, воды и создаются дополнительные ансамбли тетраэдров {ZrO<sub>4</sub>·SiO<sub>4</sub>}, {NiO·SiO<sub>4</sub>}, {ZrO<sub>4</sub>·NiO·SiO<sub>4</sub>} или {ZnO·SiO<sub>4</sub>}, {NiO·SiO<sub>4</sub>}, {ZnO·NiO·SiO<sub>4</sub>}, которые в соответствии с теорией катализа полиэдрами и усиливает активность исходного катализатора.

## СД-К18

Испытания проводили в проточной установке при температуре 270 °С, давлении 1,0 МПа и объемной скорости подачи сырья равной 1 ч<sup>-1</sup>.

Состав олигомеризата на модифицированном циркононикельфенилсилоксаном и на не модифицированном катализаторе приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав олигомеризата на модифицированном циркононикельфенилсилоксаном и на не модифицированном катализаторе.

Углеводороды	Содержание ЦНФС, % масс.	
	Не модифицированный катализатор	Модифицированный циркононикельфенилсилоксаной катализаторе
<b>С<sub>5</sub></b>	21,63	3,2
<b>С<sub>6</sub></b>	13,58	1,97
<b>С<sub>7</sub></b>	13,68	33,68
<b>БТК</b>	15,49	5,49
<b>С<sub>8</sub></b>	35,62	55,62
<b>Итого:</b>	100	100

### Список литературы.

1. Харитонов Н.В., Мартынов В.И., Надоненко П.П., Добровинский А.Л. Олигомеры бутан-бутиленовой фракции – высокооктановые компоненты бензинов. // Химия и технология топлив и масел, 1998, №4, с.40-41.

2. Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Галимов Ж.Ф., Рахимов М.Н. Силикафосфатные катализаторы олигомеризации нефтезаводских газов. Синтез, свойства и применение. // Уфа: Реактив, 1999. – 164 с.

3. Овчаров С.Н., Колесников И.М. Риформинг индивидуальных углеводородов и бензинов с водородом и без водорода. - М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006. – 424 с.

4. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. – М.: Изд-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 400 с.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ СТРУКТУРЫ FAU В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Хамзин<sup>1</sup> Ю.А., Абдюшев<sup>1</sup> Р.Р., Теляшев<sup>2</sup> Э.Г., Давлетшин<sup>2</sup> А.Р., Шириязданов<sup>2</sup> Р.Р.

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

<sup>2</sup> ГУП «Институт нефтехимпереработки», Уфа

YUNIRKH@BK.RU

Одной из альтернатив традиционным жидкокислотным катализаторам алкилирования изобутана олефинами является твердокислотные катализаторы на основе модифицированных цеолитов типа фожазита (FAU), морденита (MOR) или Бета (BEA).

Авторами синтезированы твердокислотные катализаторы алкилирования на основе поликатион-декатенированных форм ультрастабильных цеолитов типа Y – HCaLaUSY [1]. Для придания данным катализаторам дополнительной кислотности провели модификацию цеолитов оксинитратом циркония  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  методом пропитки. Испытания проводили в проточно-циркуляционной установке при алкилировании изобутана бутан-бутеновой фракцией при температуре 70 °С, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> и отношении изобутан : бутен = 100 : 1. Составы алкилата до и после модификации катализатора оксинитратом циркония приведены в таблице.

Таблица. Состав алкилата до и после модификации оксинитратом циркония

СОСТАВ АЛКИЛАТА:	HCaRZUSY	HCaRZUSY+Zr
C <sub>5</sub> - C <sub>7</sub>	9,3	7,7
Всего ДМГ	9,0	10,9
Всего ТМП	73,8	78,1
Всего C <sub>8</sub>	82,8	89,0
C <sub>9</sub>	7,9	3,3
Итого:	100	100
ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА:		
Степень конверсии бутенов α, %	100	100
Выход алкилата на олефины ω, г/г бутил.	2,03	2,03

### Список литературы.

1. Shiriyazdanov R. R., Rysaev U. Sh., Turanov A. P., Morozov Yu. V., Akhmetov S. A., Nikolaev E. A. // Petroleum Chemistry. 2009. Vol. 49, No. 1. P. 86–89

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ Со КАТАЛИЗАТОРОВ**Синева<sup>1,2</sup> Л.В., Асалиева<sup>1,3</sup> Е.Ю., Кульчаковская<sup>1</sup> Е.В., Мордкович В.З.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк<sup>2</sup>ООО «ИНФРА технологии», Москва<sup>3</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва

SINEVALV@TISNUM.RU

Несколько десятилетий назад произошло крупное событие в истории катализа — открытие уникальных каталитических свойств цеолитов. За это время цеолиты из объекта лабораторных исследований превратились в важнейший компонент промышленных катализаторов. С каждым годом увеличивается число процессов, использующих цеолитсодержащие катализаторы. К ним относится и синтез Фишера–Тропша (СФТ) — основная стадия технологии получения синтетической нефти и топлив из газа (ХТЛ), определяющая ее эффективность и состав продуктов. Эта технология привлекает все большее внимание как альтернативный источник углеводородов, в том числе топливного назначения, т.к. позволяет решать экологические проблемы, связанные с повышением требований к качеству моторных топлив и культуре добычи сырья для их производства [1].

Наиболее селективными катализаторами синтеза углеводородов топливного назначения из СО и Н<sub>2</sub> (синтез Фишера–Тропша) считаются кобальтовые, т.к. в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения. Длинноцепочечные углеводороды, образовавшиеся из синтез-газа (СО и Н<sub>2</sub>) на металлических центрах, могут подвергаться крекингу, изомеризации, алкилированию и олигомеризации на кислотных центрах, например, цеолита в бифункциональных катализаторах, — с образованием жидких углеводородов бензиновой и дизельной фракции [2, 3]. Цеолиты также обладают особой структурой пор, представляющей собой систему сообщающихся каналов [4], что предопределяет их использование в качестве необходимого компонента катализаторов СФТ, предназначенных для прямого получения синтетической нефти из СО и Н<sub>2</sub>.

Целью данной работы является изучение влияния свойств цеолита в составе композитного Со катализатора на основе мелкодисперсного скелетного Со и цеолита, на который предварительно нанесено 0,5% Pt, на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша. Были использованы мелкопористый цеолит СаА, среднепористый HZSM-5 и крупнопористый HBeta. Все композиты содержали 20 мас.% Со, 10 мас.% 0,5%Pt/цеолит, 50 мас.% порошка металлического алюминия для отвода тепла сильно экзотермичного СФТ и 20 мас.% связующего. Указанную смесь порошков экструдировали с добавлением жидкой фазы, содержащей пептизатор и пластификатор. Экструдаты высушивали, прокаливали и



## СД-К20

измельчали до  $2,5 \times 2,5$  мм.

Катализаторы активировали в токе водорода при  $400^\circ\text{C}$ . Синтез проводили при 2 МПа из синтез-газа с мольным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ . Сравнение проводили при объемной скорости синтез-газа  $3000 \text{ ч}^{-1}$  и температуре  $230^\circ\text{C}$ .

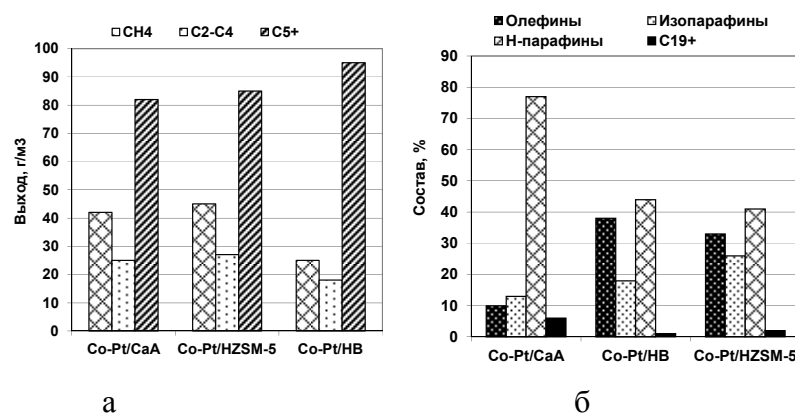


Рис. 1. Зависимость выхода углеводородов (а) и состава углеводородов  $\text{C}_{5+}$  (б) от свойств цеолита в составе композитного Co катализатора

Из данных, приведенных на рис. 1 а и б, видно, что выходы углеводородов зависят в первую очередь от размера пор цеолита, а состав углеводородов  $\text{C}_{5+}$  — от кислотности цеолита и катиона в его составе. Т.е. наибольший выход целевого продукта — углеводородов  $\text{C}_{5+}$  — был получен в присутствии крупнопористого цеолита в Н-форме HBeta, а наибольший выход насыщенных углеводородов  $\text{C}_{5+}$  нормального строения — в присутствии узкопористого цеолита в Ca-форме. В его же присутствии образовывалось наибольшее количество углеводородов  $\text{C}_{19+}$ . Очевидно, что в присутствии цеолитов в Н-форме интенсивно протекал крекинг углеводородов, образовавшихся из CO и  $\text{H}_2$  на Co, по карбкатионному механизму [3], о чем свидетельствует высокие выходы олефинов и низкое содержание углеводородов  $\text{C}_{19+}$ . Стоит также отметить, что выход изомеров  $\text{C}_{5+}$  увеличивался с ростом кислотности цеолита.

### Список литературы.

1. Peter M. Maitlis, Arno de Klerk (eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Germany, Weinheim Wiley–VCH, 2013 P. 372.
2. A.Martinez, G.Prieto. Top. Catal., 52, 75 (2009)
3. J.Cejka, A.Corma, S.Zones. Zeolites and Catalysis. Wiley–VCH, Weinheim, 2010. P. 881
4. Z.Lai, G.Bonlla, I.Diaz, J.G.Nery, K.Sujaoti, M.A.Amat, E.Kokkoli, O.Terasaki, R.W.Thompson, M.D.Tsapatsis, G.Vlachos. Science, 300, 456 (2003)

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ**Ефимов А.В., Попов А.Г.*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

ANDY.V.EFIMOV@GMAIL.COM

Олигомеризация лёгких алкенов является важным процессом для производства высокооктановых добавок к топливу, пластификаторов, масел и ПАВ. В настоящее время олигомеризацию проводят на молекулярно-ситовых катализаторах, содержащих брэнстедовские кислотные центры. Известно, что на широкопористых молекулярных ситах, таких как BEA, MOR, происходит быстрая деактивация катализатора за счет образования тяжелых алкенов, блокирующих пористую структуру катализатора. Этого можно избежать, проводя процесс на цеолитах с меньшим размером пор, типичным представителем которых является цеолит структуры MFI. В свою очередь, мало внимания уделено олигомеризации на узкопористых молекулярных ситах, которые представляют интерес в связи с затруднением образования на них тяжёлых алкенов.

Влияние текстурных характеристик на олигомеризацию пропилена изучали для серии молекулярно-ситовых катализаторов с размером пор в интервале 3,5-5,5 Å. Олигомеризацию пропилена проводили в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при 300°C, 15 атм. Массовую скорость подачи пропилена для образцов варьировали с целью сравнения селективности олигомеризации при одинаковом уровне конверсии.

Показано, что при размере пор ~5,5 Å наблюдается широкое распределение продуктов C<sub>3</sub>-C<sub>13+</sub>. При уменьшении размера пор молекулярных сит происходит изменение селективности в сторону преимущественного образования продуктов ди- и тримеризации пропилена, что, вероятно, связано со стерическими затруднениями при образовании олигомеров более высокой молекулярной массы.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

## СИНТЕЗ БУТАДИЕНА НА ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ВЕА

Сушкевич<sup>1</sup> В.Л., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.<sup>1</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва*<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

VITALY.SUSHKEVICH@GMAIL.COM

Синтез бутадиена-1,3 из этанола был изучен на промотированных серебром (1 масс. % Ag) Zr-ВЕА катализаторах, полученных постсинтетической обработкой деалюминированных цеолитов ВЕА с разными исходными отношениями Si/Al, в сравнении с цеолитом Zr-ВЕА, синтезированным в гидротермальных условиях. Катализаторы были изучены методами РФА, СЭМ, методом низкотемпературной адсорбции азота, ИК и ЯМР спектроскопией. Было показано, что активность катализаторов возрастает в следующем ряду Ag/Zr-ВЕА-НТ < Ag/Zr-ВЕА(19) < Ag/Zr-ВЕА(25) < Ag/Zr-ВЕА(38)  $\approx$  Ag/Zr-ВЕА(75), где цифра в скобках указывает на исходное соотношение Si/Al в цеолите до деалюминирования. Было установлено, что активность данных катализаторов коррелирует с количеством «открытых» льюисовских кислотных центров, чье количество было рассчитано по данным ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода. Наилучшие показатели были достигнуты на катализаторе Ag/Zr-ВЕА(75), который продемонстрировал начальную скорость образования бутадиена более 300 мкмоль/г·с.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАСИЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ФОСФОРОМ И ТИТАНОМ, В РЕАКЦИИ ЭТИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Мамедов Э.С., Эминова С.Ф.

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

TALEH\_BDU @MAIL RU

Одним из перспективных способов получения диэтилбензолов (ДЭБ) – ценного сырья для синтеза ионообменных смол является этилирование этилбензола на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5. В связи с этим в настоящей работе изучено влияние содержания фосфора и титана на физико-химические и каталитические свойства H-ультрасила в реакции этилирования этилбензола.

Для исследования использовали цеолит типа ультрасила с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$ , который путём ионного обмена переводили в  $\text{NH}_4$ -форму. H-форму цеолита получали термическим разложением  $\text{NH}_4$ -формы при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Катализатор, состава 2,0 % P-H-ультрасил, получали пропиткой H-форм цеолитов определенным количеством водного раствора гидрофосфата аммония при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4ч. Титансодержащие катализаторы получали пропиткой P-H-ультрасила водным раствором  $\text{TiCl}_4$  (PH=4) при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч затем 4 ч в сушильном шкафу при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  и, наконец, прокачивали 4 ч в муфельной печи при  $550^\circ\text{C}$ . Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом  $4\text{ см}^3$  в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур  $300\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ , объёмной скорости подачи сырья  $1\text{ ч}^{-1}$  и мольном отношении  $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2$ , равном 2:1:2.

Видно что, введение фосфора и титана в состав H-ультрасила приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойств катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования этилбензола и возрастает селективность по *n*-ДЭБ. Так, например, если на H-ультрасиле при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  конверсия этилбензола составляет 39,8 % при селективности по *n*-ДЭБ равном 42,3 %, то при введении в состав катализатора 2,0 мас.% фосфора или титана конверсия этилбензола снижается до 18,5-26,5 % а селективность по *n*-ДЭБ возрастает до 55,1-69,1 %. Причем P-H-ультрасил проявляет более высокую селективность по *n*-ДЭБ, чем Ti-H-ультрасил. Однако увеличение содержания титана в P-H-ультрасиле с 2,0 до 6,0 мас.% приводит к дальнейшему увеличению селективности по *n*-ДЭБ. На образце P-H-ультрасил, содержащем 6,0 мас.% титана, селективность по *n*-ДЭБ достигает до 81,5 %.

## СД-К23

Таблица. 1. Состав продуктов алкилирования этилбензола этанолом на H- и модифицированных формах ультрасила

Катализатор	t, °C	Конверсия, %		Селективность по продуктам в катализате, %								Селективность по n-ДЭБ **
		Этилбензол а	Этанола	Бензола	Толуола	p-ДЭБ	m-ДЭБ	o-ДЭБ	C <sub>5+</sub> -алифат. углев.	ксилолы	прочие АРУ	
H-УС*	300	31.5	93.8	5.4	0.3	33.7	39.5	1.8	11.8	5.8	1.6	44.9
	350	39.8	100	7.1	0.8	32.4	40.6	2.9	7.1	6.7	2.0	42.3
	400	44.6	100	8.6	1.7	32.8	42.5	3.4	5.0	2.2	3.1	42.1
2%P-H-УС	350	18.5	92.5	2.3	0.2	63.8	28.5	-	3.8	0.3	0.1	69.1
	400	24.7	95.8	2.6	0.2	60.7	32.2	-	3.1	0.5	0.2	63.3
2%Ti-H-УС	350	26.5	95.7	3.6	0.2	49.0	40.8	0.2	4.2	0.4	0.9	55.1
	400	31.2	98.1	4.4	0.3	44.1	43.9	0.6	3.9	0.6	1.2	49.2

\*УС-ультрасил; \*\*отношение содержания n-ДЭБ в смеси к общему содержанию ДЭБ

Установлено, что при химическом модифицировании H-ультрасила гидрофосфатом аммония и хлоридом титана(IV), модификатор химически связывается с кристаллическим каркасом цеолита, а также локализуется внутри пор и на внешней поверхности кристаллов, в результате чего происходит уменьшение концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолита, что и обуславливают повышение селективности катализатора по n-ДЭБ.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА МОРДЕНИТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ И ЦИРКОНИЙ**

Агаева С.Б., Абасов С.И., Алиева А.Э., Стариков Р.В., Мамедова М.Т., Исаева Е.С., Иманова  
А.А., Искендерова А.А., Зарбалиев Р.Р., Насирова Ф.М., Тагиев Д.Б.

*Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку*  
SAFA.ABASOV@RAMBLER.RU

Процессы изомеризации легких бензиновых фракций, полученных из газового конденсата (ГК) или прямогонных бензинов, служат для преобразования нормальных парафинов и слаборазветвленных углеводородов в сильно разветвленные, обеспечивающие значительный рост октанового числа топливных фракций и получения современных бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов [1].

Ранее [2] нами сообщалось, что с применением эффективного морденитного катализатора, а именно путём модифицирования морденита и сочетания его с другими каталитическими системами можно создать катализатор, способный к низкотемпературной изомеризационной переработке смеси нормальных и слаборазветвлённых алканов, являющихся основными компонентами ГК.

Объектом исследования служили катализаторы, приготовленные модифицированием dealюминированного морденита с модулем 17 кобальтом, никелем и/или цирконием, а также пропиткой раствором сульфатирующего агента  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в расчёте на количество  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов. В качестве источника активных компонентов использовали соли циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводили на каталитической установке со съёмным кварцевым микро-реактором проточного типа.

Нами установлено, что введение в состав Me/MOR диоксида циркония позволяет снизить температуру реакции до 160-200° С, т.е. данная система способна функционировать в условиях низкотемпературной изомеризации. Эффективная изомеризация ГК протекает уже при 160° С: возрастают концентрации изомерных  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ , но изменение отдельных компонентов зависит от продолжительности опыта. Для дальнейшей стабилизации функционирования катализатора его подвергали сульфатированию. Применение сульфатированного катализатора  $\text{Co}/\text{MOR}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  оказывает положительное воздействие на содержания изомерных  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  алканов. Однако, при этом образование изомерных  $\text{C}_6$  со временем снижается, в то время как изо- $\text{C}_5$  возрастает. С продолжительностью эксперимента использованный катализатор теряет свою изомеризационную активность.

С целью исследования влияния природы дегидро-гидрирующего металла на активность катализатора кобальт был заменён на более легко восстанавливаемый никель. Результаты изучения контактирования  $\text{Ni}/\text{MOR}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  с ГК при 180-200° С приведены в таблице (соотношение  $\text{H}_2/\text{CH} = 1 : 3$ ; объёмная скорость =  $2\text{ч}^{-1}$ ):

## СД-К24

Продолжительность реакции, мин	$\Sigma C_4$	iC <sub>5</sub>	C <sub>5</sub>	iC <sub>6</sub>	C <sub>6</sub>	iC <sub>7</sub>	$\Sigma C_{7+}$
Масс. %							
Исходный 0	5,5	25,2	19,2	18	8,4	5,4	18,3
180 <sup>0</sup> С							
15	1,2	24,8	23	25,7	4,4	2,4	18,78
30	0,5	32	38,2	18,5	2	1,5	8.7
45	1	31,3	24,3	28,2	3,2	1,26	11
60	1,5	34	41,4	11,2	2,1	5,3	7,8
200 <sup>0</sup> С							
45	0,94	25,8	18,2	21	3,46	14,6	16,1
60	0,8	24	21,6	19	3,1	14	17,4

Таким образом, можно утверждать, что сульфатированный M/MOR/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> обладает высокой изомеризирующей активностью, позволяющей повысить содержание изомерных компонентов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, обладающих высокими октановыми числами в ГК с 43 до 61%. При контактировании ГК с каталитическими системами M/MOR/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> происходит эффективная переработка высокомолекулярных алканов C<sub>7+</sub> не только в изо-C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>, но также в н-пентан, содержание которого в контактных продуктах повышается с 19 до 40%. Впервые обнаружено, что при температурах 160-200<sup>0</sup>С примесные газообразные алканы C<sub>4</sub>- в газоконденсате при контактировании с синтезированными катализаторами утилизируются, превращаясь в жидкие алканы. Содержание этих компонентов в отходящих газах снижается до 1%. Данное изменение содержания C<sub>4</sub> углеводородов требует дальнейших исследований.

### Список литературы.

1. Домерг. Б., Ватрипон Л. Современные решения для изомеризации парафинов. AXENS Technology Seminar, 24 September. 2003. Moscow, Russia.
2. Абасов С.И., Агаева С.Б., Стариков Р.В. и др. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах. Сборник тезисов II Росс. конгресса по катализу. 2 – 5 октября, 2014, Самара. с.154.

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Алиев А.М., Шабанова З.А., Алиева М.К., Ализаде Г.А., Сарыджанов А.А.

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку*

ZUMRUD-042425-@MAIL.RU

Учитывая ориентацию промышленного катализа на разработку технологических процессов с использованием цеолитных катализаторов, а также получения новых результатов по использованию цеолитов в различных синтезах, исследование высокодисперсных каталитических систем на основе природных и синтетических цеолитов, модифицированных катионами переходных элементов и изучение их каталитических свойств в реакции окисления циклогексанола в циклогексанон молекулярным кислородом представляет научно-практический интерес. В данном докладе сообщаются результаты окислительного дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на модифицированных цеолитах.

Изучена каталитическая активность модифицированного катионами  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  природных (клиноптилолит и морденит) и синтетических (NaX, NaY, CaA) цеолитов в реакции парофазного окисления циклогексанола кислородом воздуха в циклогексанон. Катионы переходных элементов вводились в цеолиты методом ионного обмена последовательно. Природные цеолиты перед введением в них катионов металлов dealюминировались посредством кислотной обработки. Полученные катализаторы активировали продувкой воздухом при температурах 350-400°C.

На основе экспериментальных исследований показано, что природный клиноптилолит модифицированный как одним из введенных в него элементов, так и содержащий любую из них комбинацию, проявляет активность в этой реакции.

Табл.1 Окислительное дегидрирование циклогексанола на модифицированным клиноптилолите ( $V=2073 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T=350^{\circ}\text{C}$ , мольное соотношение циклогексанол: воздух=1.1:6.7)

Катализатор	Концентрация катионов, %			Выход циклогексанона, %
	Sn	Pd	Cu	
Sn-клиноптилолит	0,5	-	-	46,6
Cu-клиноптилолит	0,5	-	-	65,7
Pd-клиноптилолит	0,1	-	-	64,4
CuPd-клиноптилолит	0,5	0,1	-	58,5
CuSn-клиноптилолит	0,5	0,5	-	48,8
CuPdSn-клиноптилолит	0,5	0,15	0,5	96,1



## СД-К25

Установлено, что клиноптилолит с сочетанием в нем катионов олова, палладия и меди в количествах 0,5; 0,15; 0,5 масс.% соответственно является активным и селективным катализатором для этой реакции.

Далее были проведены экспериментальные исследования кинетических закономерностей реакции с целью выявления её вероятной стадийной схемы механизма протекания и разработки кинетической модели процесса на указанном катализаторе

Исследование кинетических закономерностей реакции было проведено при следующих условиях: температура — 260-370<sup>0</sup>С; объёмная скорость подачи реакционной смеси (V) — 1036-3109 ч<sup>-1</sup>; парциальное давление (P<sub>спирт</sub>) — 0.06-0.24атм. и (P<sub>O2</sub>) — 0.05-0.24атм.

Специальными опытами было установлено отсутствие внутренне и внешнедиффузионного торможения, что свидетельствует о протекания реакции строго в кинетической области. На основе экспериментальных данных предложена кинетическая схема и разработана кинетическая модель процесса. Рассчитаны численные значения констант кинетической модели.

По полученным экспериментальным данным предположена кинетическая схема протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексанола на металлцеолитном катализаторе CuPdSn-клиноптилолит.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ  
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ –  
ГИДРОКРЕКИНГА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С<sub>7</sub>-С<sub>9</sub>**

Салаева<sup>1</sup> З.Ч., Сарыджанов<sup>2</sup> А.А.

<sup>1</sup>Научно-исследовательский производственный центр «Олефин» АОО

<sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку  
KQKI@KQIKISCIENCE.AZ

Катализаторами ароматизации являются цеолиты, модифицированные катионами металлов. В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка бифункциональных цеолитных катализаторов типа Морденит, модифицированных катионами переходных металлов (ПМ) в процессе трансалкилирования-гидрокрекинга ароматических углеводородов С<sub>7</sub>-С<sub>9</sub>, содержащих неароматические компоненты сырья.

Катализаторы были приготовлены на основе водородной формы морденита, полученной из синтетического морденита (NaM; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=α=10) путем декатионирования (ДК) и деалюминирования (ДА). Степень ДК и ДА контролировалась методом пламенной атомно-абсорбционной фотометрии. Катионы металлов (РЗЭ, Ni, Cu, Mo, Co) вводились в морденит путем обработки его аммонийной или ДА формы растворами соответствующих солей методом ионообменной пропитки. На основе H-формы морденита α=10-25 и гидроокиси алюминия, используемого в качестве связующего (содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 масс.%) синтезирован ряд катализаторов, которые испытывались на установке проточного типа под давлением водорода 3,0 МПа при температуре 450<sup>0</sup>С, объемной скорости 1ч<sup>-1</sup> и мольном отношении Н<sub>2</sub>:сырье=10:1 с продолжительностью опытов 2,5 ч.

В качестве сырья для экспериментов была использована модельная смесь, имитирующая по составу концентраты технических фракций – толуольной и ароматических углеводородов С<sub>9</sub> пироконденсата, масс. %: толуол -36, n-гептан-7, псевдокумол-50, n-нонан-7.

Перед опытом катализаторы активировались при программном поднятии температуры до 450<sup>0</sup>С в токе воздуха (6ч) и восстанавливали водородом (4ч). Активность катализаторов оценивалась по конверсиям ароматических (АР) и неароматических (НАР) компонентов сырья и селективности образования бензола (Б) и ксилолов (Кс).

Введение катионов ПМ в состав цеолита существенно влияет на активность, селективность и стабильность морденитсодержащих катализаторов (МСК). При этом природа катионов влияет на направление процесса: Со, Ni и Мо больше способствуют протеканию реакции в направлении гидродеалкилирования, а Cu и РЗЭ – трансалкилирования. При изменении концентрации катионов активность катализаторов проходит через максимум: для Ni и Мо – 5%, Cu – 1,5% и РЗЭ – 1,2%

## СД-К26

При исследовании активности ПМ и РЗЭ – содержащих образцов в выше указанных реакциях найдено, что с увеличением  $\alpha$  от 10 до 17 происходит заметное повышение суммарной селективности по Б и Кс, а дальнейшее увеличение до  $\alpha=25$  приводит к увеличению селективности по бензолу (по Кс снижается), за счет увеличения гидроалкилирующих свойств катализатора.

Из проведенных работ найдено, что более высокую стабильную активность в исследуемом процессе проявляют МСК составом, масс. %: Ni и Mo - 2,5, РЗЭ – 1,2 (К-1) и Cu – 1,5, Mo - 5,0 (К-2), которые обеспечивают длительное селективное ведение процесса для получения Кс, при сохранении высокого значения конверсии НАР компонентов сырья (95%). При испытании катализаторов (К-1, К-2) на пилотной установке проточного типа (загрузка катализатора 100мл.) в течении 200 ч, конверсии толуола и АР углеводородов C<sub>9</sub> практически сохраняются (50-55%), что свидетельствуют о селективном протекании реакции трансалкилирования алкилбензолов с получением Кс.

Проведены испытания промышленных цеолитсодержащих катализаторов крекинга АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2 на пилотной установке, показано что содержание Кс в оптимальных условиях (550<sup>0</sup>С, P= 2,5 Мпа V=0,5 ч<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>:сырье=5:1) на обоих образцах составляет 30,1 - 32,3%, а селективность образования АРУ достигает 94-96%, при конверсии НАРУ 75%, однако оба катализатора нестабильны в работе.

Для идентификации исходных и отработанных катализаторов применяли рентгенофазный (РФА), дифференциально-термический анализ (ДТА) и ИК-спектроскопические методы. На основании анализа ДТА и ИК-спектров образцов показано значительное влияние катионов на процесс миграции атомов алюминия из каркаса цеолита, наблюдаемый в период термообработки и длительной работы катализаторов. Методом ДТА также показано стабильное состояние ОН групп у исходного и отработанного (150ч.) образца, что подтверждается ИК-данными.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА**

Алиев А.М., Шабанова З.А., Керимов А.И., Наджаф-Кулиев У.М.

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку*  
ZUMRUD-042425-@MAIL.RU

Процессы окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов занимают в нефтехимии особое положение как весьма эффективный способ получения многих важных химических продуктов. Высокое содержание нафтеновых углеводородов, в различных фракциях Бакинской нефти, создаёт объективные предпосылки для широкого применения этих углеводородов в качестве сырья для получения таких процессов. Важное направление в развитии синтетических реактивных топлив является применение ненасыщенных циклических углеводородов при их синтезе. С этой точки зрения синтез ценного продукта – метилциклогексадиена-1,3 окислительным дегидрированием циклогексана имеет важную теоретическую и практическую значимость.

В настоящем докладе излагаются результаты исследований по окислительному дегидрированию метилциклогексана в метилциклогексадиен 1,3, на модифицированных синтетических (NaY, NaX, NaA) и природных (клинонтит и морденит) цеолитах различной кристаллической структуры. Используемые в работе цеолиты были модифицированы рядом катионов металлов (Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mo и т.д.), которые вводились в цеолиты методом ионного обмена последовательно. Природные цеолиты перед введением в них катионов металлов dealюминировались посредством кислотной обработки. В работе использовались катализаторы с размером частиц 0,25-0,63 мм и циклогексан марки «ч.д.а.» со степенью чистоты 99,5+%. Полученные катализаторы активировали продувкой воздухом при температурах 300-350°C и испытывали на проточной лабораторной установке реакционный узел которой был непосредственно связан с хроматографом. Разделение продуктов реакции осуществляли в условиях линейно-программированного подъёма температуры термостата на ГХ марки Agilent 7820 с использованием капиллярной колонки, HP-5-MS (длина 30 м).

Активность исследуемых катализаторов изучалась в температурном интервале 280-390 °С, объемной скорости газовой смеси 1000-3000 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении метилциклогексан:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:(0,24÷1):5,3.

В результате исследований в области окислительного дегидрирования метилциклогексана на кристаллических алюмосиликатах установлено, что на направление реакции существенное влияние оказывает структура цеолита, природа введенного катиона и условия проведения реакции.

## СД-К27

Так, если фожазиты в зависимости от природы обменного катиона ведут реакцию в сторону глубокого окисления или окислительного дегидрирования с образованием толуола, то щелочные катионные формы синтетических цеолитов типа А, природный клиноптилолит и морденит останавливают окислительное дегидрирование метилциклогексана на стадии образования метилциклогексена. Низкую селективность фожазитов по метилциклогексенам можно объяснить тем, что прочная адсорбция метилциклогексана на этих цеолитах приводит к его более глубокому превращению во внутренних полостях цеолита. В то же время на узкопористых цеолитах из-за протекания реакции на внешней поверхности кристаллов цеолита образующиеся промежуточные циклоолефины десорбируются в газовую фазу и не успевают дегидрироваться до толуола.

Было установлено, что среди катионных форм узкопористых цеолитов наибольший выход метилциклогексена наблюдается на природном клиноптилолите. Нами был разработан активный металлцеолитный катализатор, на основе клиноптилолита с модифицированием его катионами металлов и при оптимальных условиях ( $T=390^{\circ}\text{C}$ ,  $V=2000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5.3$ ) на этом катализаторе селективность процесса по целевому продукту составляет 33.9%, при конверсии циклогексана 53.6 %.

Таким образом, варьируя структуру и состав цеолитов в широком интервале, можно изменять направление превращения метилциклогексана, добиваясь получения нужных целевых продуктов реакции. Такая универсальность и избирательность обуславливает перспективность применения кристаллических алюмосиликатов в окислительном катализе. Именно это направление представляет большой практический и теоритический интерес, с точки зрения получения метилциклогексадиена 1,3.

## СИНТЕЗ $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И.

ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

BUBENNOV@LIST.RU

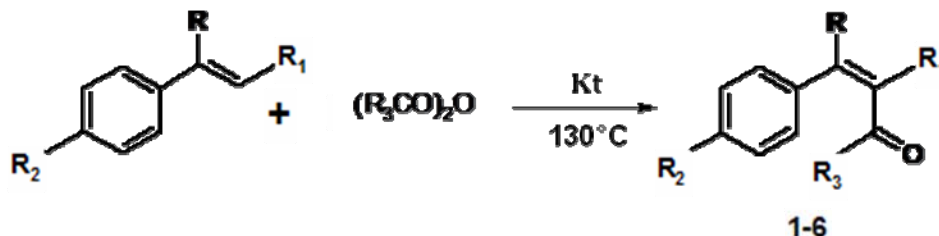
Ненасыщенные ароматические кетоны используются в качестве прекурсоров при синтезе лекарственных препаратов, проявляющих противовоспалительную, противовирусную и антиоксидантную активность; применяются в качестве вкусовых и ароматических добавок в пищевой и парфюмерной промышленности; служат исходными веществами для синтеза разнообразных органических соединений [1,2].

Традиционные методы синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных ароматических кетонов, основанные на конденсации альдегидов и кетонов в присутствии сильных оснований (реакция Кляйзена-Шмидта), характеризуются многостадийностью, наличием агрессивных сред, стоков и отходов [3].

Поиск новых, более эффективных способов получения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных ароматических кетонов, основанных на использовании гетерогенных катализаторов, остается актуальным.

Целью настоящей работы является разработка гетерогенно-каталитических способов синтеза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных ароматических кетонов реакцией различных виниларенов (стирола,  $\alpha$ -метилстирола, анетола и других) с ангидридами кислот в присутствии цеолитов с микро- и микро-мезопористой структурой и мезопористых металлсиликатов.

В работе использовали цеолиты с микропористой (HY, HMOR, HBeta, HZSM-12) и микро-мезо-макропористой структурой (HY-МММ), а также мезопористые материалы МАС (алюмосиликат) и МАЦС (алюмоцирконийсиликат). Взаимодействие виниларенов с ангидридами кислот (уксусным, бензойным) проводили в изотермическом реакторе периодического действия при 70-130 °С в присутствии 10-30 мас.% катализатора.



R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub> или Ph (1,4);

R = CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub> или Ph (2,5)

R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub> или Ph (3,6)

Установлено, что наиболее высокую активность и селективность в реакции виниларенов с уксусным и бензойным ангидридами проявили микро-мезопористый цеолит HY-МММ и мезопористые материалы МАС и МАЦС. Под действием указанных катализаторов

## СД-К28

конверсия стирола составляла 90- 100%, а селективность образования кетонов (1,4) достигала 100%. Взаимодействие  $\alpha$ -метилстирола и анетола с ангидридами кислот проходит менее селективно в результате протекания побочной реакции димеризации исходных непредельных соединений. Из  $\alpha$ -метилстирола соответствующие ненасыщенные ароматические кетоны (2,5) образуются с селективностью 85-90%, из анетола – (3,6) - 85-92%.

На микропористых цеолитных катализаторах (HMOR, HBeta, HZSM-12) количество димеров виниларенов возрастает до 30%, а в присутствии цеолита HY образуются преимущественно продукты олигомеризации.

На примере реакции образования бензальцетона исследовано влияние количества катализатора (HY-МММ), температуры, мольного соотношения реагентов, порядка загрузки реагентов. Показано, что конверсия стирола увеличивается с повышением температуры от 80 °С до 150 °С и количества катализатора от 10 до 30 мас.%. При этих условиях и мольном соотношении уксусный ангидрид: стирол > 1 селективность образования бензальцетона составляет 100%. Уменьшение соотношения реагентов до 1:1 (моль/моль) приводит к снижению селективности образования соединения **1** за счет появления димеров стирола.

### Список литературы.

1. P.-C. Kuo, A.G. Damu, C.Y. Cheng, J.F. Jeng., C.-M. Teng, E.-J. Lee, T.S. Wu, Arch. Pharm. Res., 2005, 28, 518.
2. J.-M. Sauer et. al. Drug methabolism and disposition vol. 25, №10, p. 1184-1190, 1997.
3. A. Sethi, Systematic Lab Experiments in Organic Chemistry, 2003, 699 p.

## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ - ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

Меджидов Э.А., Мирзоев В.Г., Шахмурадов С.Т., Багирзаде Р.З., Абасов С.И., Расулов Ч.К.  
*Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку*  
EMIN.MAJIDOV@MAIL.RU

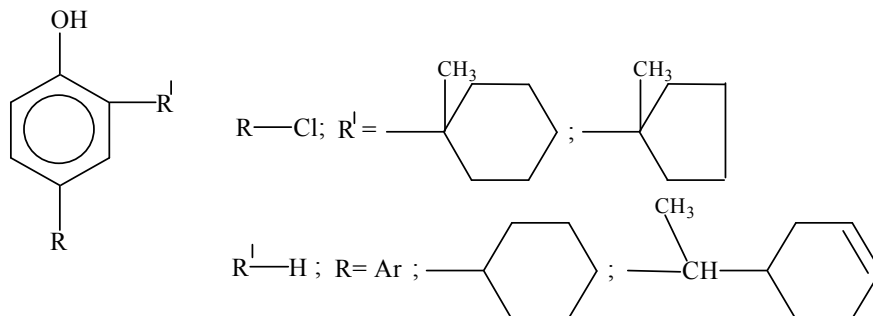
Алкилфенолы и его производные уже в течении многих лет находятся в центре внимания исследователей, что обусловлено практической полезностью этих соединений, прежде всего необычайно широким спектром в области применения.

Реакция алкилирования фенола с различными агентами в присутствии различных катализаторов известно [1-3].

Применение таких катализаторов встречает ряд технических трудностей связанных с повышенной коррозией, загрязнением сточных вод, образованием отходов и т.д.

С этой точки зрения цеолитсодержащие катализаторы имеют ряд важных преимуществ перед другими катализаторами.

В представленной работе приведены результаты исследования реакций алкилирования фенола и пара-хлорфенола с циклогексеном, 1-метилциклогексеном, 1-метилциклопентеном, 4-винилциклогексеном и фракцией 130-190°C, жидкого продукта пиролиза в присутствии катализатора цеолита-У пропитанного ортофосфорной кислотой.



Для реакции алкилирования фенола использовали катализатор на основе ортофосфорной кислоты, приготовленный тщательным смешиванием алюмогеля с катализатором крекинга (цеолит типа У,  $SiO_2:Al_2O_3 = 4:8$ ; степень ионного обмена 97%).

Процесс алкилирования фенолов осуществляли на лабораторной непрерывнодействующей установке в проточном реакторе стационарным слоем катализатора в жидкой фазе и при атмосферном давлении.

На лабораторной установке было изучено влияние на выход целевых продуктов температуры (80-160°C), объемной скорости подачи сырья (0,2-1,0 час<sup>-1</sup>) и мольного соотношения фенола к циклену (0,5-3:1).

Анализ полученных зависимостей показали, что при оптимальном условии выход целевых продуктов составляет 76,7-88,3% от теории.



## СД-К29

Установлено, что применение фосфорсодержащего катализатора цеолит-У для реакции алкилирования фенолов упрощает и удешевляет производство алкилфенола: снимает проблему сточных вод, легко регенируется, работает длительное время и значительно дешевле применяемых в настоящее время катализаторов.

### Список литературы.

1. Меджидов Э.А., Ибрагимов Х.Д., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. // Азерб. нефт. хозяйство, 2013, №9, с.37-42.
2. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Азимова Р.К. и др. // Нефтехимия 2012, т. 52, №5, с.1-5
3. Расулов Ч.К., Аббасов В.М., Мирзоев В.Г., и др. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2014, т.15, №3 (59), с.243-251.

## РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛОВ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ЦЕОКАР-2

Чальшкан М.М, Багирзаде Р.З, Расулов Ч.К.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджан, Баку*

NURADAJAFAROVA@MAIL.RU

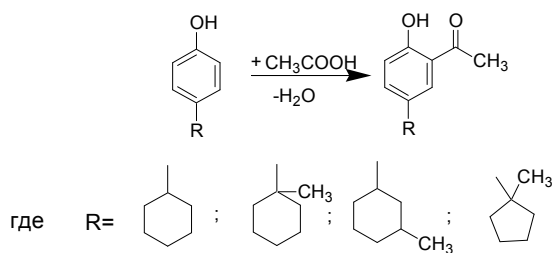
Цеолитные катализаторы являются наиболее прогрессивными, т.к. большие возможности заложенные в природе цеолитов позволяют целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства.

Ароматические кетоны полученные реакциями ацилирования Фриделя-Крафтса на основе ароматических и гетероароматических соединений занимают важнейшую роль в производстве лекарственных препаратов, парфюмерных изделиях, мылах. Они также применяются в качестве растворителей в производстве пластмассы, ускорителя вулканизации каучука, искусственного шелка и т.д.

Как известно из литературных источников в реакциях ацилирования используются различного рода цеолиты.

Известны преобладающие качества цеолитов. Одним из таких катализаторов является Цеокар-2, который значительно превосходит другие катализаторы по стойкости к износу и раскалыванию. Они позволяют проводить процессы непрерывно, легко регенерируются, с экономической и технологической точки зрения очень выгодны.

В представленной работе сообщается о реакциях ацилирования уксусной кислоты с циклоалкилфенолами в присутствии катализатора Цеокар-2. Реакция протекает по нижеследующему уравнению:



В результате проведенных исследований были определены условия реакции: температура реакции 150-160<sup>0</sup>С, время 5ч, мольное соотношение пара-циклоалкил-фенолов 1:2, количество катализатора 20 % (по взятому фенолу), при этом выход целевого продукта составляет 60-65%.

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>8</sub>  
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Керимли Ф.Ш., Магеррамов А.М., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И.

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

N\_AKHMED@MAIL.RU

В настоящее время вызывает интерес поиск высокоселективных катализаторов изомеризации ароматических углеводородов C<sub>8</sub> путём модифицирования ВК-цеолитов различными катализаторами.

В настоящей работе изучены каталитические свойства биметаллических катализаторов на основе ВК-цеолитов, модифицированных редкоземельными элементами – платиной, цинком и галлием.

Катализаторы готовили из ультрасила с мольным отношением SiO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равным 61. H-формы ультрасиллов получали разложением их NH<sub>4</sub>-модификаций при 500-550 °С в течение 5 ч. Катализаторы, модифицированные РЗЭ, цинком, галлием и платиной, получали пропиткой водными растворами нитратов металлов и тетрааммиаком платины. Перед опытом катализаторы активировали в токе воздуха и восстанавливали водородом в течение 5 и 10 ч соответственно при 380 °С.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объёмом 10 см<sup>3</sup> в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур 300-400 °С, объёмной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>:сырьё, равном 5. В качестве сырья использовали «нефтяной ксилол» – смесь трёх изомеров ксилола и этилбензола.

Показано, что на H-ультрасиле изомеризация ароматических углеводородов C<sub>8</sub> протекает неселективно. На H-ультрасиле существенно протекает диспропорционирование ксилолов и этилбензола. Модифицирование РЗЭ-H-ультрасила платиной повышает скорость изомеризации ароматических углеводородов C<sub>8</sub>. Модифицирование Pt/LaH-ультрасила цинком увеличивает селективность изомеризации с 88% до 96% и способствует гидроизомеризации этилбензола.

Изомеризация этилбензола на Pt/LaH-ультрасиле и Pt-Zn/LaH-ультрасиле протекает в направлении диспропорционирования. С ростом температуры реакции от 300 до 400 °С степень конверсии этилбензола возрастает с 29,2 до 68,4% на Pt/LaH-ультрасиле от 27,1 до 69,1% на Pt-Zn/LaH-ультрасиле. При 380 °С в конденсате появляются ксилолы: на Pt/LaH-ультрасиле – 2,4; на Pt-Zn/LaH-ультрасиле – 4,2. При проведении реакции в среде H<sub>2</sub> содержание ксилолов возрастает до 6,2 мас.%. Следовательно, цинк способствует гидроизомеризации этилбензола в ксилолы, что хорошо согласуется с данными, полученными при изомеризации смеси ксилолов, содержащих 18,7% этилбензола.

## СД-К31

После изомеризации смеси на Pt-Zn/LaH-ультрасиле при 380<sup>0</sup>С и объёмной скорости 1 ч<sup>-1</sup> содержание ксилолов возрастает до 8,0 мас. %.

ИК-спектроскопические исследования адсорбции пиридина показали, что модифицирование H-ультрасила платиной, РЗЭ и цинком приводит не только к изменению общей кислотности, но и соотношения бренстедовских и льюисовских кислотных центров. Так, отношение оптических плотностей полос поглощения 1445 и 1550 см<sup>-1</sup>  $D/D_{1320}^B$ , характеризующее в некотором приближении отношения концентраций L и В центров, возрастает от 0,278 для H-ультрасил, до 0,665 и 0,870 соответственно, для Pt/LaH-ультрасила и Pt-Zn/LaH-ультрасила.

Для всех Pt-Zn модификаций характерно увеличение льюисовской кислотности и уменьшение бренстедовской. Следовательно, лантан и цинк способствуют формированию на поверхности цеолита определённой кислотности, что сказывается на изомеризующей активности катализатора.

При использовании Pt-Zn/La-H-ультрасила и его восстановлении в токе водорода при 380<sup>0</sup>С часть цинка переходит в нульвалентное состояние, в результате чего создаются благоприятные условия для образования кластеров Pt-Zn, что может привести к увеличению изомеризующей активности за счёт биметаллического эффекта. В результате изменения эффективного заряда на платине, взаимодействующего с РЗЭ и цинком, возможно изменение прочности связи адсорбированных ароматических углеводородов C<sub>8</sub> с платиной, что также приводит к изменению каталитических свойств. Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии РЗЭ и Zn снижается активность в реакции гидрокрекинга и повышается вклад реакции изомеризации, идущей через слабосвязанные соединения.

## ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ДОДЕКАНА НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.

Мамедова А.З., Мирзалиева С.Э., Ахмедов Э.И., Ахмедова Н.Ф.

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

N\_AKHMED@MAIL.RU

В настоящее время весьма перспективен поиск новых высокоселективных бифункциональных катализаторов гидроизомеризации высокипящих н-парафиновых углеводородов C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> на базе имеющихся цеолитовых композиций путём введения в их состав высококремнезёмных цеолитов, что и является основной целью данного сообщения.

В качестве исходных образцов были взяты цеолиты типа NaY и ZSM-5. Мольные отношения SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолитах NaY и ZSM-5 составляли 5,0 и 33,0 соответственно. Бицеолитные катализаторы готовили смешиванием H-формы пентасила (ZSM-5) с P3Э CaY-формой (P3Э - La, Ho, Dy) цеолита с последующим введением палладия (0,5 мас.% на катализатор) путём ионного обмена из водного раствора тетрааминхлорида палладия. Степень ионного обмена катионов P3Э и Ca составляла 5,0 и 86,0% экв.

Определение каталитической активности образцов бицеолитных катализаторов проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в токе водорода в интервале температур 260-320<sup>0</sup>С, объёмной скорости подачи сырья 1ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>/н-додекан =5:1.

Результаты гидроизомеризации н-додекана на Pd-содержащих бицеолитных катализаторах (v=1,0 ч<sup>-1</sup>, P = 1 атм, H<sub>2</sub>/додекан = 1:10 моль/мл)

Содержание цеолитов в катализаторе, мас.%		T, °C	Конверсия, мас.%	Выход газа, мас.%	Селективность по изо-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Жидкие продукты C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	изо- C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
HoCaY	HZSM-5						
100	-	240	39,0	1,8	86	3,3	33,9
		270	71,13	14,7	69	7,6	48,8
90	10	240	71,3	2,0	89	3,6	44,2
		260	75,4	15,3	70	67,7	52,3
80	15	240	58,4	2,2	88	4,4	51,8
		260	81,2	17,3	68	8,4	55,5
70	20	240	63,7	4,8	77	9,8	49,1
		260	82,4	18,8	61	14,1	49,5

Во всех опытах использовали 4 мл катализатора с частицами размером 1-2 мм. Перед опытом катализатор активировали в токе воздуха и восстанавливали в течение 2,0 и 4,0 соответственно при 380<sup>0</sup>С. Содержание цеолита HZSM-5 в бицеолитном катализаторе

## СД-К32

составляло 10,0-50,0 мас. %.

Видно, что введение цеолита ZSM-5 в состав Pd-цеолитного катализатора оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Добавка 5% HZSM-5 в состав Pd/НоСаУ заметно повышает выход изо  $C_{12}H_{26}$ , а также снижает температуру реакции изомеризации. При увеличении содержания HZSM-5 в биеолитном катализаторе до 15,0 мас. % наблюдается снижение температуры (до  $30^{\circ}C$ ) и возрастание выхода изомеров  $C_{12}H_{26}$  до 51,8 мас. % против 33,6 мас. % на моноцеолитном катализаторе. Дальнейшее увеличение содержания HZSM-5 в биеолитном катализаторе способствует усилению гидроизомеризующей и снижению изомеризующей способности катализатора.

Сопоставление изомеризующей активности и селективности моноцеолитного и биеолитного катализаторов показывает, что на последнем максимальный выход изо- $C_{12}H_{26}$  достигается при  $240^{\circ}C$  и составляет 51,8 при селективности 88,0%, а на моноцеолитном катализаторе максимальный выход изо- $C_{12}H_{26}$  достигается при  $270^{\circ}C$  и составляет 48,8 при селективности 69,0%.

Таким образом, эффективными катализаторами, проявляющими высокую изомеризующую активность и селективность, в реакции изомеризации н-додекана являются деалюминированные и декатионированные цеолиты Y, обработанные разбавленным раствором NaOH с последующим декатионированием и модифицированием цеолита низкими концентрациями хрома и лантана.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТА В АЛКИЛИРОВАНИИ  
ЭТИЛБЕНЗОЛА И О-КСИЛОЛА ТРЕТБУТАНОЛОМ**

Мамедова А.М., Валиева Г.Х., Мустафаева Р.М., Ахмедов Э.И., Гасымова Г.Ш.

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

N\_AKHMED@MAIL.RU

В настоящее время повышение спроса на высококачественные фталоцианиновые пигменты, пластификаторы и фотоматериалы приводит к необходимости разработки высокопроизводительного, экологически безопасного метода синтеза 1,2-диметил-4-третбутилбензола (ДМТББ) и 1-этил-4-третбутилбензола (ЭТББ) являющихся исходными в производстве этих продуктов.

Принципиально новые возможности селективного получения этих продуктов открывает процесс алкилирования этилбензола и о-ксилола трет-бутанолом на цеолитах типа морденита, которые благодаря специфике пространственной конфигурации свободного внутрикристаллического пространства, создают уникальный эффект «формо-селективности» по промежуточному продукту, ведущему к образованию ДМТББ и ЭТББ.

Целью работы являлось установление влияния способов деалюминирования морденита на селективность получения ДМТББ и ЭТББ.

Катализаторы готовили из цеолитов типа морденита с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равным 10. Образец М-1Щ получен 3-х кратной обработкой декатионированного морденита 1N раствором щавелевой кислоты, образец М-1А получен 3-х кратной обработкой декатионированного морденита 1N раствором азотной кислоты. Образец М-2-750Щ получен обработкой М-2-750Щ раствором NaOH с последующей обработкой щавелевой кислотой. Образец М-2-750Щ получен путём обработки деалюминированного морденита при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 6ч., с последующей обработкой щавелевой кислотой.

Установлено, что в результате деалюминирования происходит образование вторичной микро- и мезопористой системы. Изменение пористой структуры морденита зависит от способа деалюминирования

Сочетание термической обработки с кислотной сопровождается значительным увеличением объёмов, не только мезо-, но и микропор. В результате кислотной обработки предварительно прокаленного при  $750^\circ\text{C}$  образца происходит удаление внекристаллических алюмосиликатных частиц и образование развитой трехмерной пористой системы, обеспечивающий свободный транспорт молекул к кислотным центрам.

Результаты спектрального исследования кислотных свойств показали, что в ИК-спектрах исходного образца наблюдается интенсивная полоса  $3606\text{ см}^{-1}$ , соответствующая мостиковым ОН-группам и слабая полоса при  $3745\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к силанольным

### СД-К33

группам. Спектры адсорбированного пиридина указывают на наличие брэнстедовских (полоса  $1545\text{ см}^{-1}$ ) кислотных центров. Деалюминирование морденита кислотой приводит к резкому уменьшению интенсивности полос  $3608\text{ см}^{-1}$  и  $1545\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах. Одновременно происходит увеличение количества силанольных групп, что связано с экстракцией отдельных ионов алюминия при кислотной обработке.

В спектрах прокаленных образцов наблюдается появление новой полосы поглощения при  $3660\text{ см}^{-1}$ , отнесённых к мостиковым ОН-группам в алюмосиликатных внеклеточных фрагментах. Обработка щёлочью и кислотой образца приводит к исчезновению полосы поглощения при  $3660\text{ см}^{-1}$ .

Влияние способа деалюминирования показало, что обработка морденита щавелевой кислотой способствует некоторому увеличению конверсии этилбензола и о-кси-лола и селективности по ДМТББ и ЭТББ. Однако стабильность работы катализатора увеличивается незначительно. Прокаливание образца декатионированного морденита при  $750^{\circ}\text{C}$  вызывает заметное снижение конверсии алкилароматических углеводородов и увеличение селективности по ДМТББ и ЭТББ. Сочетание прокаливании с обработкой растворами щелочи и щавелевой кислоты приводит к наиболее высоким показателям процесса. На образце М-3-750Щ достигается наибольшая селективность (92-94%) и выход ДМТББ и ЭТББ (82-92% от теор.).



**ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА И МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ВК ЦЕОЛИТАХ ТИПА УЛЬТРАСИЛА**

Масмалиева Т.А., Ганбарова Е.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А.

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

N\_AKHMED@MAIL.RU

Ароматические углеводороды являются важным сырьём для многих нефтехимических процессов. Разработка нетрадиционных способов их получения из ненефтяного сырья, например, природного газа и метанола в присутствии ВК-цеолитных катализаторов, вызывает повышенный интерес.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы, концентрации и способов введения модификаторов (РЗЭ, Cr, Mo) на кислотные и каталитические свойства ВК-цеолита типа ультрасила в процессе превращения природного газа и метанола в ароматические углеводороды.

Для исследования использовали ВК-цеолит типа ультрасила с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$ . Катализаторы, модифицированные 1,0-10,0 мас.% модификатора, получали пропиткой Н-ультрасила растворами нитратов РЗЭ, хрома и парамолибдата аммония. Биметаллические катализаторы Cr-Mo-Н-ультрасил получали пропиткой Мо-Н-ультрасила раствором нитрата хрома с последующим высушиванием на воздухе, далее в сушильном шкафу при  $110^\circ\text{C}$  и прокаливанием в муфельной печи при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Превращение метанола осуществляли на проточной установке при условиях:  $P=0,1$  МПа,  $t=300-450^\circ\text{C}$ ,  $v=2,0$  ч<sup>-1</sup>. Конверсию природного газа (состав, мас.%: метан -84,1; этан -4,5; пропан - 6,7; бутаны - 4,2; пентаны - 0,5)

Тестирование кислотных свойств полученных катализаторов проводили методом ТПД аммиака. При модифицировании Н-ультрасила РЗЭ изменяются его каталитические и физико-химические свойства

Установлено, что введение РЗЭ (La, Ho, Gd) в количестве 1,0-10,0 мас.% в состав ультрасила способствует повышению выхода ароматических углеводородов  $\text{C}_8$  и селективности по п-ксилолу. Оптимальное содержание РЗЭ, при котором наблюдаются хорошие выходы ксилолов (18,0%) и высокая селективность по п-ксилолу (72%), соответствует 5,0 мас.%.

Выявлено, что проявление высокой селективности по п-ксилолу РЗЭ-содержащих ультрасилов обусловлено уменьшением силы брэнстедовских кислотных центров и адсорбционной ёмкости цеолитов.

Исследование кислотных свойств Мо- и Cr-Mo-ультрасилов показали, что модифицирование приводит к перераспределению кислотных центров по силе и по концентрации. В результате происходит изменение соотношения В/Л кислотных центров,

## СД-К34

что сказывается на их каталитических свойствах в превращении природного газа.

Исходный образец 5,0% Мо/Н-ультрасил обладает достаточно высокой активностью в конверсии природного газа в ароматические углеводороды. При этом конверсия и выход ароматических углеводородов составляет соответственно 36,5 и 31,7%. Добавление к катализатору 5,0% Мо/Н-ультрасил 0,3-0,5 мас.% хрома приводит к повышению конверсии природного газа и выходу ароматических углеводородов, а селективность образования ароматических углеводородов при 750<sup>0</sup>С составляет 78,8%. Повышение концентрации хрома в образце 5,0% Мо-Н-ультрасил до 1,0мас.% приводит к снижению, как степени превращения природного газа, так и выхода ароматических углеводородов.

Установлено, что добавка 5,0 мас.% РЗЭ к Н-ультрасилу и 0,5мас.% Сг к Мо-Н-ультрасилу приводит к повышению активности и селективности катализаторов в образовании ароматических углеводородов соответственно из метанола и природного газа.

Таким образом, показана возможность применения ВК-цеолита типа ультрасила, модифицированного РЗЭ для селективного синтеза п-ксилола из метанола и ароматических углеводородов С<sub>6</sub>-С<sub>10</sub> из природного газа на Н-ультрасилах, модифицированных молибденом и хромом.

## КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР НА МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ахмедова<sup>1</sup> Р.Г., Бабаева<sup>1</sup> Ф.А., Велиева<sup>1</sup> Ф.М, Пириев<sup>2</sup> Н.Н., Абасов<sup>1</sup> С.И.,  
Ибрагимов<sup>1</sup> Х.Д.

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку

<sup>2</sup>Азербайджанская метанольная компания (AzMeCo), Баку

FERIDAN@RAMBLER.RU

Изучена конверсия метанола на механической смеси катализаторов синтеза метанола и его дегидратации в диметиловый эфир, смоделирован одностадийный процесс получения последнего из синтез-газа. Рассмотрены специфические особенности различных маршрутов превращения метанола, обсуждена их кинетика.

В развитие ранее начатых нами исследований по конверсии метанола этот процесс изучен нами на механических смесях катализаторов разного состава. Методика эксперимента была описана ранее [1,2].

Получению углеводородов из метанола предшествует его дегидратация в ДМЭ, а далее, как показывают полученные нами экспериментальные и литературные данные, образование первичного углеводорода – этилена.

Для превращения ДМЭ, по сравнению с метанолом, более характерно образование изоалифатических углеводородов, что важно для получения высококачественных бензинов. Анализ полученных результатов показывает, что подобное различие связано с количеством выделяющихся молекул воды. Действительно, изучение превращения ДМЭ-водной смеси показывает, что под действием воды возрастает выход пропилена, т.е. снижается олигомеризация низкомолекулярных олефинов.

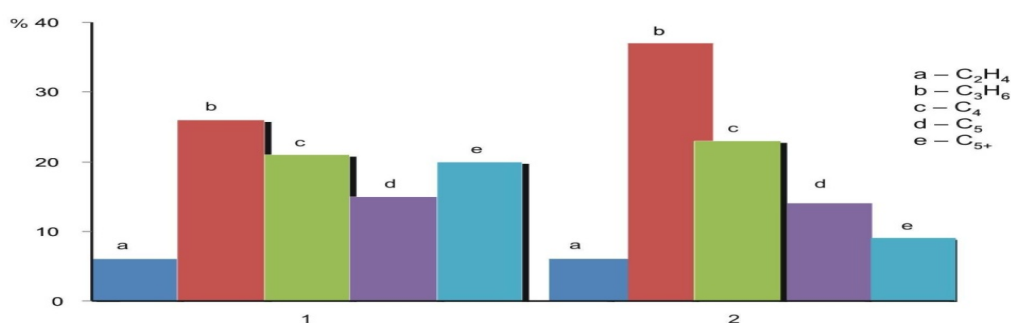


Рис. 1 Распределение продуктов превращения ДМЭ на H-ЦВМТ=450°C; О.С.= 1 ч<sup>-1</sup>.

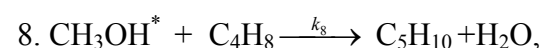
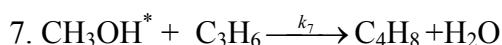
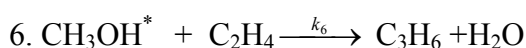
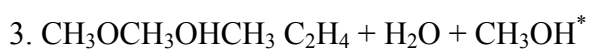
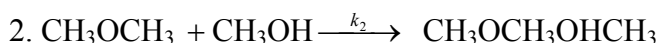
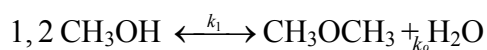
1 – ДМЭ:N<sub>2</sub> = 1:1; 2 – (ДМЭ : Н<sub>2</sub>О = 1 : 1) : N<sub>2</sub> = 1 : 1

На выход и состав углеводородных продуктов превращения ДМЭ существенное влияние оказывает природа катализаторов. Об этом свидетельствуют результаты модифицирования цеолита ЦВМ. Видно, что даже простое изменение состава катализатора оказывает значительное влияние на выход углеводородных продуктов превращения ДМЭ.

Для описания кинетики образования ДМЭ из метанола и его превращения в

## СД-К35

углеводороды разработана математическая модель, в основе которой лежит двухфазная модель, учитывающая концентрации реагентов в объеме газового потока и грануле катализатора. Проведенные расчеты показывали, что превращение метанола в ДМЭ протекает по двум маршрутам, включающим второй порядок расщепления поверхностных метоксильных групп в отсутствие газофазного метанола, и первый порядок расщепления этих поверхностных образований с участием метанола из газовой фазы. Основываясь на полученных нами результатах и литературных данных, предложена базисная схема реакций, описывающая механизм образования продуктов, которая кинетически описывается системой из восьми дифференциальных уравнений.



где  $\text{CH}_3\text{OH}^*$  - сорбированный на брэнстедовских кислотных центрах в виде метанолониевого иона метанол.

### Список литературы.

1. Рустамов М.И., Пириев Н.Н., Бабаева Ф.А. Дегидратация метанола на цеолитсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел, 2010, № 1, с.45-48
2. Пириев Н.Н., Ахмедова Р.Г., Бабаева Ф.А. и др. Проблемы и перспективы процесса одностадийного синтеза диметилового эфира из синтез-газа // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009, № 3-4 (39-40), с.255-262

INFLUENCE OF TEMPERATURE TO THE HYDROCRACKING PROCESS OF  
GOUDRON IN THE PRESENCE OF MODIFIED HALLOYSITE

G.S. Mukhtarova, M.A. Abdullayev, H.C. Ibrahimov, V.M. Abbasov, M.I. Rustamov

*Azerbaijan NAS Institute of Petrochemical Processes, Baku*

GULERMUXTAROVA@YAHOO.COM

At the present stage, the main task of petroleum refining industry is to raise the depth of oil processing involving heavy oil residues into processing with a view to increase the motor fuels production. Hydrocracking is one of the most effective processes of destructive refining of heavy residual raw materials for increasing production of high-quality motor fuels.

The purpose of the work is to investigate the obtaining process of fuel components from low-pressure hydrocracking of the goudron obtained from Baku oils in the presence of modified suspended halloysite with transition metals (Ni, Co) for obtaining additional (extra) light oil products in order to deepen the oil refining.

As seen from the results of experiments the depth of goudron hydrocracking in the presence of modified suspended halloysite largely depends on process temperature. The influence of temperature to the hydrocracking process of goudron had been investigated in the interval of 400-460 °C at the pressure of 1.0 MPa. The yield of light petroleum products increases from 27 to 52 %vol. by increase of temperature from 400 to 450°C (pressure 1.0 MPa). The yield of gas, gasoline, diesel fraction and coke increases from 6 to 12, from 7.5 to 27, from 19.5 to 26 % and from 2 to 7 mass accordingly by the increase of temperature from 400 to 450°C. The yield of residue decreases from 65.0 to 29 % mass. With further rise of temperature to 460 °C the yield of light petroleum products decreases from 52 % to 48 % mass, the yield of gas rises from 12 to 19 % mass. As temperature increases the rate of the cracking reaction rises faster than the hydrogenation reaction.

A change in temperature significantly influence the hydrocarbon content of the obtained products. So, with rise of temperature from 400 to 450 °C (P = 1.0 MPa, 2.5 % additive) aromatic hydrocarbons content in gasoline decreases from 9.32 to 7.21 %, with further rise of temperature to 460 °C their content increases to 10.75 %, i.e. the dehydrogenation process takes place. With rise of temperature from 400 to 450 °C the content of iso-paraffins in gasoline fraction increases from 34 and 39%. With rise of temperature from 400 to 460 °C amount of sulfur decrease from 0,07% to 0,0549%, iodine number from 15 to 11 g J<sub>2</sub>/100 g. Amount of sulfur of diesel fraction decrease from 0,25 % to 0,18 %, iodine number from 25 to 2 g J<sub>2</sub>/100 g.

The obtained gasolines are characterized by a fine chromacity, low content of aromatic and unsaturated hydrocarbons, 70-71 points MON in a pure form. Diesel fraction is also characterized by the low content of aromatic hydrocarbons, what defines its high cetane number of 49-50 points.

The analysis of the quality of gasoline and diesel fractions shows that after the additional light hydrotreatment the obtained products can be recommended as commodity fuels of high quality.

References

1. V.A.Khavkin, B.V. Vinokurov, L.Ya.Gulyayeva Schemes of ORP of deep oil-processing abroad and in Russia. // Word of oil products, 2011. № 5. p.3
2. Kapustin V.M. Elaboration of project of general scheme of development of oil refining industru of Russia to 2020 // Word of oil products, 2011. № 4. p.40

**«БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ» КАТАЛИЗАТОР Mn-Ce/ΒETA ДЛЯ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА**

Криворученко<sup>1</sup> Д.С., Стахеев<sup>1</sup> А.Ю., Бокарёв<sup>1</sup> Д.А., Телегина<sup>1</sup> Н.С., Кустов<sup>2</sup> А.Л., Торгенсен<sup>2</sup> Й.Р.

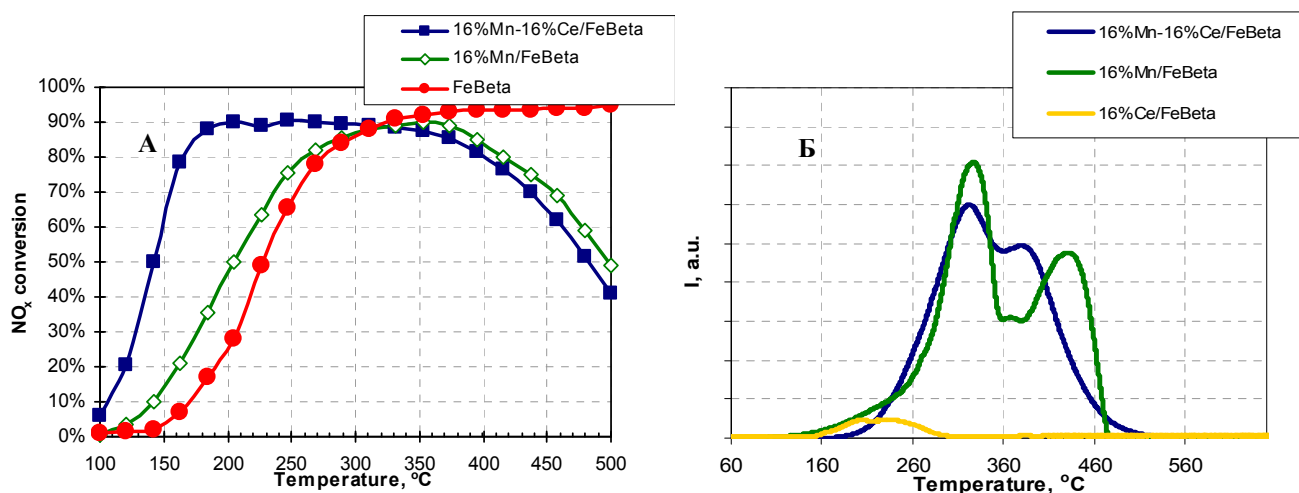
<sup>1</sup>Институт Органической Химии РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва

<sup>2</sup>Haldor Topsøe A/S, Дания

ST@IOС.AC.RU

Fe-содержащие цеолиты (Fe/ZSM-5 и Fe/Beta) широко используются в качестве катализаторов селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> аммиаком, однако их активность при T<sub>реак</sub> < 250°C недостаточна. Наши предварительные результаты показывают, что можно существенно увеличить низкотемпературную активность катализатора в NH<sub>3</sub>-СКВ путем дополнительного модифицирования 8-16% Mn[1]. Данное исследование направлено на решение двух задач: 1) дальнейшее увеличение активности Mn/Fe-Beta путём промотирования Ce; 2) определение вклада активности цеолитного компонента в общую активность Mn-Ce/Beta в NH<sub>3</sub>-СКВ.

*1. Увеличение низкотемпературной активности*



**Рис.1.** А) Зависимости конверсии NO<sub>x</sub> на катализаторах Mn-Ce/FeBeta; Б) Профили H<sub>2</sub>-TPR Mn-Ce/FeBeta

Влияние Ce на конверсию NO<sub>x</sub> на катализаторе Mn/FeBeta показано на рис.1(А). Дополнительное модифицирование Ce приводит к существенному увеличению активности в области 150-250°C. Однако при этом также возрастает активность в окислительных реакциях, что приводит к нежелательному окислению NH<sub>3</sub> при T<sub>реакт</sub> выше 400°C и снижению конверсии NO<sub>x</sub>.

Данные H<sub>2</sub>-ТПВ показывают, что в результате модифицирования Ce уменьшаются температуры перехода Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→MnO (рис 2(Б)). Это связано с образованием твёрдого

раствора  $MnO_x-CeO_x$ . Происходящее при этом увеличение подвижности решётчного кислорода приводит к возрастанию активности катализатора как в окислении  $NH_3$ , так и  $NO$ .

2. *Определение вклада цеолитного компонента в активность катализатора Mn-Ce/Beta*

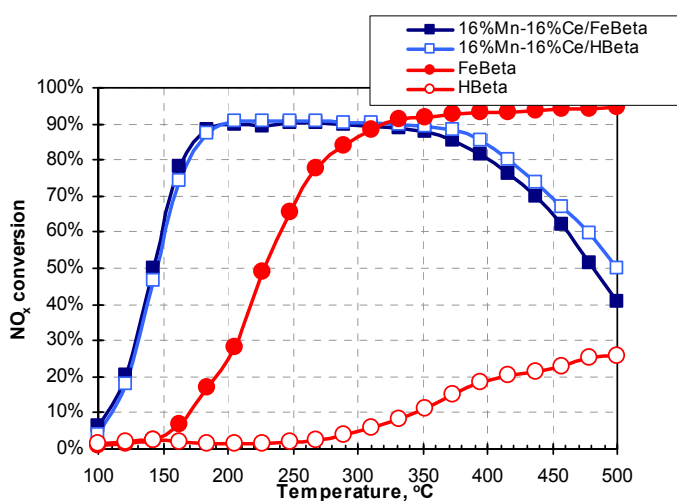


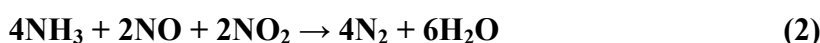
Рис.2. Зависимости конверсии  $NO_x$  на катализаторах  $MnO_x-CeO_2/FeBeta$  и  $MnO_x/FeBeta$

Для определения вклада активности FeBeta в общую активность Mn-Ce/FeBeta были приготовлены катализатор Mn-Ce/FeBeta и катализатор сравнения Mn-Ce/HBeta с использованием чистого HBeta, практически неактивного в СКВ (см. рис.2).

На рис.2 показаны зависимости конверсии  $NO_x$  от температуры для катализаторов Mn-Ce/FeBeta и Mn-Ce/HBeta. Сравнение этих данных убедительно показывает, что вклад

активности FeBeta в общую активность Mn-Ce/FeBeta пренебрежимо мал.

Полученные данные указывают на то, что увеличение низкотемпературной активности Mn-Ce/Beta связано с преимущественным протеканием процесса по «бифункциональному» механизму, включающего в себя две стадии: 1) окисления  $NO$  в  $NO_2$  на частицах  $MnO_x-CeO_x$  и 2) «быстрого» СКВ на цеолитном компоненте



Таким образом, в данной работе установлено, что активность Mn/Beta цеолитного катализатора может быть значительно увеличена путём дополнительного модифицирования Ce. Введение Ce приводит к увеличению окислительной активности Mn-Ce компонента, ускоряя тем самым окисление  $NO$  в  $NO_2$  (реакция 1) и протекание процесса по «бифункциональному» механизму. Было также установлено, что вклад собственной активности цеолитного компонента FeBeta пренебрежимо мал, и реакция проходит преимущественно по «бифункциональному» маршруту.

Список литературы.

1. Криворученко Д.С., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Селвам П., Стахеев А.Ю. // Известия Академии Наук. Серия Химическая, 2014, № 2, 389-395



## КАТАЛИЗАТОР ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА СТРУКТУРЫ MFI

Попов<sup>1</sup> А.Г., Федосов<sup>1</sup> Д.А., Иванова<sup>1</sup> И.И., Ведерников<sup>2</sup> О.С., Клейменов<sup>2</sup> А.В.,  
Кондрашев<sup>2</sup> Д.О., Абрашенок<sup>3</sup> П.А., Кузнецов<sup>3</sup> С.Е..

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ОАО «Газпром Нефть», Санкт-Петербург*

<sup>3</sup> *ОАО «Газпромнефть-МНПЗ», Москва*

Одним из важных направлений переработки легких олефиновых фракций, бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой, является их олигомеризация с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как высокооктановые компоненты моторных топлив. Однако используемые в промышленности цеолитные катализаторы олигомеризации имеют ряд недостатков, в первую очередь высокую скорость дезактивации и недостаточную активность, что увеличивает издержки их использования из-за необходимости проведения частых регенераций.

Для решения проблемы низкой стабильности в рамках данного исследования проведена разработка нового катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции. План создания катализатора включал поисковые работы и последующее масштабирование процесса в пилотных и опытно-промышленных испытаниях.

На первой стадии был выбран наиболее подходящий цеолит со структурой MFI, который минимизирует коксообразование за счет оптимального размера пор. Дополнительные методы модифицирования катализатора, направленные на отравление активных центров внешней поверхности цеолитных кристаллов, позволили еще больше уменьшить коксообразование и одновременно увеличить селективность в целевые продукты благодаря подавлению процессов крекинга. Каталитические эксперименты показали более чем двукратное увеличение длительности межрегенерационного пробега на разработанном катализаторе по сравнению с промышленным аналогом.

Изучено влияние термопаровой обработки катализатора на его кислотные свойства и каталитическое поведение. Показано, что высокотемпературная обработка паром разрушает сильные кислотные центры катализатора. Это ведет к уменьшению начальной активности катализатора, однако увеличивает межрегенерационный пробег катализатора с 3-х до 60 суток.

Сравнительные испытания разработанного катализатора и промышленного аналога проводили на пилотной установке с загрузкой катализатора 0,5 л. Выход целевой бензиновой фракции на разработанном катализаторе за счет его более высокой активности достигал 67,2 % (против 60,4 % на промышленном аналоге). Квалификационные испытания

## **СД-К38**

олигомеризата также показали преимущество разработанного катализатора по таким параметрам как октановое число (МОЧ) и концентрация смол.

В настоящее время ведутся работы по наработке опытно-промышленной партии катализатора и проведению опытного-промышленного пробега на установке олигомеризации ОАО «Газпромнефть-МНПЗ».

**КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ЦЕОЛИТА NaA НА ПРОВОДЯЩИХ ПОДЛОЖКАХ  
ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Коложвари Б.А., Артюшевский Н.А., Федосов Д.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

DFEDOSOV@PHYS.CHEM.MSU.RU

Цеолитные NaA мембраны за последнее время получили широкое распространение и активно используются для разделения водно-органических смесей и в мембранно-каталитических реакторах. И большое количество работ было посвящено разработке технологичной методики синтеза бездефектного цеолитного слоя на различных подложках. Электростатическое отталкивание между поверхностью подложки и силикат-, алюминат-ионами в синтетическом растворе замедляет нуклеацию и формирование цеолитного слоя. Наиболее распространенным способом решения этой проблемы является предварительное нанесение зародышей [1]. Также недавно было предложено прикладывать внешнее электрическое поле для получения цеолитных мембран [2]. Разработка методики получения селективной NaA мембраны на промышленных подложках остается актуальной и важной задачей.

В настоящей работе цеолитный слой синтезировали на пористых металлических подложках двух типов: из нержавеющей стали марки 316L и никеля (средний размер пор 3 мкм и 1 мкм соответственно). Внешнее электрическое поле ( $V = 1$  В) прикладывалось *in situ* во время кристаллизации селективного слоя, при этом регистрировалась зависимость силы тока от времени. Для сравнения часть образцов была получена многостадийным способом с электрофоретическим нанесением кристаллов-зародышей фазы NaA и последующей кристаллизацией.

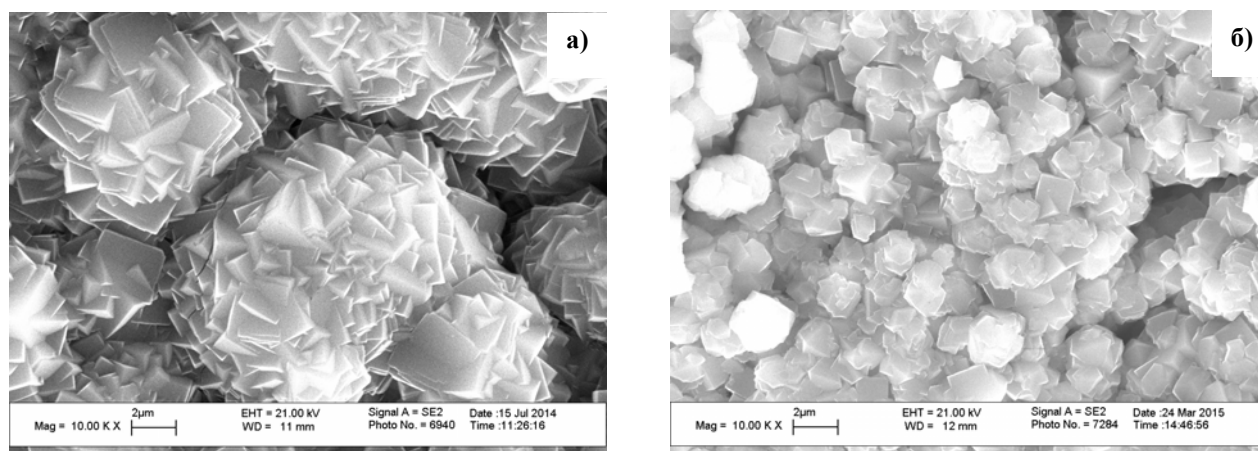


Рис. 1. NaA покрытие после кристаллизации в течение суток с приложением внешнего электрического поля *in situ* на подложках из а) SS316L и б) никеля

Образцы были охарактеризованы методами РФА и СЭМ. Мембранные характеристики определяли измерением газовой проницаемости и в разделении модельной смеси вода:

## СД-Ф02

этанол = 1:19 в режиме первапорации. Показано, что приложение внешнего электрического поля *in situ* позволяет в одностадийном процессе получать на проводящих подложках эффективные мембраны (коэффициент разделения  $\alpha \sim 260$ , производительность  $\sim 0.5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ). Установлено, что в условиях эксперимента за 20 минут создается приповерхностный слой, экранирующий внешнее поле (плотность тока падает с  $\sim 10^4$  до  $10^2 \text{ мА}/\text{м}^2$ ), в котором и происходит нуклеация, а дальнейшая кристаллизация в течение суток сопровождается медленным падением плотности тока до  $\sim 50 \text{ мА}/\text{м}^2$  и приводит к образованию равномерного цеолитного покрытия (Рис. 1.).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

### Список литературы.

1. Kiminori S., et al. J. Membr. Sci. – 2013. – V. 301. - p. 151-161.
2. Aisheng H., et al. J. Membr. Sci. – 2011. – V. 102. - p. 58-69.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БОРОМ НА КИСЛОТНЫЕ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd/ZSM-23 КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ  
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Данилова И.Г., Уваркина Д.Д., Пирютко Л.В., Климов О.В.

*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

DANIG@CATALYSIS.RU

Перспективным процессом для получения высококачественных низкозастывающих дизельных топлив является гидроизодепарафинизация, обеспечивающая повышенный выход дизельной фракции при минимальном снижении цетанового числа. В ее основе лежит гидроизомеризация высших n-алканов, входящих в состав углеводородных фракций, в углеводороды с разветвленной структурой, обладающие более низкой температурой застывания. Требуемая степень разветвления парафиновых углеводородов при условии их ограниченного крекинга достигается на бифункциональных катализаторах, содержащих благородные металлы и цеолиты с умеренной кислотностью определенного строения, имеющие одномерную канальную систему микропор, образованную 10-членными кольцами. К таким цеолитам относится выбранный для данного исследования ZSM-23 с топологией МТТ.

В данной работе были синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов ZSM-23 цеолиты, кислотность которых варьировали двумя способами: изменением силикатного модуля ( $Si/Al=30$  и  $50$ ) и постсинтетической обработкой борной кислотой. На основе цеолитов ZSM-23(30) и ZSM-23(50) путем формования с гидроксидом алюминия (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») была приготовлена серия катализаторов  $0.5-0.6\%Pd/ZSM-23/Al_2O_3$ , различающихся содержанием бора и способом его введения. Нанесение Pd проводили методом пропитки по влагоемкости из раствора  $Pd(NO_3)_2$ .

Методом ИКС с использованием низкотемпературной адсорбции CO показано, что модифицирование катализаторов методом пропитки цеолита  $H_3BO_3$  при увеличении количества введенного бора (в интервале  $0-2,5$  вес.% B) сопровождается резким уменьшением концентрации как Бренstedовских (БКЦ), так и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), относящихся как к цеолиту, так и к связующему. Сильные ЛКЦ цеолитов (с теплотой адсорбции CO  $Q_{CO}=54-49$  кДж/моль) блокируются в первую очередь. Обнаружено, что концентрация мостиковых Si-0(H)-Al групп цеолита с  $\nu_{OH} 3610\text{см}^{-1}$  при увеличении количества введенного модификатора не снижается симбатно с уменьшением измеренной концентрации БКЦ. На основании текстурных и спектральных данных сделан вывод об отложении избытка борной кислоты в устьях каналов цеолита.

## СД-Ф03

Обнаружено, что модифицирование катализаторов путем введения  $\text{H}_3\text{VO}_3$  на стадии формирования со связующим приводит к незначительному снижению ЛКЦ и БКЦ только на внешней поверхности кристаллитов цеолита и оксиде алюминия.

С использованием методов ЭСДО и ПЭМ показано, что, что модифицирование катализаторов бором с ростом его концентрации, также как увеличение модуля используемого цеолита, приводит к изменению места закрепления палладия в катализаторе – уменьшению концентрации палладия в каналах цеолита, и преимущественное закрепления металла на внешней поверхности цеолита и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обнаружено, что восстановленные частицы Pd на поверхности исследованных катализаторов являются электроннодефицитными ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ), причем модуль цеолита, концентрация и способ введения модификатора оказывают влияние на заряд частиц Pd.

Гидроизодепарафинизацию (ГИДП) гидроочищенной дизельной фракции (содержание серы  $< 5$  ppm, температура застывания  $-13^\circ\text{C}$ , цетановый индекс 54) осуществляли на лабораторной проточной установке при  $280\text{-}340^\circ\text{C}$ , 3,5 МПа, расходе сырья  $4 \text{ ч}^{-1}$ , соотношении  $\text{H}_2/\text{сырье}$   $500 \text{ нм}^3/\text{г}$ . На большинстве изученных катализаторов (кроме образца с содержанием 2,5%В) может быть получено топливо дизельное арктическое ДТ-А-К5 с температурой застывания  $-40^\circ\text{C}$ , удовлетворяющее требованиям ГОСТ Р 55475-2013 по фракционному составу и имеющее цетановое число не ниже 51,8. При этом выход целевой фракции и температура ГИДП, при которой достигается требуемая предельная температура фильтруемости ДТ, зависят как от силы и концентрации ЛКЦ и БКЦ в катализаторах, так и их пористой структуры. Модифицирование носителя бором, так же как увеличение модуля цеолита, позволяет снизить концентрацию избыточно сильных кислотных центров, ответственных за протекание нежелательных реакций крекинга. Обнаружено, что увеличение заряда гидрирующего/дегидрирующего компонента способствует протеканию мягкого крекинга с образованием избыточного бензина. Наибольшую селективность (близкий к 100% выход ДТ-А-К5) показали катализаторы на основе ZSM-23(50) и ZSM-23(30)-0.5%вес.В. Синтезированные образцы, как минимум, не уступают импортным платиносодержащим катализаторам. Сделан вывод, что для получения оптимальной кислотности в первую очередь необходимо снижение концентрация сильных ЛКЦ цеолитов с  $Q_{\text{CO}}=54\text{-}49 \text{ кДж/моль}$ , а также достижение умеренной концентрация БКЦ.

**МЕДЬ ОКСИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА ZSM-5:  
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ТИПА ЯДРО/ОБОЛОЧКА И ПОЛЫХ И ИЗУЧЕНИЕ  
ИХ СВОЙСТВ**

Яшник<sup>1</sup> С.А., Зайковский<sup>1</sup> В.И., Шарафутдинов<sup>2</sup> М.Р., Исмагилов<sup>1,3</sup> З.Р., Пармон<sup>1</sup> В.Н.

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт углекислотной и химического материаловедения СО РАН, Кемерово*

YASHNIK@CATALYSIS.RU

Синтез низкоразмерных наноструктур ионов меди и оксидных наночастиц меди структурного типа ядро/обочка и полые является одним из современных направлений нанотехнологий. Цеолиты различного структурного типа все чаще рассматриваются как матрицы для стабилизации нанодисперсных оксидных и металлических частиц переходных и благородных металлов [1, 2]. Такая стабилизация позволяет регулировать функциональные свойства наноматериалов, включая оптические, магнитные, окислительно-восстановительные, реакционную способность, и др.

В докладе будут представлены данные рентгеновской дифракции, ПЭМВР, ТПВ, ЭСДО, ЭПР и РФЭС, позволившие выявить основные закономерности формирования на поверхности цеолитных матриц оксидных наночастиц меди со структурой типа ядро/обочка и полых.

Показано, что полые оксидные частицы меди формируются из металлических частиц меди нанометрового размера в результате проявления наноразмерного эффекта Киркендалла. Движущими силами эффекта являются образование оксидной пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности наночастицы  $\text{Cu}^0$  и медленная диффузия кислорода через  $\text{Cu}_2\text{O}$  к ядру наночастицы. На примере образца 2.85%Cu-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}=30$ ,  $\text{Cu}/\text{Al}=0.84$ ), выявлены основные условия формирования указанных частиц. Среди них основными являются следующие: 1) частицы  $\text{Cu}^0$  должны иметь размер не более 20 нм для формирования полых частиц; 2) температуры окисления наночастиц  $\text{Cu}^0$  не должны превышать  $100^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах стабилизируются окристаллизованные массивные частицы со структурой  $\text{CuO}$  и размером около 40 нм.

Показано, что частицы типа ядро( $\text{Cu}^0$ )/обочка( $\text{CuO}_x$ ) обладают интересными оптическими свойствами. В электронных спектрах диффузного отражения они характеризуются смещением плазмонного резонанса  $\text{Cu}^0$  с 17800 до 16200-16500  $\text{cm}^{-1}$  и ППЗ L→M плоско-квадратных оксидных кластеров в области 30500  $\text{cm}^{-1}$ . Объемные частицы  $\text{CuO}$  размером 40-50 нм, полученные при высоких температурах окисления, проявляли синий сдвиг оптического края фундаментального поглощения по сравнению с массивными частицы  $\text{CuO}$  (2.3-3.1 вместо 1.85 эВ).

Окислительный потенциал полых оксидных наночастиц меди зависит от температуры, при которой они были получены (рис.1А). Вероятно, температура низкотемпературной обработки приводит  $\text{Cu}^0$  к формированию частиц с разным содержанием кислорода. В ТПВ- $\text{H}_2$  эксперименте наблюдается соотношение поглощенного водорода к меди ( $\text{H}_2/\text{Cu}$ ), равное 0.74 и указывающие, что состав полых наночастицы меди, сформированной при  $100^\circ\text{C}$ , близок к  $\text{CuO}$ . В то время как, полые частицы, полученные при меньших температурах окислительной обработки, характеризуются меньшим содержанием кислорода ( $\text{H}_2/\text{Cu}=0.35$ ). Полые частицы  $\text{CuO}_x$  размером до 20 нм восстанавливаются легче, чем массивные частицы  $\text{CuO}$  размером 40 нм (рис.1А).

Каталитические свойства цеолитов, содержащих оксидные наночастицы меди различного типа, коррелируют с их окислительно-восстановительными свойствами. Полые частицы меди являются более активными в окислении  $\text{CO}$  (рис.1Б) и углеводородов, чем массивные наночастицы  $\text{CuO}$  и структуры ионов меди с внекаркасным кислородом, но уступают по активности последним в СКВ  $\text{NO-C}_3\text{H}_8$ .

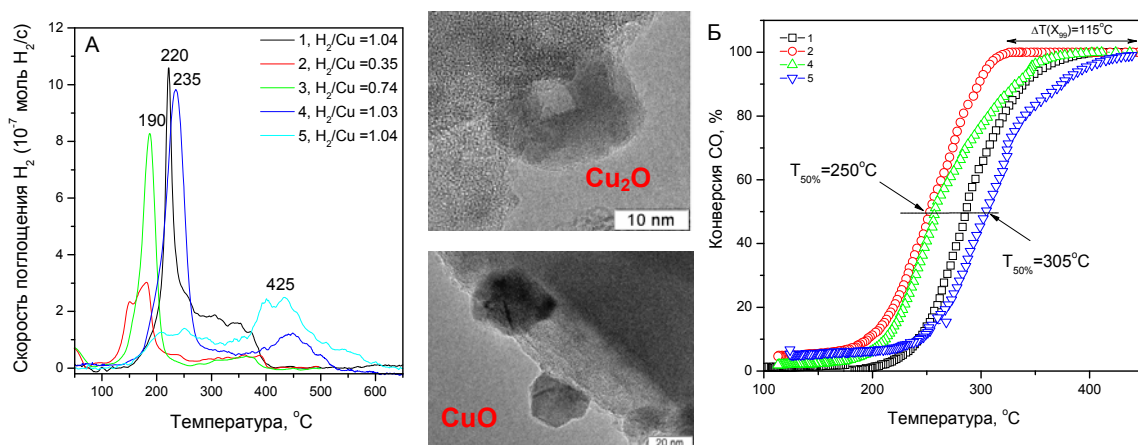


Рис. 1. Влияние температуры окислительной обработки:  $25^\circ\text{C}$  (кр.2, полая частица  $\text{Cu}_2\text{O}$ ),  $100^\circ\text{C}$  (кр.3),  $500^\circ\text{C}$  (кр.4, объемная частица  $\text{CuO}$ ) и  $700^\circ\text{C}$  (кр.5) наночастиц  $\text{Cu}^0$  размером 10-20 нм на окислительно-восстановительные свойства (А) и реакцию способность (Б) в реакции окисления монооксида углерода (2000 ppm  $\text{CO}$ , 2 %  $\text{O}_2$ , аргон). Для сравнения приведены данные для исходного катализатора (Кр.1).

*Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН (проект №24-35).*

Список литературы.

1. Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Anufrienko V.F., et. al. //Appl. Surf. Sci. 2004. V.226. P.88.
2. Yashnik S.A., Anufrienko V.F., Zaikovskii V.I., et.al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2008. V.174A. P.177.



**РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ  
ГАЗО- И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Терентьев<sup>1</sup> А.И., Хлытин<sup>1</sup> А.Л., Юркин<sup>1</sup> Н.А., Восмериков<sup>2</sup> А.В., Барбашин<sup>2</sup> Я.Е.

<sup>1</sup>ОАО «Новосибирский завод химконцентратов»

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии нефти СО РАН

C4@NCCP.RU

По данным из открытых источников, российскими нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленностями используется до 80 % катализаторов импортного производства. В связи со сложившейся экономической и политической ситуацией в мире, особенно остро встала проблема снижения зависимости от дорогих и часто не очень эффективных импортных катализаторов для процессов нефтехимии и нефтепереработки. Отечественные катализаторы, в прочем, как и импортные, в основном изготавливаются методом нанесения на инертные носители солей каталитически активных металлов, часто содержащих Pt и Pd, что значительно увеличивает их стоимость. Эти катализаторы имеют характерные недостатки, такие как, уменьшение активной поверхности катализатора из-за сужения эффективного диаметра каналов носителя, диффузионной области скоростей протекания реакций, склонность к отравлению каталитическими ядами, снижение концентрации активных центров из-за уноса промотирующих элементов продуктами реакций и др. Использование в качестве основы катализаторов – синтетических цеолитов, модифицированных на стадии их гидротермального синтеза гетероэлементами изоморфным замещением решеточных атомов цеолитной структуры, способно уменьшить влияние подобных отрицательных факторов.

Целью работы являлось разработка способов синтеза изоморфных цеолитов – элементосиликатов цеолитной структуры типа ZSM-5, и исследование их каталитических свойств.

В связи с вышесказанным, в рамках работ, проводимых в ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» совместно с ИХН СО РАН (г. Томск), были разработаны способы синтеза изоморфнозамещённых гетероэлементами цеолитов структурного типа ZSM-5, таких как Co, Zr, Nb, Sc, Ga, Ti, Ce, Sn, Zn, Pb и Cr в индивидуальной, парных и тройных композициях. Приготовленные на их основе катализаторы прошли лабораторные испытания в ИХН СО РАН в процессах каталитического облагораживания и гидрооблагораживания прямогонных бензиновых фракций различного происхождения, каталитической депарафинизации (изомеризации) прямогонных керосиновых и дизельных фракций, а также в конверсии пропан-бутановой смеси и метанола в ароматические углеводороды.

На основании результатов проведенных исследований были созданы промышленные катализаторы марки КН-4 и КН-17 [1]. Катализатор КН-4 в процессах облагораживания и

## СД-М02

гидрооблагораживания прямогонных бензиновых фракций позволяет, варьируя температуру каталитического процесса в диапазоне 340-390 °С, без создания избыточного давления, при объёмной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, получать бензины с октановым числом по исследовательскому методу – 85-94 пунктов, и содержанием аренов – 30-45 %; в процессе каталитического облагораживания прямогонной дизельной фракции, варьируя температуру каталитического процесса в диапазоне 290-420 °С, без избыточного давления, при объёмной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, получать дизельное топливо с температурой начала кристаллизации минус 60-80 °С. На катализаторе КН-17 в процессах превращения пропан-бутановой фракции и газов пиролиза горючих сланцев при температуре 600 °С, объёмной скорости подачи сырья 100-200 ч<sup>-1</sup> и без избыточного давления образуется до 50 % ароматических углеводородов.

### Список литературы.

1. А.И. Терентьев, А.В. Восмерилов, Н.А. Юркин, Я.Е. Барбашин, Л.Н. Восмерикова, А.Л. Хлытин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014.-№3.-С.12-17.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ NaK-, K-, Na- и Li - ФОРМ  
ЦЕОЛИТА LSX**Гариева<sup>1</sup> Г.Ф., Бодрый<sup>1</sup> А.Б., Павлова<sup>2</sup> И.Н., Травкина<sup>2</sup> О.С., Кутепов<sup>2</sup> Б.И.<sup>1</sup>-ООО«Ишимбайский специализированный химический завод  
катализаторов» (ИСХЗК), Ишимбай<sup>2</sup>-ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), Уфа  
INK@ANRB.RU, GARIEVA\_GF@MAIL.RU

Особенностью цеолита LSX в сравнении с цеолитами А и X, является то, что в нем сочетается пористая структура, характерная для цеолита X и максимальное количество обменных катионов, присущее цеолиту А. Если при синтезе цеолитов А и X в реакционной смеси содержатся только катионы  $\text{Na}^+$ , то при кристаллизации цеолита LSX в ней дополнительно присутствуют катионы  $\text{K}^+$  [1-3]. В результате в цеолите LSX после синтеза содержатся оба указанных катиона. Наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие их особенности как адсорбентов: влияние природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов и величину предельного объема, доступного для заполнения различными молекулами, специфическое взаимодействие полярных молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема. Данная работа посвящена синтезу и исследованию влияния типа и содержания одновалентных катионов в цеолите LSX на его термическую стабильность и адсорбционные емкости по веществам, молекулы которых отличаются размерами и строением.

Цеолит LSX в исходной NaK - форме синтезировали по методике, приведенной в [1]. Для приготовления K-, Na- и Li - форм цеолита LSX использовали ионный обмен. Для оценки термической стабильности исходный цеолит LSX и полученные обменные формы подвергали термообработке при 550, 650, 750 и 850°C в изотермическом режиме в атмосфере воздуха в течение 4 часов.

Показано, что цеолит LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Na – форме можно синтезировать из исходной NaK – формы, а в K- и Li – формах – только из его Na – формы.

Обнаружено, что цеолит LSX в NaK-, Na- и K – формах, так же, как и аналогичные формы промышленного образца цеолитов А и X, устойчивы в условиях термообработки при 650°C в атмосфере воздуха, а при 750°C и выше наблюдается аморфизация их кристаллической решетки. Установлено, что кристаллическая решетка цеолита LSX в Li-форме разрушается уже при 650°C.

Определено, что термообработка при 750°C и выше всех исследованных в данной работе образцов цеолита LSX приводит к значительной аморфизации их кристаллических

## СД-М03

решеток, которое сопровождается резким снижением значений удельной поверхности и суммарного объема пор, как следствие значений равновесных адсорбционных емкостей по молекулам воды, углекислого газа, н-гептана и бензола.

### Список литературы.

1. Gunter K. // Crystallization of Low Silica X Zeolite// Zeolites. № 7. 1987. P.451-457.
2. Yongjae Lee, Stuart W. Carr, John B. Parise //Phase Transition upon  $K^+$  Ion Exchange into Na-Low Silica X: Combined NMR and Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study// Chem. Mater. 1998, V 10, P. 2561-2570.
3. Marie Iwama, Yasuhiro Suzuki, Jacques Plevert, Keiji Itabashi, Masaru Ogura, Tatsuya Okubo// Location of Alkali Ions and their Relevance to Crystallization of Low Silica X Zeolite// Crustal Growth Design, 2010, V 10, P. 3471-3479.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ТИПА MOR

Куватова Р.З., Павлова И.Н., Травкина О.С., Кутепов Б.И.  
ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), Уфа  
SIMCHANKA@MAIL.RU

В настоящее время в гетерогенно-каталитических процессах нефтехимии и основного органического синтеза все шире используют катализаторы, содержащие цеолиты различных структурных типов. Их применение наиболее перспективно в процессах процессов изомеризации *n*-парафинов, гидроизомеризации бензола, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, получения метилацетата и изомеризации ксилолов. Одним из таких цеолитов является цеолит типа MOR.

Цель исследований заключалась в разработке на основе гранулированного цеолита типа MOR высокой степени кристалличности и требуемой пористой структурой эффективных каталитических систем для диспропорционирования алкилбензолов.

В данной работе была изучена кристаллизация предварительно сформованных алюмосиликатных гранул в растворах силиката натрия при повышенных температурах в цеолиты со степенью кристалличности не менее 90% и пористой структурой, состоящей не только из микро-, но мезо- и макропор (иерархическая пористая структура).

Для получения алюмосиликатных гранул использовался порошкообразный цеолит типа MOR, который был синтезирован по ранее разработанному в Институте нефтехимии и катализа РАН способу. Кроме того, в качестве компонентов для грануляции были выбраны природный алюмосиликат со структурой каолина и оксид кремния в виде «белой» сажи марки БС-100. Гранулы готовились методом экструзии с последующей сушкой и прокалкой.

В результате экспериментов было установлено, что гранулированный цеолит типа MOR без связующих веществ (MOR-БС) высокой степени кристалличности и развитой вторичной пористой структурой можно синтезировать только при содержании в исходных гранулах не менее 50-70% мас. порошкообразного цеолита этого же структурного типа. Кроме того, были подобраны условия кристаллизации цеолита MOR-БС. В итоге был разработан способ, включающий в себя синтез порошкообразного цеолита типа MOR, его смешение с каолином и белой сажой, формовку, прокалку, кристаллизацию и сушку гранул полученного кристаллического алюмосиликата.

Для получения каталитически активной формы цеолита MOR-БС был проведен ионный обмен катионов  $\text{Na}^+$ , содержащихся в цеолите, на катионы  $\text{NH}_4^+$ .

Установлено, что для получения образца со степенью обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{NH}_4^+$  необходимы 3 обменные обработки в 0,1М растворе нитрата аммония, с последующей термообработкой для получения H-формы цеолита типа MOR.

#### **СД-М04**

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбцией азота и ртутной порометрии. Данные свидетельствуют о высокой степени кристалличности и фазовой чистоте. Установлено, что для пористой структуры цеолита MOR-БС характерны не только микропоры, но и мезо- и макропоры.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

Харрасов<sup>1</sup> Р.У., Талипова<sup>1</sup> Р.Р., Аглиуллин<sup>1</sup> М.Р., Бикеева<sup>2</sup> Л.Ф., Кутепов<sup>1</sup> Б.И.

<sup>1</sup> - ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), Уфа

<sup>2</sup> - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет»

XARRASOV2010@YANDEX.RU

Известно [1], что на сегодняшний день лучшими катализаторами для мягкого селективного окисления органических соединений различных классов водными растворами  $H_2O_2$  являются титаносиликаты. Микропористый кристаллический титаносиликалит TS-1 уже нашел промышленное применение в качестве катализатора в процессах окисления фенола, циклогексанона и пропилена. В то же время ограничения по размеру пор ( $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) делают невозможным применение TS-1 для каталитических превращений более крупных молекул. Поэтому работы по разработке методов и условий синтеза мезопористых титаносиликатных катализаторов, селективных и устойчивых в условиях реакции жидкофазного окисления крупных органических субстратов ( $>6 \text{ \AA}$ ) водными растворами  $H_2O_2$  являются перспективными и актуальными.

Согласно современным представлениям [2], окисление органических соединений водными растворами  $H_2O_2$  в присутствии титаносиликатных катализаторов осуществляется через стадию взаимодействия молекул окислителя с атомами титана, в результате которого образуются несколько устойчивых типов оксокомплексов титана. Гидропероксокомплексы Ti принято считать селективными центрами в реакциях селективного окисления. Супероксо- и пероксокомплексы Ti катализируют образование радикальных оксо-интермедиатов, что является причиной, во-первых, образования продуктов неселективного окисления, а, во-вторых, непродуктивного разложения, неэффективного расходования  $H_2O_2$  и дефицита последнего для селективного окисления. Показано [3], что атомы Ti, находящиеся в тетраэдрическом окружении O-Si-O-групп кремнекислородной матрицы титаносиликата TS-1 являются менее активными в непродуктивном разложении  $H_2O_2$  по сравнению с атомами Ti в октаэдрической позиции в оксиде титана и отвечают за селективное эпоксидирование олефинов и гидрокселирование фенола.

При золь-гель синтезе аморфных титаносиликатов на стадии конденсации в результате взаимодействия гидроксильных групп комплексов Ti с гидроксильными группами комплексов Si также возможно внедрение атомов Ti в кремнеземную матрицу с частичной заменой атомов Si в кремнекислородных тетраэдрах и образованием связи Ti-O-Si. В то же время комплексы Ti могут осаждаться и в виде высокодисперсной фазы кристаллического

## СД-М05

гидроксида, а после его термообработки - фазы оксида, на поверхности которого формируются центры, активные в разложении  $H_2O_2$ . Таким образом, изменением условий синтеза можно регулировать состояние атомов Ti в титаносиликатах.

Из вышеизложенного следует, что для повышения селективности действия титаносиликатов в реакциях жидкофазного окисления требуется осуществлять синтез катализатора таким образом, чтобы сформировались преимущественно «селективные» Ti-центры.

Микро-, микро-мезопористые и мезопористые титаносиликаты получали методами одно- и двухстадийного золь-гель синтеза. В качестве источника кремния использовали этилсиликат-40 (ES-40) – смесь линейных, разветвленных и циклических этоксисилоксанов. В качестве источников титана исследованы  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $TiCl_4$ . Подробно изучено влияние таких параметров синтеза как: pH, соотношение Si/Ti,  $H^+/Si$ ,  $H_2O/OC_2H_5$ , температура. Синтезированные материалы охарактеризованы методами ИК, УФ-ДО, СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота; природа силикатных частиц на стадии синтеза исследована методом  $^{29}Si$  ЯМР.

Полученные в работе титаносиликаты имеют следующие характеристики пористой структуры: удельная поверхность от 300 до 850  $m^2/g$ , суммарный объем микро- и мезопор от 0,20 до 0,82  $cm^3/g$ .

Полученные титаносиликаты показали каталитическую активность и селективность в реакции окисления 4-трет-бутилфенола в 4-трет-бутилпирокатехин водными растворами  $H_2O_2$ .

### Список литературы.

1. M.G. Clerici, O.A. Kholdeeva Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. Canada, New Jersey: John Wiley&Sons Ink., 2013. 546p.
2. Chang Won Yoon, Kurt F. Hirsekorn, Michael L. Neidig et al. // ACS Catal. 2011. P.1665-1678.
3. Ratnasamy P., Srinivas D., Knozinger H. // Adv.Catal. -2004. -№48. -P.1-169.



## МЕЗОПОРИСТЫЙ MgO КАК НОСИТЕЛЬ И КАТАЛИЗАТОР ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Маерле<sup>1</sup> А.А., Касьянов<sup>1</sup> И.А., Родионова<sup>1</sup> Л.И., Добрякова<sup>1</sup> И.В., Смирнов<sup>1,2</sup> А.В.,  
Московская<sup>1</sup> И.Ф., Романовский<sup>1</sup> Б.В.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

ANGELINA.MAERLE@GMAIL.COM

Оксид магния как катализатор и носитель принадлежит к сравнительно немногочисленной группе твердых материалов, которые в отличие от большинства индивидуальных и смешанных оксидов (диоксид кремния, оксид алюминия, молекулярные сита и др.) носят слабоосновный характер. В то же время традиционный метод получения MgO через осаждение гидроксида с последующим отжигом даёт материал с удельной поверхностью менее десятка м<sup>2</sup>/г, что существенно ограничивает применение этого оксида в катализе и адсорбции. В связи с этим целью настоящей работы была разработка метода синтеза MgO как катализатора с развитой удельной поверхностью и высокой термической устойчивостью.

При получении мезопористого MgO темплатным методом были использованы ионогенный ПАВ – бромид цетилтриметиламмония (СТМАВr) и неионогенный ПАВ – Pluronic 123 (P123). Гидротермальный синтез проводили при 110 °С и 150 °С. Мочевину использовали как регулятор pH водного раствора и осадитель Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Темплат удаляли термоокислительной обработкой при 350-550 °С. Образцы охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ДТА-ТГ, ТПД-СО<sub>2</sub>, СЭМ и ПЭМ. Как образец сравнения использовали MgO, синтезированный без темплата.

Рефлексы на дифрактограммах в области  $2\theta = 43^\circ$  и  $62^\circ$ , указывающие на образование фазы оксида магния, были значительно уширены, что говорит о малом размере частиц MgO. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образца MgO, синтезированного с использованием обоих темплатов, относятся, по классификации IUPAC, к изотермам IV типа, характерным для мезопористых материалов. Образцы, синтезированные при 110 °С с использованием темплата P123, имели удельную поверхность 290-360 м<sup>2</sup>/г; при увеличении температуры синтеза до 150 °С образовывался материал с ещё большей удельной поверхностью. В то же время оксид, синтезированный при этой температуре, но с использованием темплата СТМАВr, имел на порядок меньшую удельную поверхность – 22 м<sup>2</sup>/г, такую же, как и у образца, полученного без темплата. Однако при снижении температуры синтеза до 110 °С удельная поверхность материала резко возрастала до 410 м<sup>2</sup>/г, и на изотерме адсорбции появлялись две петли гистерезиса в интервале

## СД-М06

$p/p_0 = 0.4-0.7$  и  $0.7-1.0$ , что свидетельствует о присутствии как бутылкообразных, так и щелевидных пор.

Температура термоокислительного удаления темплата из синтезированных образцов, как показали результаты адсорбционных измерений, оказывает заметное влияние на стабильность текстуры оксида магния. Так, до  $350\text{ }^\circ\text{C}$  мезопористая структура полученных образцов MgO сохранялась, однако при дальнейшем повышении температуры прокаливания наблюдалось резкое падение удельной поверхности и увеличение диаметра пор, что свидетельствует об агрегации частиц оксида и разрушении самих мезопор.

Кривая ТПД- $\text{CO}_2$  для образцов MgO характеризуется широким распределением основных центров по силе, десорбирующих  $\text{CO}_2$  в интервале температур от  $50$  до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  с максимумом при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Каталитическую активность полученных образцов оценивали в реакции конденсации ацетона. Известно, что эта реакция протекает как на основных, так и на кислотных центрах катализаторов, при этом на кислотных центрах продуктами реакции являются мезитилоксид и олефины, на основных же центрах идет конденсация молекул кетона и циклизация его до изофорона [1].

Каталитические эксперименты по превращению ацетона проводили в проточном реакторе при давлении  $0,1$  МПа, температуре  $450-500\text{ }^\circ\text{C}$  и массовой скорости подачи сырья  $2\text{ г/г}\cdot\text{ч}^{-1}$ . В продуктах были обнаружены мезитилен и изофорон, что указывает на наличие в мезопористом оксиде магния достаточно сильных основных центров. Конверсия ацетона при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  составляла  $25\%$ , но при повышении температуры до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции резко падала, что в нашем случае, скорее всего, связано не с отложением продуктов уплотнения, а со спеканием каталитического материала, как отмечено выше.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-23-00094).*

### Список литературы.

1. Bej S., Thompson L. Acetone condensation over molybdenum nitride and carbon catalysts // Appl. Catal. A: General. 2004, 264, 141-150.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ВАНАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ MFI**

Тябликов<sup>1</sup> И.А., Мингазова<sup>1</sup> Р.А., Родионова<sup>1</sup> Л.И., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

IGORTABL3@GMAIL.COM

Микропористые цеолиты широко применяются в промышленности в качестве адсорбентов и катализаторов. Благодаря однородной пористой структуре их применение в катализе позволяет осуществлять «селективность по форме» (shape-selectivity), а модифицирование цеолитной структуры позволяет варьировать как силу, так и тип активных центров. Так, введение в цеолитную структуру гетероатомов дает возможность совместить возможности размерного контроля селективности с варьируемой льюисовской (Sn [1], Zr [2]), брэнстедовской (Al [3]) кислотностью или окислительно-восстановительной способностью (V [4], Ti [5]) получаемых катализаторов. Введение титана в цеолитную структуру для получения окислительных катализаторов подробно описано в литературе, благодаря способности титаносиликатов катализировать такие процессы как окисление пероксидом водорода алкенов, гидроксילирование фенола, аммоксидирование пропилена и др. Изучено влияние параметров синтеза на свойства получаемого катализатора, предложено несколько механизмов формирования активных центров в процессе гидротермального синтеза [5]. Исследованию же синтеза ванадийсодержащих цеолитов посвящено значительно меньшее количество работ, хотя каталитические способности нанесенных на силикатную подложку оксидов ванадия хорошо известны [6]. Также интересной задачей является исследование различных параметров синтеза в частности различных темплатов, битемплатирования на скорость кристаллизации, а также количество ванадия, встроенного в структуру. Целью настоящей работы является исследование влияния длительности гидротермального синтеза, источника ванадия, типа темплата, температуры и pH на физико-химические свойства получаемого ванадийсиликата со структурой MFI.

Кинетика кристаллизации ванадийсиликата исследована во временном промежутке от 3 часов до 7 дней. В качестве источника ванадия были использованы сульфат ванадила и ванадат аммония, а в качестве темплатов - тетрапропиламмоний гидроксид и тетраметиламмоний гидроксид. Синтезированные образцы промывали водой, сушили при 100° в течение 10 часов, затем прокаливали при 550° в течение 12 часов. Состояние ванадия до и после кристаллизации контролировалось с помощью методов РФС, ЯМР, ЭПР, УФ и ИК – спектроскопией адсорбированных молекул зондов (СО, пиридин). Кристаллическая структура получаемых образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-23-00094).*

Список литературы.

1. M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, M. Renz, S. Valencia. *Journal of Catalysis* 234 (2005) 111–118
2. V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, S. Tolborg, E. Taarning. *Journal of Catalysis* 316 (2014) 121–129
3. M. Niwa, N. Katada, K. Okumura. *Springer Series in Material Science*, 141
4. Jan Kornatowski et al, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91(14), 2217-2227
5. W. Fan, R.-G. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 10150–10164
6. B. M. Weckhuysen, D. E. Keller. *Catalysis Today* 78 (2003) 25–46

**СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ ТИПА NaA И СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОЖАЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
КАОЛИНОВ, ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СЫРЬЯ**Гашенко<sup>1</sup> Г. А., Саидов<sup>2</sup> У. Х., Гуломов Ш.Т., Юнусов<sup>1</sup> М. П.<sup>1</sup> *Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,*<sup>2</sup> *ОАО «УЗЛИТИНЕФТЕГАЗ», Ташкент, Республика Узбекистан*

MYUNUSOV\_UZ@RAMBLER.RU

Известно, что цеолиты типа А и синтетические аналоги фожазита – цеолиты Х и Y широко используемые в качестве адсорбентов в промышленных процессах очистки и осушки углеводородных газов и в катализе, могут быть синтезированы методом щелочного превращения каолинита. Каолинит является порообразующим минералом каолиновых глин, и, как любое природное сырье, содержит примесные минералы; процентное содержание, состав и кристаллическая структура последних зависят от условий залегания и степени метаморфизма породы конкретного месторождения. В работах [1 - 3] приводятся некоторые данные, в основном, о химическом составе использованных каолинов. В частности, в работе [3] приведены данные по составу используемых в синтезе цеолитов А и Х Кыштымского и Просяновского каолинов.

Ангренское месторождение (Республика Узбекистан) включает в себя первичные и вторичные каолины. При добыче производится обогащение первичных каолинов с получением ряда концентратов, различающихся гранулометрическим, химическим и минеральным составами. Вторичные каолины в настоящее время не обогащаются из-за высокой запесоченности. Данные по химическому составу первичных Ангренских каолинов приведены в [4].

В составе тонкой, глинистой фракции Ангренских каолинов совокупностью методов нами определено наличие гидрослюд гидромусковита  $K_{<1} Al_2 [ (Al, Si)_4 O_{10} ] (OH)_2 n H_2O$ , и вероятнее всего, глауконита – минерала из группы железистых гидрослюдов структурной формулой  $K_{<1} (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2-3} [ Si_3 ( Si, Al) O_{10} ] (OH)_2 n H_2O$ . Практически важное для синтеза цеолитов различие между этими и прочими входящими в состав Ангренских каолинов минералами, составляющими до 15 % мас. глинистой фракции, состоит в различных температурах разрушения кристаллической решетки: гидромусковит и монтмориллонит сохраняют структуру при температурах выше 800°C.

Из практики известно, что в процессе синтеза цеолитная фаза образуется именно из метакаолинита, термообработанного в пределах 700°C, например, [Пат.США 3657154, 3663165, 3934468] Следовательно, при наличии указанных выше минералов в составе исходной глины, термообработанной при 600 - 710°, реакционная смесь, подготовленная к кристаллизации, также будет включать в себя кристаллики данных минералов.

При разработке технологию получения цеолитов, применимых в составе носителей катализаторов гидрирования нефтепродуктов, нами была установлена возможность получения цеолитного продукта, содержащего цеолит NaY. Синтез проводился в лабораторных условиях из концентрата первичного каолина марки АКФ – 78 в порошке, с корректировкой реакционной смеси по SiO<sub>2</sub> до соотношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равного 7. Методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов продуктов кристаллизации реакционной смеси было определено наличие цеолита NaY с содержанием 14 мас. % Na<sub>2</sub>O при общем соотношении SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 3,8. Процесс проводился с применением затравочных кристаллов (цеолит NaX со связующим), и без затравки. В обоих случаях кристаллическая фаза содержала низкокремнеземистый цеолит NaY (отнесение по [1]); введение затравки лишь ускоряло процесс.

При синтезе цеолита NaA установлено, что без применения затравки требуемая фаза не кристаллизуется. Применение в качестве затравки отработанного, регенерированного цеолитного адсорбента CaA дало положительный эффект при малом вводимом количестве последнего - 3 – 5 мас. %. Полученный цеолитный продукт является цеолитом типа NaA (отнесение также по [1]) с примесями остаточного кварца и, вероятно, аморфной фазы. Вероятнее всего примесные минералы, содержащиеся в первичном каолине и полученном на его основе метакаолине, направляют процесс кристаллизации в сторону образования цеолитов типа фожазита.

#### Список литературы.

1. Дж. Брек Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, с.658
2. Цеолитные катализаторы и адсорбенты. Сб. науч. трудов, вып XXX111 (ГрозНИИ), М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ – 1978 г
3. М.П. Павлов, С.С. Травкина, Б.И. Кутепов. Разработка синтеза порошкообразного цеолита типа А из каолина// Ж. Нефтепереработка и нефтехимия, 2008, № 4-5. с. 59-61
4. Г.А. Гашенко, Н.Ф. Иссаева, Х.А. Насуллаев, В.В. Лавошников, Ш.Б. Джалалова, Т.Б. Молодоженюк, М.П. Юнусов Получение катион-обменных форм продуктов цеолитизации Ангренских каолинов для модифицирования носителей катализаторов.Ж. «Химическая промышленность», т.88, № 5, 2011, с. 223 - 231

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ БИТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ  
МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5,  
ИХ СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И КИСЛОТНОСТЬ**

Бараков<sup>1</sup> Р.Ю., Щербань<sup>1</sup> Н.Д., Яремов<sup>1</sup> П.С., Волошина<sup>2</sup> Ю.Г.,  
Крылова<sup>2</sup> М.Н., Соломаха<sup>1</sup> В.Н., Ильин<sup>1</sup> В.Г.

<sup>1</sup>*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев*

<sup>2</sup>*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев*

BARAKOVSCHEM07@RAMBLER.RU

Перспективным подходом к получению микро-мезопористых алюмосиликатов (ММАС), сочетающих свойства цеолитов (Цт) и мезопористых молекулярных сит (ММС), является прямой битемплатный синтез в присутствии одновременно молекулярного ( $T_{\text{емол}}$ ) и мицеллярного ( $T_{\text{емиц}}$ ) темплатов, обуславливающих образование Цт и ММС соответственно [1]. Для реализации этого подхода предпочтительны условия синтеза в равной, или близкой к тому, мере благоприятные для Цт-образования и формирования ММС, а именно: оптимальные составы реакционных смесей (РС) и рН, бесщелочная среда, относительно низкая температура ( $\sim 100$  °С), непродолжительная гидротермальная обработка (ГТО) [2]. В связи с этим представляется актуальным поиск и оптимизация условий низкотемпературного синтеза Цт, а также разработка способов синтеза различных ММАС с использованием РС, Цт-образование в которых возможно при относительно низких температурах.

Было показано, что в бесщелочных РС ( $T_{\text{емол}}$  – тетрапропиламмоний гидроксид, ТРАОН), при температуре 100 °С и непродолжительной ГТО (3 суток), возможно образование Цт ZSM-5, обладающих межчастичными мезопорами ( $D_{\text{мезо}} \approx 2$  нм,  $V_{\text{мезо}} = 0,05$  см<sup>3</sup>/г,  $S_{\text{ВЕТ}} = 470$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{микро}} = 0,17$  см<sup>3</sup>/г – по N<sub>2</sub>, 77 К), в сравнении с ZSM-5, полученном при 160 °С в бесщелочной среде ( $V_{\text{микро}} = 0,16$  см<sup>3</sup>/г,  $S_{\text{ВЕТ}} = 425$  м<sup>2</sup>/г).

Введение в цеолитную РС (ТРАОН/Si = 0,35, рН = 13,7), содержащую частицы размером  $\sim 2$  нм (по данным динамического рассеивания света),  $T_{\text{емиц}}$  – цетилтриметиламмоний хлорида (СТАСл/Si+Al = 0,1), и последующая ГТО битемплатной РС (ТРАОН/СТАСл = 3,5, рН = 12,9) при 100 °С в течение 3 сут приводит к образованию рентгеноаморфного образца 1 (рис. б), обладающего червеобразной (по данным ПЭМ) мезоструктурой (рис. а), вторичными строительными единицами ZSM-5 (п. п. при  $\sim 560$  см<sup>-1</sup> в ИК-спектре), развитой поверхностью ( $S_{\text{мезо}} = 1240$  м<sup>2</sup>/г) и мезопористостью ( $V_{\text{мезо}} = 0,57$  см<sup>3</sup>/г,  $D_{\text{мезо}} = 2,3$  нм), а также кислотными центрами (к.ц.) Льюиса и Бренстеда (пиридин десорбируется при 350 °С), концентрация 154 мкмоль/г. Снижение рН битемплатной РС с 12,9 до 11,7 и, как следствие, вероятно, уменьшение растворимости зародышей Цт, приводит к частичной (степень  $\sim 0,25$ ) цеолитизации ММАС (образец 2, рис. б), появлению микропор ( $V_{\text{микро}} = 0,03$  см<sup>3</sup>/г,  $D_{\text{микро}} = 0,54$  нм), а также повышению однородности распределения

## СД-М09

мезопор по размерам ( $D_{\text{мезо}} = 2,6$  нм, рис. *з*), так как относительно низкий рН РС (11,7) способствует образованию мезоструктуры ММАС, подобной ММС AlSi-MCM-41. Дальнейшее снижение рН РС (11,7  $\rightarrow$  11,0) приводит к уменьшению степени цеолитизации (0,25  $\rightarrow$  0,1, образец 3, рис. *б*), в результате, вероятно, уменьшения скорости зародышеобразования и роста кристаллитов Цт при относительно низком рН (для синтеза Цт), что, в свою очередь, способствует образованию ММАС, обладающего пространственно упорядоченной мезоструктурой (рис. *а*), однородными мезопорами ( $V_{\text{мезо}} = 0,60$  см<sup>3</sup>/г,  $D_{\text{мезо}} = 2,7$  нм,  $S_{\text{мезо}} = 950$  м<sup>2</sup>/г, рис. *в, з*). Этот образец проявляет более высокую активность в реакции крекинга кумола в сравнении с ММС AlSi-MCM-41 (конверсия 85 % мол. при 400 °С, для AlSi-MCM-41 – 65 % мол.), вследствие, очевидно, более высокой концентрации к.ц. средней силы (90 мкмоль/г,  $T_{\text{макс десорбции NH}_3} = 320$  °С), чем ММС (26 мкмоль/г).

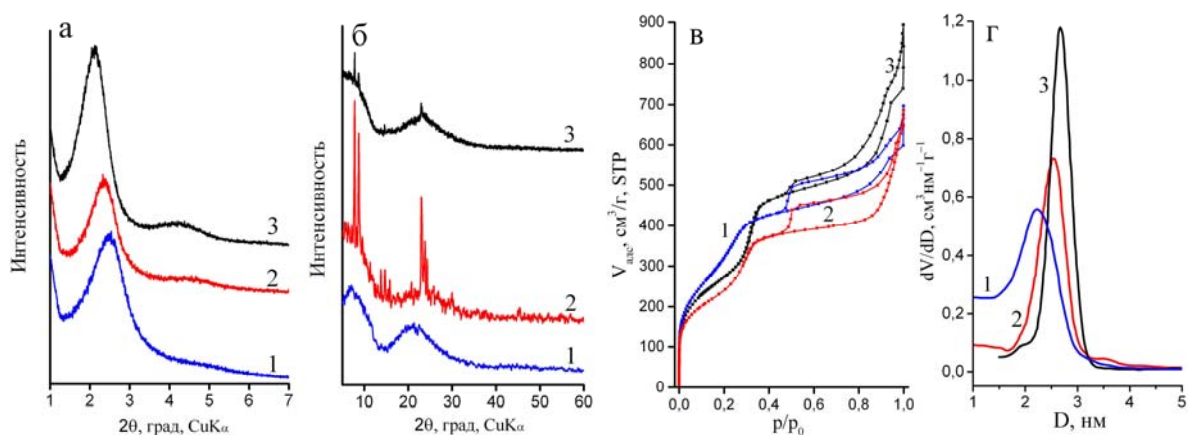


Рисунок. Дифрактограммы в малоугловой (*а*) и среднеугловой (*б*) областях образцов, полученных при рН РС 12,9 (1), 11,7 (2), 11 (3); изотермы ад(де)сорбции азота при 77 К (*в*) и распределение мезопор по размерам (*з*) для этих образцов.

Анализ полученных результатов показывает, что сближение состава РС и условий образования Цт и ММС, в частности, использование бесщелочных РС и относительно низкая температура ГТО (100 °С) способствуют структурообразованию ММАС с относительно высокими структурно-сорбционными характеристиками.

### Список литературы.

1. L. Liu, G. Xiong, X. Wang, J. Cai, Z. Zhao, *Microporous Mesoporous Materials* 123 (2009) 221–227.
2. H. Li, H. Wu, J.-l. Shi, *J. of Alloys and Comp.* 556 (2013) 71–78.



## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТ

Гизетдинова<sup>1</sup> А.Ф., Скорникова<sup>2</sup> С.А., Целютина<sup>1</sup> М.И.

<sup>1</sup>ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск

<sup>2</sup>Иркутский государственный технический университет, Иркутск

GIZETDINOVA AF@ANHK.ROSNEFT.RU

В мировой нефтепереработке для среднетемпературной изомеризации парафиновых углеводородов используются бифункциональные катализаторы на основе цеолитов, модифицированных платиной. В настоящее время на отечественных нефтеперерабатывающих заводах в основном используют катализатор среднетемпературной изомеризации Hysorag на основе цеолита структурного типа морденит, производителем и поставщиком которого является компания Süd Chemie. На сегодняшний день этим катализатором загружено пять установок среднетемпературной изомеризации пентан-гексановых фракций на различных НПЗ Российской Федерации (Ново-Уфимский НПЗ, Хабаровский НПЗ, Новокуйбышевский НПЗ, ПО «Нафтан», ОАО «АНХК»). Таким образом, разработка современных отечественных катализаторов среднетемпературной изомеризации является актуальной научной задачей, а проведение данной работы обусловлено необходимостью замены импортных катализаторов изомеризации отечественными, не уступающих по своим характеристикам зарубежным аналогам.

**Цель работы** состояла в установлении основных закономерностей кристаллизации высокомолекулярного цеолита MOR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20$ ) из алюмосиликатных гелей, содержащих силикагель и бромид тетраэтиламмония, и разработке способа синтеза высокомолекулярного цеолита MOR.

Показано, что в отсутствие органического темплата увеличение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходном геле до 20 приводит к образованию чистой фазы морденита с максимальным силикатным модулем 12. При увеличении соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  до 25 в цеолите присутствует около 30% фазы цеолита ZSM-5 (рисунок 1). Из алюмосиликатного геля мольного состава  $2\text{Na}_2\text{O}:15\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$ , не содержащего структурообразующий компонент, цеолит морденит с содержанием кристаллической

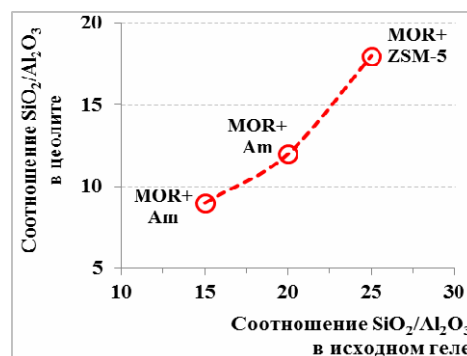


Рисунок 1 - Зависимость силикатного модуля и фазового состава образцов цеолита от силикатного модуля исходных гелей

## СД-М10

фазы 95-96% образуется за 60-72 часа.

В присутствии TEABr из геля мольного состава  $30\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:8\text{TEABr}:9,6\text{Na}_2\text{O}:640\text{H}_2\text{O}$  получение морденита с высоким содержанием кристаллической фазы возможно за 120-144 часа (рисунок 2).

Установлено, что минимальное мольное соотношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  в гелях, из которых кристаллизуется морденит с силикатным модулем 24-25, составляет 0,32. При постоянном соотношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  и увеличении соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюмосиликатном геле, удалось получить цеолит морденит с силикатным модулем 17-25 (таблица 1). Морфология высокомодульного цеолита MOR, полученного из геля состава  $25\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:8\text{TEABr}:8\text{Na}_2\text{O}:540\text{H}_2\text{O}$  в течение 144 часов, представлена двумя типами кристаллитов – призматическими, размером около 4-5 мкм и пластинчатыми, длиной 4-5 мкм (рисунок 3).

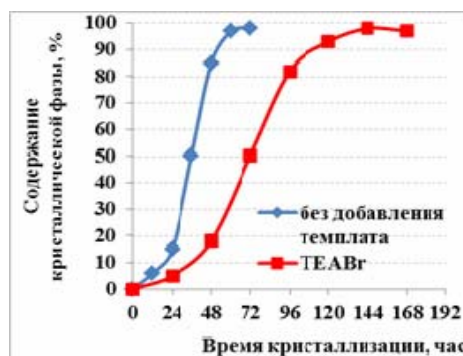


Рисунок 2 - Зависимость содержания кристаллической фазы в образцах цеолита морденит от времени синтеза

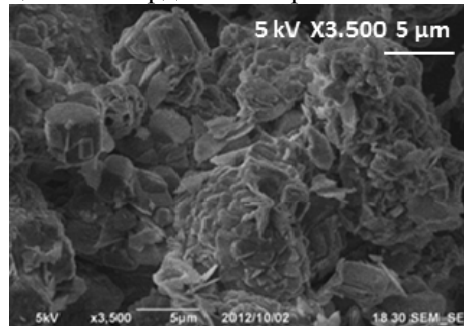


Рисунок 3 - Электронно-микроскопический снимок цеолита морденит, полученного из геля состава  $25\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:8\text{TEABr}:8\text{Na}_2\text{O}:540\text{H}_2\text{O}$

Переход на опытно-промышленный реактор объемом до  $50 \text{ дм}^3$  в процессе синтеза цеолита морденит не оказывает влияния на фазовую чистоту получаемого цеолита.

Таблица 1 – Характеристики лабораторных образцов и опытно-промышленных образцов цеолита MOR, полученных с использованием органического структурообразующего компонента (TEABr) при  $T=140 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 144 часов

Образец	Состав алюмосиликатных гелей (мольные соотношения)				Характеристики цеолита			
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{TEABr}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	Содержание кристаллической фазы, %	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Статическая емкость, $\text{см}^3/\text{г}$	
							$\text{H}_2\text{O}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$
<b>Лабораторные образцы</b>								
MOR-8	25	0,32	0,32	21,6	96	16,6	0,11	0,11
MOR-10	25	0,32	0,32	25,6	95	16,2	0,11	0,10
MOR-12	30	0,32	0,27	25,6	12	20,6	0,07	0,14
MOR-14	30	0,32	0,32	25,6	96	25,1	0,11	0,10
<b>Опытно-промышленные образцы</b>								
MOR-15	30	0,32	0,32	25,6	98	25,7	0,11	0,14
MOR-17	25	0,32	0,32	25,6	97	18,3	0,10	0,12

## ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТА ВЕА

Бок<sup>1,2</sup> Т.О., Онучин<sup>3</sup> Е.Д., Иванов<sup>2</sup> А.О., Колягин<sup>1</sup> Ю.Г., Князева<sup>1,2</sup> Е.Е., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup> *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва*

<sup>3</sup> *Высший химический колледж РАН*

M\_VOKA\_109@MAIL.RU

Направленное регулирование свойств цеолитных катализаторов невозможно без понимания механизмов формирования основополагающих свойств цеолитов – микропористой кристаллической структуры и активных центров. Особое внимание при этом должно уделяться взаимосвязи и последовательности образования цеолитного каркаса в целом и кислотных центров как его составной части. В качестве объекта исследования был выбран широкопористый высококремнистый цеолит ВЕА, широко используемый в таких процессах нефтепереработки и нефтехимии.

Целью данной работы было изучение формирования кристаллической структуры и кислотных центров цеолита ВЕА в процессе синтеза. Для синтеза использовали реакционную смесь (РС) состава  $2,0\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,0\text{K}_2\text{O} \cdot 12,5(\text{TEA})_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 750\text{H}_2\text{O} \cdot 2,9\text{HCl}$  ( $x = 0,5, 1, 2$ ), которую кристаллизовали при  $135^\circ\text{C}$  в течение 5-72 ч. По окончании кристаллизации твердую фазу отделяли центрифугированием, отмывали, сушили и прокаливали. Полученные материалы исследовали с использованием РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии, адсорбционных измерений, ТГ-ДТА анализа, СЭМ, ТПД  $\text{NH}_3$ . Состав твердых продуктов кристаллизации и жидкой фазы определяли с помощью элементного анализа.

РФА твердых фаз, выделенных из РС с  $x=0,5$  на разных этапах кристаллизации показал, что следовые количества фазы ВЕА образуются через 12 ч синтеза. Но при этом в ИК-спектрах образцов дублет  $570 - 520\text{ см}^{-1}$  (структурно чувствительные полосы поглощения, соответствующие колебаниям двойных шести – и четырехчленных колец в каркасе ВЕА) наблюдался только спустя 14 ч синтеза (рис.1). С увеличением времени синтеза от 14 до 24 часов кристалличность образцов возрастала от 55 до 100%. Согласно результатам химического анализа выделенных образцов, на начальных этапах синтеза ( $\tau_{\text{кр}} < 12\text{ ч}$ ) твердая фаза представляет собой обогащенный алюминием аморфный материал, отношение Si/Al не превышает 7. Как показывают кривые изменения концентрации кремния и алюминия в твердой и жидкой фазах во времени (рис.2), с увеличением длительности синтеза происходит встраивание кремния из жидкой фазы в твердую. Параллельно в структуру образующегося цеолита вовлекается органический темплат – катион тетраэтиламония, содержание которого в твердых продуктах возрастает более чем в полтора раза - от 11,5 до 18,3% масс.

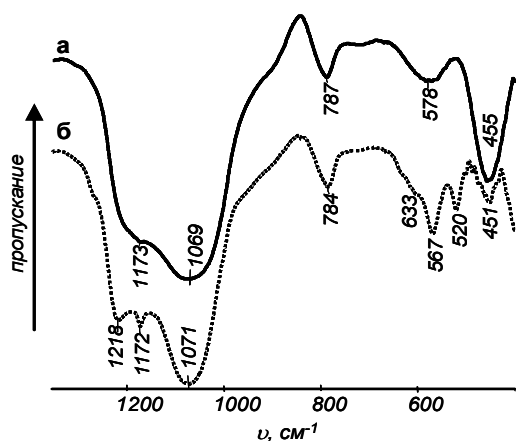


Рис.1. ИК-спектры твердой фазы, выделенной через 12 (а) и 14 ч кристаллизации

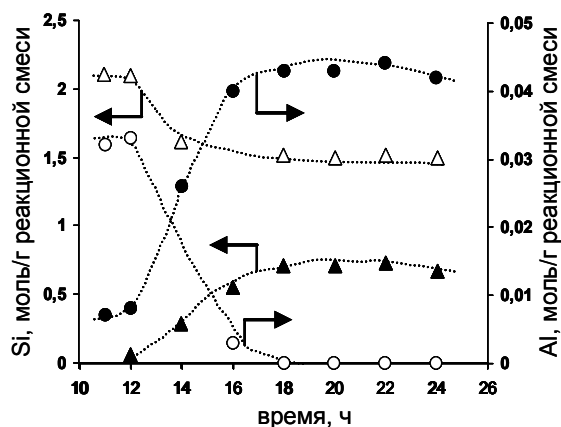


Рис.2. Изменение концентрации Si (Δ) и Al (○) в составе твердой (черные значки) и жидкой (белые значки) фаз

В высококристаллическом продукте отношение Si/Al достигает 16. Аналогичные зависимости были получены при кристаллизации РС, в которых  $x = 1$  и 2. Установлено, что увеличение содержания алюминия в РС способствовало росту индукционного периода, а также увеличению выхода твердого продукта кристаллизации.

Независимо от величины  $x$ , на начальных этапах синтеза твердые продукты представляли собой агломераты сфероидных кристаллов, размер которых составлял 30-50 нм. Размер кристаллов высококристаллических образцов не превысил 300 нм.

По данным ЯМР-спектров  $^{27}\text{Al}$ , алюминий в процессе синтеза находится только в тетраэдрическом окружении, с увеличением  $\tau_{\text{кр}}$  происходит сужение сигнала около 57 м.д. в ЯМР-спектре, свидетельствующее об образовании более упорядоченной структуры. Вероятно, этот процесс сопровождается изменением локального окружения алюминия и интенсивным формированием кислотных центров. По данным ТПД  $\text{NH}_3$ , с увеличением  $\tau_{\text{кр}}$  от 12 до 18 ч концентрация кислотных центров в образцах возрастает от 0,7 до 1,1 ммоль/г, хотя концентрация алюминия в твердом продукте уменьшается от 1,6 до 0,8 ммоль/г. При этом в образцах растет доля сильных кислотных центров, десорбирующих аммиак при температуре около 400°C.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094)*

## ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ТИТАН-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ MFI ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Тябликов<sup>1</sup> И.А., Родионова<sup>1</sup> Л.И., Соболев<sup>1</sup> П.Д., Иванова<sup>1,2</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

IGORTABL3@GMAIL.COM

TS-1 - титан-содержащий цеолит со структурой MFI является одним из наиболее перспективных катализаторов крупнотоннажного процесса эпоксирирования пропилена. При этом его уникальная активность в данном процессе основана на взаимодействии активного центра катализатора – титана в тетраэдрических позиция цеолитного каркаса – с молекулами пероксида водорода и метанола, используемого в качестве растворителя, по механизму, приведенному на рис.1.

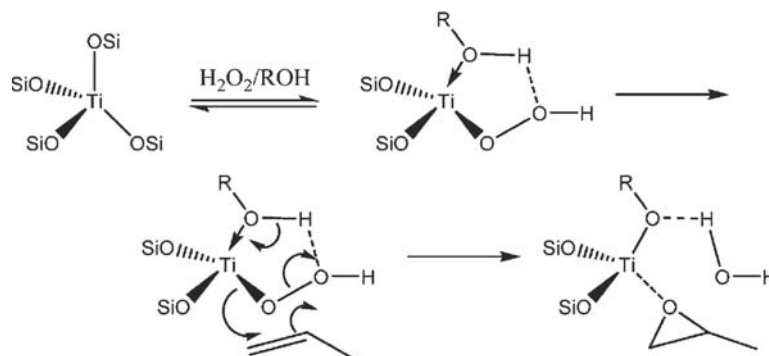


Рис. 1. Механизм эпоксирирования пропилена пероксидом водорода на TS-1 []

Однако, титан в катализаторе может находиться в дефектных решеточных позициях или в виде внеструктурного оксида титана, что оказывает существенное воздействие на показатели каталитического процесса. Таким образом, целью настоящей работы было выявление взаимосвязи между методикой синтеза TS-1, состоянием активного центра катализатора и его влиянием на каталитическую активность в процессе эпоксирирования пропилена пероксидом водорода.

Титаносиликаты TS-1 получали методом гидротермальной кристаллизации реакционной смеси состава  $(0,0125-0,05)\text{TiO}_2 \cdot 0,50\text{R} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (35-200)\text{H}_2\text{O}$ , где R – гидроксид тетрапропиламмония. В качестве методик синтеза были использованы классическая методика, запатентованная компанией EniChem [1], а так же методика для получения титаносиликатов с повышенным содержанием титана, разработанная Фан и соавторами [2].

В работе были изучены кинетические закономерности кристаллизации титаносиликатов структуры MFI и исследовано влияние количества введенного титана на структурные характеристики и параметры активного центра катализатора. Кинетика

## СД-М12

кристаллизации титаносиликатов с разным содержанием Si/Ti исследовалась во временном промежутке от 3 часов до 3 дней. Состояние титана изучали с помощью методов РФЭС, УФ и ИК–спектроскопии. Кристаллическая структура получаемых образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции. Влияние параметров синтеза на площадь поверхности получаемых катализаторов изучалось методом низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность полученных титаносиликатов исследовали в процессе эпоксидирования пропилена пероксидом водорода в растворе метанола при температуре 30 – 40 °С и временном диапазоне от 2 до 24 часов.

Методом РФА установлено, что независимо от выбранной методики синтеза и соотношения Si/Ti формирование кристаллической структуры типа MFI при температуре кристаллизации 170°С происходит уже в течение первых 3 часа синтеза. При этом соотношение Si/Ti для катализаторов, полученных по методике [2], так же остается неизменным, начиная с 3 часов синтеза, что косвенно подтверждает предположение о встраивании титана в структуру MFI на начальной стадии кристаллизации.

Исследование активных центров синтезированных образцов методами РФЭС и УФ-спектроскопии показало, что при попытке увеличить степень гетерозамещения происходит выход титана из структуры MFI в виде TiO<sub>2</sub>, который может быть удален путем постсинтетической обработки образца соляной кислотой, после которой соотношение Si/Ti в образце достигает 50.

Исследование активности синтезированных титаносиликатов в реакции эпоксидирования пропилена пероксидом водорода показало, что наличие внеструктурного титана приводит к значительному снижению эффективности образования пропиленоксида за счет нецелевого разложения пероксида водорода.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).*

### Список литературы.

1. G. Perego, G. Bellusi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito, Stud. Surf. Sci. Catal. 28, 1986, 129–136.
2. W. Fan, R. Duan, T. Yokoi, P. Wu, Y. Kubota, T. Tatsumi, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 10150–10164

## СОРБЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИМИ ПОРОДАМИ

Шушков<sup>1</sup> Д.А., Шуктомова<sup>2</sup> И.И., Котова<sup>1</sup> О.Б.

<sup>1</sup> *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

<sup>2</sup> *Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

DASHUSHKOV@GEO.KOMISC.RU

В настоящей работе проведено исследование сорбции радиоактивных элементов (урана, тория, радия) и прочности их поглощения цеолитовыми породами, залегающими на территории Республики Коми: клиноптилолит- и анальцимсодержащими породами, а также чистым анальцимом. По содержанию цеолитов (от первых процентов до тридцати) данные цеолитсодержащие породы относятся к бедному сырью. Однако ассоциация цеолитов с глинистыми минералами, которые содержатся в количестве от 50 до 70 % и также обладают адсорбционной активностью, позволяет рассматривать данные породы как сорбционное сырье смешанного состава.

**Сорбция.** Результаты исследования сорбции радионуклидов показывают, что анальцим- и клиноптилолитсодержащие породы полностью поглощают торий из раствора – степень извлечения составляет 100.0 %. Анальцим поглощает торий немного хуже, степень извлечения равна 98.0 %.

Выявлена сильная сорбция радия цеолитсодержащими породами: от 97.9 до 99.9 % извлекается из раствора клиноптилолитсодержащими и от 99.2 до 99.8 % – анальцимсодержащими породами. Поглощение радия анальцимом протекает значительно хуже – сорбируется лишь 64.2 %.

В отношении урана высокие сорбционные свойства проявляют анальцимсодержащие породы – они сорбируют от 98.5 до 99.7 % радионуклида, в то время как клиноптилолитсодержащие породы – от 71.3 до 80.8 %, анальцимом из раствора извлекается чуть более 50 % урана.

**Прочность поглощения** оценивали по содержанию радионуклидов в вытяжках, полученных последовательной обработкой обогащенного радионуклидами сорбента дистиллированной водой, 1М растворами ацетата аммония и соляной кислоты.

Было установлено, что наиболее прочно цеолитсодержащими породами удерживается торий: наблюдается его незначительное извлечение в раствор при взаимодействии с водой, а также в результате ионного обмена с ацетатом аммония. Только в кислой среде наблюдается значительная десорбция радионуклида: от 56.7 до 74.0 % в случае клиноптилолитсодержащих пород и от 38.0 до 68.0 % – анальцимсодержащих. Анальцим слабо удерживает торий при обработке водой и ацетатом аммония – извлекается 6.1 и 20.4 % соответственно, воздействие кислоты приводит к десорбции 48.3 % радионуклида.

## СД-А01

Радий прочно удерживается цеолитсодержащими породами и анальцимом при обработке водой – десорбируется менее 1.0 и 3.6 % соответственно. Значительное извлечение радия в раствор в результате воздействия ацетата аммония из клиноптилолитсодержащих (20.0–43.7 %) и анальцимсодержащих пород (41.4–49.2 %), а также анальцима (более 60 %) связано с его склонностью к ионному обмену. Кислотная обработка также, хоть и в меньшей степени по сравнению с ацетатом аммония, способствует извлечению радионуклида.

Анальцим гораздо прочнее цеолитсодержащих пород удерживает уран: 2.3 % десорбируется при обработке водой и по 12.1 % – кислотой и ацетатом аммония. Анальцимсодержащие породы также прочно удерживают уран при обработке водой: извлекается всего 0.1–0.3 % радионуклида, но при воздействии ацетата аммония и кислоты в раствор переходит уже 17.6–25.4 и 22.4–34.7 % соответственно. Наименее слабо удерживающими уран сорбентами оказались клиноптилолитсодержащие породы – уже при обработке водой выделяется 2.1–4.9 % радионуклида, от 13.2 до 26.9 и от 44.2 до 56.7 % десорбируется ацетатом аммония и соляной кислотой соответственно.

**Выводы.** Таким образом, в результате исследования сорбции радионуклидов было установлено, что анальцимсодержащие породы эффективно поглощают все изучаемые радионуклиды. Клиноптилолитсодержащие породы практически полностью сорбируют торий и радий, извлечение урана из раствора протекает хуже. Анальцим проявляет высокие сорбционные свойства только по отношению к торию.

Что касается прочности поглощения, то наиболее прочно изученными цеолитовыми сорбентами удерживается торий. Уран прочнее всего удерживается анальцимом. Слабая прочность поглощения радия вызвана его склонностью к ионному обмену. Воздействие кислотой приводит к значительному извлечению поглощенных радионуклидов в раствор, что вызвано, по-видимому, разрушением структуры цеолитов и глинистых минералов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН № 15-11-5-33.*



## КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА ИОНОВ $\text{NH}_4^+$ НА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ

Махмудов Ф.Т., Нуриев А.Н., Рагимли М.А., Аббасов М.А., Ильясова Х.А,  
Джаббарова З.А.

*Институт катализа и неорганической химии им.акад. М.Ф.Нагиева НАНА, Баку*

Одной из важнейших проблем аммонийсодержащих вод является удаление аммиака, присутствие которого нередко, является причиной массовой гибели рыб. Из существующих методов очистки загрязненных вод от ионов аммония наилучшим признан сорбционный метод, а эффективными сорбентами по отношению к ним природные цеолиты [1,2].

В этой работе изучалась перспективность применения модифицированных цеолитов морденита Чананабского проявления и клиноптилолита Айдагского месторождения Азерб. Респ. и синтетического катионита КУ-2-8 для сорбции ионов аммония.

Руководствуясь методом классического ионного модифицирования [3] были получены необходимые катионные формы клиноптилолита, морденита и КУ-2-8 путем пропускания 0,1N растворов NaCl и HCl через колонки заполненные соответствующими сорбентами при комнатной температуре до полного насыщения их катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ .

На модифицированных сорбентах ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ) была исследована сорбция  $\text{NH}_4^+$  ионов ( $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$  N). В табл.1 представлены данные ионообменной емкости по ионам  $\text{NH}_4^+$  при различных концентрациях. Кинетика обмена ионов  $\text{NH}_4^+$  на вышеуказанных сорбентах изучена при четырех различных концентрациях растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $1 \cdot 10^{-2}$  N,  $1 \cdot 10^{-3}$  N,  $5 \cdot 10^{-4}$  N,  $1 \cdot 10^{-4}$  N) и при трех зернениях (0,021 см; 0,041 см; 0,066 см) сорбентов.

**Таблица 1.** Динамическая обменная емкость исследуемых модифицированных сорбентов по ионам  $\text{NH}_4^+$  (мг-экв/г)

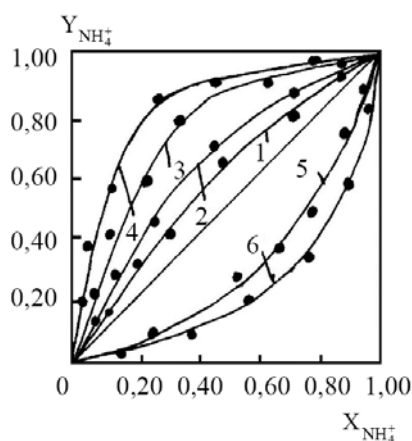
Сорбент	Концентрация растворов, N				
	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Динамическая обменная емкость, мг-экв/г					
КУ-2-8 (H)	4,6406	1,4356	0,2162	0,0662	0,0216
КУ-2-8 (Na)	4,7218	1,5817	0,2239	0,0844	0,0388
Na-клиноптилолит	1,8802	0,8763	0,1008	0,0631	0,0181
H-клиноптилолит	0,7364	0,3223	0,0721	0,0516	0,0157
Na-морденит	1,6478	0,7914	0,0913	0,0418	0,0211
H-морденит	0,6719	0,2902	0,0741	0,0337	0,0119

Математический анализ экспериментальных кинетических кривых показывает, что диффузионный процесс на модифицированных природных цеолитах протекает как по внешнему, так и внутридиффузионному механизму. Доля внешней диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  на Na-клиноптилолите и Na-мордените составляет 20–25%. Этот показатель на H-клиноптилолите и H-мордените изменяется в интервале 40–45%. Расчеты по кинетических

кривым показывают, что диффузия на катионитах КУ-2-8 (Н) и КУ-2-8 (Na) протекает на ионообменных центрах по внутридиффузионному механизму. А доля внешнедиффузионного механизма намного ниже по сравнению с цеолитами.

При исследовании характера распределения ионов  $\text{NH}_4^+$  между Na-формами и H-формами природных высококремнистых цеолитов и его хлоридным раствором были получены изотермы, характеризующиеся постоянной избирательностью к ионам  $\text{NH}_4^+$ . Аналогичный тип изотермы был получен при обмене ионов  $\text{NH}_4^+$  на H- и Na-КУ-2-8.

На рисунке 1 приведены эти изотермы. Из изотерм видно, что при сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  на Na-клиноптилолите, Na-мордените, H-КУ-2-8 и Na-КУ-2-8 при всех степенях обмена проявляется селективность к иону аммония. При обмене ионов  $\text{NH}_4^+$  на H-формах клиноптилолита и морденита изотермы вогнутые, на этих сорбентах селективность проявляется к иону.



**Рис.1.** Изотермы обмена ионов  $\text{NH}_4^+$  на исследуемых сорбентах.

- 1 – Na-морденит +  $\text{NH}_4^+$ ;
- 2 – Na-клиноптилолит +  $\text{NH}_4^+$ ;
- 3 – H-КУ-2-8 +  $\text{NH}_4^+$ ;
- 4 – Na-КУ-2-8 +  $\text{NH}_4^+$ ;
- 5 – H-клиноптилолит +  $\text{NH}_4^+$ ;
- 6 – H-морденит +  $\text{NH}_4^+$ .

По результатам равновесных и кинетических опытов недорогой и доступной Na-клиноптилолит рекомендуется взамен синтетического промышленного катионита КУ-2-8 для сорбционного извлечения и концентрирования ионов  $\text{NH}_4^+$  из жидких отходов.

#### Список литературы.

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизов Л.Д. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 224 с.
2. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988, 128 с.
3. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. Обзор. Серия IV. М.: Изд. ВИЭМС, 1974, 39 с.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ЦЕОЛИТОВ ТИПА А И Р НА ИХ СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ ПО КАЛЬЦИЮ

Ситникова Е.Ю., Хафизова Л.Ш., Тырышкина А.А., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань*

ESITNIKO@RAMBLER.RU

В настоящей работе исследовано влияние фазового состава, параметров кристаллической структуры и количества компенсаторных катионов, доступных для адсорбции и обмена, на сорбционную емкость цеолитов типа NaA и NaP в процессе извлечения катионов кальция из водных растворов.

В качестве объектов исследования были взяты промышленные образцы цеолитсодержащих адсорбентов (образцы № 1-5) на основе цеолитов типа А и Р различных зарубежных и отечественных производителей. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры исследованных образцов были определены методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «XRD-7000S» фирмы «SHIMADZU» на  $\text{CuK}\alpha$  - излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Расчет ОКР был осуществлен по формуле Шеррера без учета эталона [1]. Сорбционная емкость образцов сорбентов была оценена способностью извлекать катионы кальция из водных растворов его солей в соответствии с методом комплексонометрического титрования в присутствии индикатора мурексида [2]. Плотность микронапряжений была определена на пикнометре марки «Ultrapus 1200e» (фирма «Quantachrome», США). Количество и тип кислотных центров исследованных образцов были оценены методом температурно-программируемой десорбции аммиака на приборе «ChemBET Pulsar TPR/TPD» фирмы «Quantachrome» с интерпретацией результатов в соответствии с данными работы [3].

Таблица 1. Фазовый состав и характеристики кристаллической структуры образцов № 1-5.

№	Тип цеолита	Размер ОКР, Å		Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Дефектность, $\times 10^{-2}$ г/см <sup>3</sup> ·Å	Концентрация центров, ммоль/г	Сорбционная емкость, мг СаО/г
		[100]	[310]				
1	NaP	-	130	2,0134	1,550	23,263	181
2	NaP	-	137	2,1626	1,578	31,305	181
3	NaP	-	156	2,0715	1,328	30,620	159
4	NaA	633	-	1,8954	0,299	520,934	211
5	NaA	630	-	1,8829	0,299	2563,448	209

## СД-А03

Фазовый состав, характеристики кристаллической структуры, количество активных центров, доступных для адсорбции и обмена, а также сорбционная емкость образцов № 1-5 в процессе извлечения катионов кальция из водных растворов представлены в Таблице 1.

Установлено, что основным критерием, определяющим сорбционную емкость различных типов цеолитов по кальцию, является размер входного окна, обуславливающий доступность компенсаторных катионов натрия в процессе ионного обмена.

Фактором, обуславливающим сорбционную емкость по кальцию для образцов цеолитов с одинаковым фазовым составом, является обусловленная размером микрокристаллитов дефектность кристаллической структуры, которая может обуславливать возникновение дополнительных центров локализации компенсаторных катионов натрия – центров адсорбции и обмена.

### Список литературы.

1. Л.М. Плясова, *Введение в рентгенографию катализаторов*. Изд-во Института катализа СО РАН, Новосибирск, 2001. 65 с.
2. Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина, *Вестник УдГУ*, 8, 211-222 (2005).
3. Miki Niwa, Naonobu Katada, *Catalysis Surveys from Japan*, 1, 215-226 (1997).

## СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ИЗ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВОДЫ.

Серова И.Б., Никашина В.А., Бычкова Я.В.

*Учреждение Российской Академии Наук Институт геохимии и аналитической  
химии им. В.И.Вернадского, Москва*  
NIKASHINA\_V@MAIL.RU

Увеличивающиеся год от года загрязнения природных вод, почв, илов и т.д. тяжелыми металлами, радионуклидами, органическими загрязнителями диктуют необходимость разработки различных способов защиты окружающей среды. Ранее нами были получены в результате модифицирования природных цеолитов- клиноптилолита (КЛТ) и шабазита (ШБТ) – магнитоактивные цеолиты и показана возможность их использования для очистки почв от радиоактивных цезия и стронция.[1,2]. В последние годы опубликовано много работ по использованию природных [3] и модифицированных КЛТ [4] в качестве геохимических барьеров как один из способов защиты окружающей среды.

Цель настоящей работы- исследовать в сравнительных условиях сорбцию тяжелых металлов как катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), так и анионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) на природных и магнитоактивных КЛТ и ШБТ из модельного раствора природной воды состава, **мгэкв/л**:  $\text{Na}^+$  - 0,093;  $\text{K}^+$  - 0,033;  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,12;  $\text{Ca}^{2+}$  - 0.77;  $\text{Cl}^-$  - 0.033;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0.2;  $\text{HCO}_3^-$  - 0.83; К этому раствору были добавлены ионы тяжелых металлов, **мг/л**:  $\text{CrO}_4^{2-}$  -1.45-1.50;  $\text{Ni}^{2+}$  - 0.46- 0.51;  $\text{Cu}^{2+}$  - 0.03-0.05;  $\text{Cd}^{2+}$  - 0.37-0.40; pH 6,7.

Исследованы природные цеолиты и их модифицированные формы следующих месторождений: КЛТ Чугуевский (Россия), Тедзами (Грузия), ШБТ (Россия, Бурятия).

Определены коэффициенты распределения вышеуказанных металлов  $\Gamma$  [мл/г] на всех формах КЛТ и ШБТ из указанного раствора при соотношении  $V/m= 400$ , где  $V$  – объем раствора, мл,  $m$ - масса сорбента, г. Анализ ионов металлов в растворе проводили на ICP MS, Element XR. Результаты приведены в таблице.

Таблица Коэффициенты распределения ионов тяжелых металлов ( $\Gamma$ , мл/г) на природных КЛТ и ШБТ и их магнитоактивных формах из модельного раствора природной воды. Время контакта -3 месяца.

Цеолиты	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Чугуевский природный, $d= -0.5 +0.25$ мм	$2.3 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^3$
Чугуевский ферромагнитный, $d= -0.5 +0.25$ мм	$7 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$	$6.0 \cdot 10^3$
Тедзами природный, $- 0.25+0.10$ мм	38	$2.8 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^2$
Тедзами ферромагнитный, $d= -0.25+0.10$ мм	$5.0 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$
Шабазит природный, $d= - 0.1+ 0.06$ мм	24	$1.5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^2$
Шабазит ферромагнитный, $d= - 0.1+ 0.06$ мм	$1.5 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^2$	$6.8 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^3$

Как видно из таблицы, коэффициент распределения ( $\Gamma$ )  $\text{CrO}_4^{2-}$  в 300 раз выше на магнитоактивном КЛТ и в 60 раз выше на намагниченном ШБТ. Сорбция катионов тяжелых металлов также увеличивается, но только в 3-7 раз в зависимости от катиона. Показано также, что кинетика сорбции указанных ионов на Na-форме природного КЛТ и ферромагнитном КЛТ практически одинакова.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что ферромагнитный КЛТ одновременно весьма эффективно сорбирует из поверхностных природных вод тяжелые металлы как в катионной, так и анионной формах, и при необходимости может быть использован как сорбент для очистки почв и в геохимических барьерах.

#### Список литературы

1. I.B.Serova, V.A.Nikashina, B.A.Rudenko and S.S.Meshalkin // in: Natural Zeolites-Sofia' 95, Sofia (G.Kirov,L.Filisova, O.Petrov, eds.), ( 1997), p.p.115-120.
2. V.A. Nikashina, I.B.Serova, B.A.Rudenko //in: Natural Zeolites for Third Millenium, Napoly, Italy,(C.Colella, F.A.Mumpton, eds), (2000), p.p.373-379.
3. Park J., Lee S., Lee J. & Lee C.// Journal of Hazardous Materials, 95, 1-2, (2002) p.p.65-79.
4. Bowman R.S., Li Z., Roy S. J., Burt T., Johnson T.L.,& Johnson R.L. // in: Physical and chemical remediation of contaminated aquifers.(J.A. Smith and S. Burns, eds). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. (2001) p.p. 161-185.

**ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ  
ЧАНКАНАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИЗ ГРУНТОВЫХ ВОД КАЗАХСТАНА**

Никашина<sup>1</sup> В.А., Серова<sup>1</sup>И.Б., Кац<sup>1</sup> Э.М., Торопченова<sup>1</sup>Е.С., Жилкина<sup>1</sup>А.В. Кузьмина<sup>1</sup>Т.Г.,  
Буленова<sup>2</sup> К.Ж., Кожаметов<sup>2</sup> С.К.

<sup>1</sup>*Учреждение Российской Академии Наук Институт геохимии и аналитической  
химии им. В.И.Вернадского, Москва*

<sup>2</sup>*ТОО «Институт высоких технологий», Казахстан, Алматы*

NIKASHINA\_V@MAIL.RU

В грунтовых водах Казахстана были обнаружены радиоактивные изотопы ионов Cs и Sr, что обусловило необходимость разработки способа предотвращения их распространения в природную среду. В целом ряде работ рассматривается возможность использования для этих целей природных цеолитов как проницаемых геохимических барьеров для защиты окружающей среды [1,2,3]. На территории Казахстана находится Чанканайское месторождение природного цеолита- клиноптилолита (КЛТ). Как известно, каждое месторождение клиноптилолитсодержащих туфов имеет свои особенности, связанные с условиями их образования в природе. Поэтому 1-ым этапом нашего исследования было получение необходимых для оценки этого месторождения данных. Это – фазовый и химический состав конкретной партии КЛТ, его ионообменные свойства, в частности, полная катионообменная емкость, изотермы обмена ионов  $Sr^{2+}$  и  $Cs^{+}$  на КЛТ из растворов различного состава, моделирующих природные воды, в том числе и грунтовые воды Казахстана. Коэффициенты распределения  $Sr^{2+}$  и  $Cs^{+}$  в этих водах позволят оценить селективность КЛТ к исследуемым ионам и перспективность использования КЛТ в качестве сорбционного материала для геохимических барьеров. Были изучены как природный КЛТ Чанканайского месторождения Казахстана, так и его аммонийная форма как наиболее подходящая для возможного использования в природной среде.

Как показали данные анализа по составу грунтовых вод Казахстана, где были обнаружены радионуклиды, основным катионом, определяющим сравнительно высокую их минерализацию (0,06-0,07 н) и главным конкурентом ионов  $Cs^{+}$  и  $Sr^{2+}$  в этих водах при их сорбции на КЛТ, является ион  $Ca^{2+}$ , поэтому эти воды в экспериментах моделировали 0,07 н раствором  $CaCl_2$ . Для сравнения и более широкой оценки исследуемого КЛТ были также использованы 0,02 н и 0,003 н растворы  $CaCl_2$ . Концентрация  $Cs^{+}$  и  $Sr^{2+}$  в исследуемых растворах была 1,5 мг/л для каждого иона. Их концентрацию измеряли на ИСП МС – Series 2 Thermo Scientific. Исследованы 4 фракции КЛТ: -1.6+1.0мм; -2.5+0.6мм; -1,0+0.5мм; -0.5+0.2мм. Данные фазового анализа показали, что наибольшее содержание КЛТ (40,6%) имеет фракция - 1,0+0,5 мм, она же, как следует из полученных данных, характеризуется и наибольшей катионообменной емкостью (1,3 мгэкв/г). В результате проведенных

## СД-А05

исследований показано, что  $Cs^+$  хорошо сорбируется из растворов различной минерализации как на природном КЛТ, так и на его аммонийной форме. Коэффициенты распределения ( $K_d$ )  $Cs^{2+}$ , рассчитанные из линейных участков полученных изотерм обмена, изменяются в интервале от  $2 \cdot 10^3$  до  $2 \cdot 10^4$  [мл/г] в зависимости от минерализации раствора, причем на природной форме  $K_{dCs}$  даже несколько выше, чем на аммонийной.  $K_d Sr^{2+}$  из 0,07 н раствора  $CaCl_2$  на аммонийной форме КЛТ составляет лишь 340 [мл/г], в то время как из 0,003 н раствора  $CaCl_2$  на 2 порядка выше  $-3,4 \cdot 10^4$  [мл/г]. Но на природной форме стронций практически не сорбируется независимо от минерализации раствора ( $K_d=8,0-50,0$ ). Данные по химическому составу природной и аммонийной форм КЛТ, полученные нами методом РФА (X-ray спектрометр Axios Advanced PANalytical, Netherland), показали, что в природном КЛТ уже присутствует обменный  $Sr^{2+}$ . По-видимому, это и является причиной очень низкой сорбции  $Sr^{2+}$  на природном КЛТ. Места  $Sr^{2+}$  в природном КЛТ уже «заняты». Эту особенность КЛТ Чанканайского месторождения необходимо отметить. Таким образом, КЛТ Чанканайского месторождения, несмотря на невысокое его содержание в туфе (40,6%), характеризуется удовлетворительной селективностью к  $Cs^+$  из всех исследованных растворов как на природной, так и на аммонийной формах КЛТ. В связи с этим следующий этап исследования ионообменных свойств Чанканайского КЛТ, будет посвящен изучению кинетических особенностей сорбции  $Cs^+$  на КЛТ, что необходимо для последующего математического моделирования процесса при использовании КЛТ в геохимических барьерах.

### Список литературы.

1. Park J., Lee S., Lee J. & Lee C. (2002) Journal of Hazardous Materials, 95, 1-2, 65-79.
2. Rabideau A.J., Van Benschoten J., Patel A. & Bandilla K. (2005) J. of Contaminant Hydrology 79, 1-2, 1-24.
3. V. A. Nikashina, I. B. Serova, E. M. Kats, N. A. Tikhonov, M. G. Tokmachev, P.G. Novgorodov, (2011) Clay Minerals 46, p.p. 233- 240.



**ГИБРИДНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВОДООЧИСТКИ**

Курчатов<sup>1</sup> И.М., Лагунцов<sup>1</sup> Н.И., Феклистов<sup>2</sup> Д.Ю., Нецименко<sup>2</sup> Ю.П.

<sup>1</sup> НИЯУ МИФИ, <sup>2</sup> ОАО «Аквасервис»

AQUASERV@MAIL.RU

На сегодняшний день одной из актуальных задач является получение чистой (питьевой) воды, соответствующей требованиям санитарных норм. Качество получаемой воды зависит от того как осуществляется процесс очистки и на каких технологиях он базируется. Применяемые в настоящее время на водопроводных станциях технологии водоподготовки и водоочистки неразрывно связаны реагентной обработкой вод, основанной на процессах коагуляции, флокуляции, извлечения и осаждения загрязнителей воды. На большинстве станций водоочистки в качестве коагулянтов чаще всего используют алюминийсодержащие реагенты - сульфаты, оксихлориды и полигидроксохлорид алюминия и флокулянты на основе водорастворимых полимеров, например полиакриламида.

Применение алюмосодержащих реагентов, как правило, приводит к повышению содержания алюминия в очищаемой воде. В соответствии с рекомендациями ВОЗ, ЕС и стандартами развитых стран содержание остаточного алюминия в воде не должно превышать 0,2 мг/л [1]. Объясняется это тем, что алюминий токсичен и канцерогенен, не окисляется и не выводится из организма. Проблема остаточного содержания алюминия существует для большинства алюмосодержащих реагентов (сульфат алюминия, оксихлорид алюминия и др.). Поэтому, наряду с усовершенствованием технологий и сооружений по очистке воды разрабатываются и применяются новые, более эффективные реагенты.

Практический интерес представляет разработка композиционных реагентов, сочетающих флокуляционные и коагуляционные свойства. В результате взаимодействия компонентов таких реагентов при определенных условиях, могут образовываться алюмокремниевые комплексы, обладающие высокой флокулирующей способностью [2].

Алюмокремниевые реагенты интересны тем, что при изменении различных условий (изменение pH, температуры и др.) возможно образование мезопористых мезоструктурированных материалов (МММ), которые обладают кристаллографически упорядоченными в пространстве, одинаковыми по форме и размерам порами. Возможный диапазон диаметра пор лежит в пределах 2-15 нм. Удельная поверхность таких материалов может превышать 1000 м<sup>2</sup>/г, это определяет перспективы применения ММС в промышленности, новых областях техники [3] и в водоочистке. В данной работе проведено исследование комплексного гибридного реагента нового поколения для водоочистки, выполняющего функции коагулянта, флокулянта и сорбента. В этом случае, механизм очистки воды реализуется не только за счет химического взаимодействия, но и за счет объемной сорбции загрязнителей на самоорганизующихся алюмокремниевых комплексах.

## СД-А06

Исследования показали, что в отличие от других реагентов, остаточное содержание алюминия в воде после обработки гибридным алюмокремниевым реагентом составляет менее 0,01 мг/л. Низкое содержание алюминия в очищенной воде косвенно показывает, что алюминий находится связанном состоянии.

Проведены исследования водных растворов с различным содержанием гибридного реагента, исследованы зависимости разности потенциала и зарядов частиц на различных стадиях старения и агломерации. Исследовались образцы, полученные растворением гибридного реагента в дистиллированной воде. Были определены функции распределения размеров частиц и изменения дзета-потенциала в растворах с различной концентрацией гибридного реагента при увеличении значения рН от 1,53 до 11,6. Выявлено, что при рН от 3,5 до 5,5 наблюдается изменение дзета-потенциала в коллоидном растворе от 20 до -50 мВ.

Проведены исследования осадков, образованных в результате очистки вод для определения емкости реагента по монозагрязнителям, в частности, с помощью метода Мессбауэровской спектроскопии определена емкость реагента по железу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №14.575.21.0086 от 20 октября 2014 года.*

### Список литературы.

1. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС от 03.11.1998 по качеству воды, предназначенной для потребления человеком.
2. Лагунцов Н.И., Нецименко Ю.П., Феклистов Д.Ю. Нанотехнологии в процессах очистки воды // Сборник тезисов докладов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08», Москва. 2008. с. 609-611.
3. Кирик С.Д., Парфенов В.А. Гидротермальная устойчивость мезоструктурированного силиката МСМ-41 с точки зрения траектории его формирования // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия «Химия». 2011. Том 4 № 1. с. 50-72.

## НЕСИММЕТРИЧНЫЙ ТРАНСПОРТ ГАЗА: КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Уваров<sup>1</sup> В.И., Курчатова<sup>2</sup> О.В.

*НИЯУ МИФИ,*

<sup>1</sup>*ИСМАН,*

<sup>2</sup>*ОАО «Аквасервис»*

AQUASERV@MAIL.RU

В настоящее время градиентные пористые среды, т.е. среды с изменением радиуса пор и пористости в выбранном направлении, широко используются в мембранном газоразделении, водородной энергетике и других высокотехнологичных отраслях [1]. В частности, к таким средам относятся композиционные и асимметричные мембраны, в которых размер пор уменьшается от слоя к слою. Последний, так называемый селективный (барьерный) слой – непористый или нанопористый, с размером пор от десятых долей до единиц нанометров. Селективный слой формируется на нанопористом слое, размеры пор в котором составляют десятки нанометров. Недавние исследования газопереноса через такие среды показали, что транспорт газа через них может быть несимметрическим, т.е. поток газа зависит от направления градиента давления, причем его изменение может достигать нескольких раз (гигантская асимметрия проницаемости) [2,3].

Ранее было показано, что описать экспериментально наблюдаемую анизотропию в рамках традиционных моделей невозможно. Этот эффект наблюдается в том случае, когда свободномолекулярная составляющая потока в мембране является существенной, что реализуется при давлениях близких к атмосферному в нанометровом диапазоне размеров пор. В свободномолекулярном режиме течения газа определяющим является взаимодействие молекул газа с поверхностью, поэтому в работе [4] сделано предположение, что к появлению анизотропии проницаемости может приводить взаимодействие молекул газа со стенками пор, при котором распределение молекул по направлениям движения становится неизотропным. Для описания рассеяния газа шероховатой поверхностью, использована модель "белого шума" [5], полученная методами стохастической динамики.

От степени неизотропности распределения молекул по направлениям движения в порах зависит частота соударений с поверхностью, что в свою очередь приводит к увеличению концентрации молекул на внутренней поверхности пор, а следовательно, и величину поверхностного потока. Теоретические предпосылки, сделанные в работе [4], дают основания утверждать, что поверхностный поток является основной причиной появления асимметрии транспорта в мембранах с градиентом пористости.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований переноса газа в двухслойных композиционных керамических мембранах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В данной работе исследованы мембраны, полученные с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-технология) на основе нитрида бора. На геометрической поверхности первого слоя (толщина 4 мм, пористость 38%, размер пор 50 нм, удельная поверхность 50 м<sup>2</sup>/г) было сформировано мезопористое покрытие толщиной 10 мкм состава  $P_{0,03}Ti_{1,97}O_2$  с порами  $\langle d \rangle \sim 3$  нм, пористостью 7%. Подобный выбор объекта исследований объясняется тем, что данные мембраны имеют развитую внутреннюю поверхность, обладают узким распределением пор по размерам, что позволяет сравнительно легко определить средний гидравлический радиус пор данных мембран.

В работе экспериментально исследован асимметричный транспорт газов ( $He$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) от давления и температуры. В работе получены экспериментальные данные, доказывающие, что причиной возникновения асимметрии транспорта газа является поверхностный поток, интенсифицированный взаимодействием молекул газа с внутренней поверхностью пор, при котором распределение молекул по направлениям становится неизотропным.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №14.579.21.0046 от 26 августа 2014 года.*

#### Список литературы.

1. Bernardo P., Algieri C., Barbieri G., Diroli E. // 7th Intern. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors, 2005.
2. Kamlendra Awasthi, Vaibhav Kulshreshtha, B. Tripathi, N.K. Acharya, M. Singh, Y.K. Vijay // Bull. Mater. Sci., Vol. 29, 3, 2006, 261–264.
3. Teplyakov V.V., Pisarev G.I., Magsumov M.I., Tsodikov M.V., Zhu W., Kapteijn F. // Catal. Today. 2006. V. 118. P. 7.
4. A.V. Kryukov, I.M. Kurchatov, N.I. Laguntsov. The Influence of Surface Flow on Permeability Anisotropy // Petroleum Chemistry, 2013, Vol. 53, No. 7, pp. 454–459
5. Заславский Г.М. Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику: От маятника до турбулентности и хаоса. М.: Наука. 1988. С. 368

## КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИЛИКАЛИТА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Воробьева<sup>1</sup> Е.А., Иванова<sup>2</sup> М.В., Атякшева<sup>1</sup> Л.Ф., Федосов<sup>1</sup> Д.А., Добрякова<sup>1</sup> И.В.,  
Захарова<sup>2</sup> М.Н., Иванова<sup>1</sup> И.И.

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,

<sup>2</sup>ФГБНУ Научный центр неврологии, Москва

FSPSBL@GMAIL.COM

Основная задача данного исследования – создание для целей медицинской диагностики функционального наноматериала, основой которого является силикалит-1 с закрепленными на нем молекулами-мишенями для биомаркеров. В качестве такой мишени использован галактоцеребозид. В исследованиях на модельных системах использованы еще два липида, входящие в состав биомембран, - фосфатидилхолин (лецитин) и холестерин.

Изучена адсорбция вышеуказанных липидов на порошкообразном силикалите. Предельные величины адсорбции составили 17 мг/г для галактоцеребозида, 30 мг/г для лецитина и 38 мг/г для холестерина. Присутствие липидов на поверхности силикалита-1 подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В качестве носителя для силикалитного слоя использованы металлические и металло-керамические пористые материалы. Для создания дополнительных центров кристаллизации на поверхности носителя проводили предварительную термообработку и пропитку солью металла с последующим прокаливанием. Синтез вели в гидротермальных условиях. Методами СЭМ, РФА, и ИК-спектроскопии НПВО подтверждена эффективность использованных подходов:

Показано, что после термообработки на воздухе носителя из нержавеющей стали на его поверхности в ходе гидротермального синтеза появляется плотный слой силикалита-1. Равномерный слой силикалита-1 образуется после трех циклов кристаллизации, что подтверждается данными по газовой проницаемости композитного материала. Силикалитный слой с кристаллами размером 0,3 мкм прочно закреплен на подложке и остается после процесса детемплатирования.

Разработан способ нанесения галактоцеребозида на силикалит, синтезированный на твердой подложке. Определены количества адсорбированного галактоцеребозида на композите после одного, двух и трех циклов кристаллизации силикалита-1. Они составляют соответственно 28, 17 и 12 мг/г. В ходе работы оптимизированы два метода нанесения липидов на твердый носитель: метод адсорбции из раствора и метод нанесения капель на твердую поверхность.

Полученная модельная система использована для определения в сыворотке крови человека антител к липидам, которые могут выступать в качестве биомаркеров при

## **СД-А08**

различных заболеваниях. Показано, что с помощью разработанной системы возможно выявление иммуноглобулинов классов G и M в сыворотке крови.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094)*

## ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЛИНОПТИЛОЛИТОВОГО ТУФА ПРИ АДСОРБЦИИ $\alpha$ – ТОКОФЕРОЛА

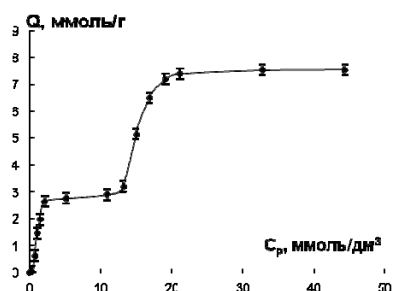
Васильева<sup>1</sup> С.Ю., Котова<sup>1</sup> Д.Л., Крысанова<sup>1</sup> Т.А., Бекетов<sup>2</sup> Б.Н., Хромова<sup>1</sup> А.С.,  
Слащева<sup>1</sup> Е.А.

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup> Тюменская государственная медицинская академия, Тюмень

SV\_VASILEVA@MAIL.RU

Исследовано изменение физико-химических и структурных характеристик кислотно-активированного клиноптилолитового туфа при закреплении  $\alpha$ -токоферола.

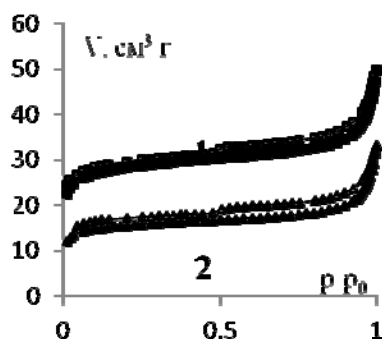


**Рис.1** Изотерма адсорбции  $\alpha$ -токоферола на клиноптилолитовом туфе при  $T=293$  К

Анализ равновесия адсорбции витамина из этанольного раствора на кислотно – активированном клиноптилолитовом туфе показал, что мономолекулярное закрепление  $\alpha$ -токоферола на алюмосиликате возможно за счет образования водородных связей изолированных Si-OH – групп кислотно-активированного сорбента с фенольным гидроксилем, а также с атомом кислорода хроманового кольца витамина [1, 2].

На ИК спектре это отмечается в появлении максимума при  $3440\text{ см}^{-1}$ , характеризующего водородную связь между OH-группой молекулы  $\alpha$ -токоферола и силанольной группой сорбента, а также уменьшении интенсивности пика при  $3754\text{ см}^{-1}$ , отвечающего изолированным Si-OH - группам. Участие Si-OH – групп алюмосиликата и кислорода хроманового кольца  $\alpha$ -токоферола в образовании H...O –связи отражается в смещении частот колебаний, отвечающих ароматическому кольцу, в низкочастотную область спектра ( $1260\rightarrow 1120\text{ см}^{-1}$ ). Образование полимолекулярных адсорбционных слоев витамина в матрице сорбента возможно в результате гидрофобных взаимодействия между изопреноидными цепочками витамина. На ассоциативный характер сорбции указывает смещение частот валентных колебаний связей C-CH<sub>3</sub> и C-CH<sub>2</sub> в низкочастотную область спектра ( $2970\rightarrow 2930, 2920\rightarrow 2860\text{ см}^{-1}$ ) [1].

Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота дана оценка изменению текстурных характеристик сорбента после закрепления  $\alpha$  – токоферола. Изотермы в соответствии с IUPAC относятся к IV типу с петлей гистерезиса типа H3, не закрывающейся при низких относительных давлениях (рис. 2).



**Рис.2** Изотермы низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для клиноптилолитового туфа: 1- кислотнo-активированного, 2 – после сорбции  $\alpha$  – токоферола

Учитывая размер молекулы адсорбата (~3 нм) и количественные данные по адсорбции (рис.1) можно предположить, что формирование ассоциатов с участием двух молекул витамина происходит в мезопорах клиноптилолита.

Формирование ассоциатов витамина на поверхности сорбента отражается в изменение вида выходных кривых и общего количества адсорбированных воды и толуола. Вид кривых предполагает различный механизм массопереноса воды и толуола в сорбенте. Наблюдается уменьшение время выхода кривых на плато для воды от 200 до 100 минут, для толуола от 200 до 150 минут. Изменение текстурных характеристик и увеличение гидрофобности сорбента после сорбции витамина проявляется в снижении адсорбционной способности по отношению к молекулам воды. Отмечается сокращение время удерживания воды на поверхности от 35 до 20 минут (рис. 4 б). Сорбция толуола происходит интенсивней и время его выхода из реактора увеличивается от 45 до 54 минут. Индекс гидрофобности сорбента после закрепления витамина Е изменяется от 4,7 до 6,6.

#### Список литературы.

1. Kotova D. L., Vasilyeva S. Yu., Krysanova T.A., Zenishcheva A.V. // Colloid Journal. 2013. Vol. 75. № 1. P. 84 – 87.
2. Sow M., Durocher G. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1990. V. 54, Issue 3. P 349.



## РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ГИДРОХЛОРИДА ПИРИДОКСИНА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Котова<sup>1</sup> Д.Л., Фам Тхи Гам<sup>1</sup>, Крысанова<sup>1</sup> Т.А., Васильева<sup>1</sup> С.Ю., Бекетов<sup>2</sup> Б.Н.

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup> Тюменская государственная медицинская академия, Тюмень

SV\_VASILEVA@MAIL.RU

Одним из перспективных направлений развития биотехнологии является исследование возможности закрепления биологически активных веществ на энтеросорбентах с целью создания транспортной системы для целенаправленной доставки препарата. Специфичность сорбции БАВ определяется текстурными характеристиками и природной функциональной группы сорбента, а также полярностью и размерами молекулы сорбата. В данной работе представлены результаты исследования сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе Люльинского месторождения, рекомендованного в качестве энтеросорбента «Климент».

Линейная зависимость сорбционного параметра и образование плато в области малых концентраций раствора отвечают монослойной локализации витамина на активных центрах сорбента (рис.1). Количество закрепленного препарата эквивалентно суммарному количеству вытесненных в раствор внекаркасных катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) (рис.2). Образование монослоя витамина протекает по механизму эквивалентного обмена за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных активных центров сорбента с  $N^+$ -H группой катиона пиридоксина. На ИК-спектре это отмечается в смещении частот валентных колебаний Si-O-Al групп ( $1069 \rightarrow 1052 \text{ см}^{-1}$ ) и  $N^+$ -H - групп ( $1600 \rightarrow 1574 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область спектра.

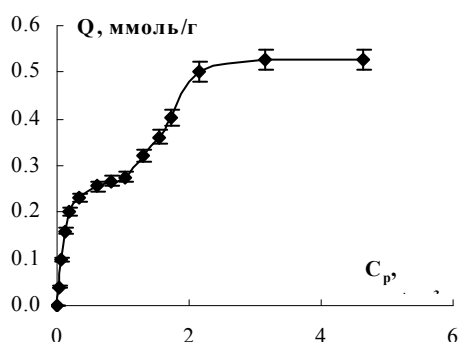


Рис.1. Изотерма сорбции витамина  $B_6$  на клиноптилолитовом туфе при 295 К

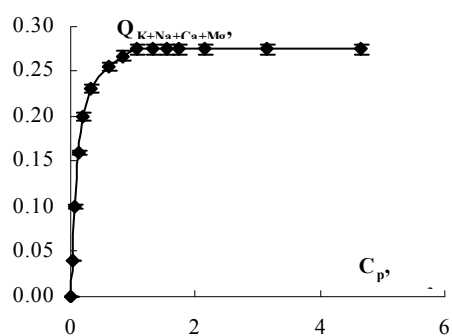


Рис.2. Зависимость количества вытесненных катионов от концентрации равновесного раствора

Возрастание сорбции после образования монослоя адсорбента обусловлено необменным поглощением витамина. Формирование полимолекулярных слоев возможно при

## СД-А10

ассоциации препарата в результате образования водородных связей [1] и стэкинг взаимодействий за счет перекрывания  $\pi$  - электронной плотности пиридинового кольца [2]. Закрепление витамина В<sub>6</sub> на сорбенте в виде ассоциатов отражается на ИК-спектре появлением максимумов при 1441, 1412 см<sup>-1</sup>, характерных для колебаний О...Н связи, смещении полос поглощений, отвечающих пиридинового кольцу и О – Н связи, в низкочастотную область спектра (от 1061 см<sup>-1</sup> к 1020 см<sup>-1</sup> и от 3308 до 3274 см<sup>-1</sup> соответственно).

Количественное описание сорбции на начальном участке изотермы, соответствующем образованию монослоя, проводили с применением линеаризованных уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и Редлиха –Петерсона [3-5]. Для количественного описания полимолекулярной сорбции использовали модель БЭТ [6]. Монослойное закрепление препарата с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра. Для описания всей изотермы применимо уравнение БЭТ. Наблюдаемые различия в значениях предельной емкости монослоя ( $Q_{\infty}$ ) и коэффициента сорбционного равновесия  $K_L$ , рассчитанных с помощью двух подходов, могут быть объяснены тем, что в модели Ленгмюра учитываются только взаимодействия типа сорбат – сорбент, тогда как образование полимолекулярных слоев происходит в результате сорбат-сорбатных взаимодействий.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показано, что закрепление витамина на поверхности клиноптилолита приводит к исчезновению на изотерме петли гистерезиса, характерной для исходного сорбента и уменьшению количества адсорбированного азота во всем исследуемом интервале относительных давлений. Отмечается изменение удельной поверхности от 7,92 до 2,86 м<sup>2</sup>/г, среднего объема мезопор от 0,027 до 0,015 см<sup>3</sup>/г. Максимум на кривой распределения пор по размерам смещается от 3,5 до 2,9 нм. Наблюдаемые изменения в структурных характеристиках сорбента позволяют предположить, что формирование ассоциатов гидрохлорида пиридоксина происходит в мезопористых участках структуры сорбента.

### Список литературы.

1. Hanic F. // Acta Cryst. 1996. V. 21. P. 332-340.
2. Пюльман, Б. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров // Б. Пюльман. – М. : Мир, 1981. – 580 с.
3. Langmuir I. // J. Am. Chem. Soc. 1916. V.38. P. 2221.
4. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution // J. Phys. Chem. 1906. V. A57. P. 385.
5. Redlich O., Peterson D.L. A // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1024.
6. Amanollah E., Jafar S., Soltan M. et al // Adsorption. 2009. V. 15. №.1. P. 65-73.

## ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ И НОРМЫ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НА СОРБЦИЮ КАДМИЯ (II)

Агатаева<sup>1</sup> А.А., Ермекова<sup>1</sup> К.Е., Кайынбаева<sup>2</sup> Р.А.,

Кожабекова<sup>2</sup> Н.Н., Султанбаева<sup>2</sup> Г.Ш.

<sup>1</sup>*Казахстанский-Британский технический университет, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан*

AKTOLKYN-88@MAIL.RU, ICS\_RK@MAIL.RU

Общее ухудшение экологической обстановки как в странах СНГ, так и в Казахстане повышает степень загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Кадмий относится к токсичным тяжелым металлам, который имеет тенденцию к накоплению в организме человека и окружающей среде. Одним из наиболее эффективных методов очистки водных сред от катионов тяжелых металлов является сорбционный метод с использованием природных алюмосиликатов, в частности цеолитов [1]. В работе использовали цеолит Шанканайского месторождения (Республика Казахстан), который обладает сорбционными характеристиками, кислотоустойчив, и в последние годы широко изучается [2,3].

Основные свойства шанканайского цеолита: сорбционная обменная емкость (СОЕ) по йоду – 3,67 мг-экв/г, СОЕ катионита – 0,997 мг-экв/г, СОЕ анионита 0,4985 мг-экв/г, суммарный объем пор – 0,07 г/см<sup>3</sup>. Сорбционная способность природного цеолита в значительной мере зависит от pH раствора и нормы сорбента. Влияние указанных факторов процесса исследовали при постоянной концентрации катионов кадмия (II) равной 3,9 мг/л, которую создавали путем растворения расчетного количества хлористого кадмия CdCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O. Методика проведения эксперимента: кадмийсодержащий раствор помещали в термостатируемый реактор и вносили цеолит в соотношении Т:Ж равном 10:100. Смесь интенсивно перемешивали в течение 30 минут. В фильтрате определяли остаточное содержание кадмия. Определенное значение pH среды создавали путем подкисления или подщелачивания растворами 0,1N HCl или NaOH.

В таблице 1 приведены данные остаточного содержания кадмия в растворе после сорбции цеолитом. Откуда видно, что в исследуемом интервале pH природный цеолит проявляет высокую сорбционную способность по отношению к кадмию. Однако в кислых средах (pH 1-3) степень его сорбции изменяется незначительно, оставаясь на одинаковом уровне (89-90%). В среде близкой к нейтральной (pH 5) степень сорции катионов кадмия несколько повышается (91,7). С увеличением щелочности раствора сорбционная способность цеолита к кадмию возрастает и при pH 9 достигает практически 100% (99,98%).

Таблица 1 – Влияние рН на остаточное содержание катионов Cd и степень их сорбции

рН раствора	Содержание Cd, мг/л	Степень сорбции, %
1	0,3687	90,0
3	04273	89,0
5	0,3245	91,7
7	0,2011	94,8
9	0,0007	99,98

Исследование влияния нормы цеолита на сорбцию катионов кадмия проводили в выше описанных условиях при нагрузке сорбента 5-30 г на 100 г раствора и рН 7,0. Как видно из таблицы 2, степень сорбции кадмия для всех соотношений Т:Ж высокая и с повышением нормы сорбента увеличивается. При нагрузке 5:100 степень сорбции составляет 92,1%, при соотношении 10: 100 - 94%, для соотношения 20:100 – 97,8%.

Таблица 2 – Влияние Соотношения Т:Ж на остаточное содержание катионов Cd и степень их сорбции

Соотношение Т:Ж	Содержание Cd, мг/л	Степень сорбции, %
5:100	0,3068	92,1
7,5:100	0,2683	93,1
10:100	0,2346	94,0
15:100	0,2325	94,0
20:100	0,0869	97,8

Таким образом, наиболее высокая степень сорбции катионов кадмия достигается в сильно щелочной среде (рН 9), а оптимальным соотношением Т:Ж является 10-20:100.

#### Список литературы.

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агротехиздат, 1987, 142 с.
2. Султанбаева Г.Ш., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. Сорбция железа, алюминия из шламовой фосфорной кислоты активированным цеолитом// Химический журнал Казахстана, 2007, № 3, С.267-272
3. Кожобекова Н.Н., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. Исследования процесса сорбции катионов меди в модельной системе «H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Cu<sup>2+</sup> – цеолит»// Известия НАН РК, сер.хим. 2009. – № 2. – С.35-37

## ОЧИСТКА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ФОСФОРНОГО ШЛАМА ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ

Агатаева<sup>1</sup> А.А., Чернякова<sup>2</sup> Р.М., Султанбаева<sup>2</sup> Г.Ш., Джусипбеков<sup>2</sup> У.Ж.

<sup>1</sup>Казахстанский-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт химических наук им.А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан

AKTOLKYN-88@MAIL.RU, ICS\_RK@MAIL.RU

При производстве элементарного фосфора из фосфоритов Каратау (Республика Казахстан) с предварительной их агломерацией одним из жидких отходов является фосфорный шлак, жидкая фаза которого содержит ферроцианид-ионы и может использоваться для получения труднорастворимых ферроцианидов. Последние имеют кристаллическую решетку, каналы с диаметром 3,0-3,5Å, способны соосаждать катионы большим диаметром и сорбировать органические вещества [1-4]. Жидкая фаза фосфорного шлама представляет собой многокомпонентную систему, компоненты которой соосаждаются с целевым продуктом, что вызывает необходимость в предварительной ее очистке. Сорбционный метод с использованием природных цеолитов, обладающих молекулярно – ситовыми и сорбционными свойствами, наиболее пригоден для очистки жидкой фазы фосфорного шлама.

В качестве сорбента примесей из жидкой фазы шлама использовали природный цеолит месторождения Шанканай (Республика Казахстан). Шанканайский цеолит обладает сорбционной способностью по отношению к катионам и  $\text{PO}_4^{3-}$  анионам [5]. и имеет следующий химический состав, масс. %: 1,38  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,95  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,16  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 10,81  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2,32  $\text{CaO}$ ; 0,93  $\text{MgO}$ ; 65,28  $\text{SiO}_2$ , 18,15 п.п.п., с основными сорбционными характеристиками: 3,67 мг-экв/г СОЕ по йоду, 0,997 мг-экв/г СОЕ катионита, 0,4985 мг-экв/г СОЕ анионита, 0,07 г/см<sup>3</sup> суммарный объем пор. Для очистки применяли жидкую фазу фосфорного шлама с рН 14,  $d = 1,23 \text{ г/см}^3$  и содержанием компонентов, масс %: 27,5  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 14,8  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; 11,5  $\text{CaO}$ ; 8,9  $\text{K}_2\text{O}$ ; 2,02  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2,2  $\text{MgO}$ ; 0,03  $\text{Fe}(\text{II})$ ; 0,01  $\text{Fe}(\text{III})$ ; 3,2  $\text{SO}_4^{2-}$ , 11,0  $\text{SiO}_2$ ; 0,006  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,018  $\text{P}_4$ ; 1,54%  $\text{Zn}$ ;  $0,18 \cdot 10^{-4} \text{ In}$ ;  $0,054 \cdot 10^{-2} \text{ Ga}$ ;  $0,16 \cdot 10^{-3} \text{ Ag}$ . Процесс проводили в условиях перемешивания.

Анализ полученных данных показал, что с увеличением времени сорбции до 30 мин. содержание всех компонентов в очищаемом фильтрате уменьшается (таблица). Повышение температуры не оказывает влияния на сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам и анионам, присутствующим в жидкой фазе фосфорного шлама. При этом наименьшее остаточное содержание содержания всех сорбируемых компонентов приходится на соотношение Т:Ж=10:100.

Таблица - Содержание компонентов в очищенной жидкой фазе фосфорного шлама

Исх. сод.	Содержание, %								
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>4</sub>
	27,5	13,2	8,9	11,5	2,2	0,07	0,006	11,0	0,018
τ, мин	Влияние времени. T - 25°C. цеолит (T): ж.ф. шлама (Ж)=10 :100								
5	26,1	12,4	7,6	9,4	2,0	0,027	0,005	9,8	0,018
15	22,9	11,6	7,0	8,8	2,0	0,025	0,004	9,0	0,017
30	20,5	11,3	6,9	8,5	1,9	0,014	0,004	8,7	0,016
45	16,6	11,2	6,7	8,2	1,8	0,015	0,003	9,3	0,015
60	16,1	11,3	6,8	8,3	1,8	0,018	0,002	9,4	0,015
T, °C	Влияние температуры. τ – 60 мин. T:Ж=10 :100								
25	16,0	11,3	6,8	8,3	1,8	0,01	0,002	9,4	0,015
30	16,0	11,2	6,9	8,5	2,0	0,01	0,002	9,0	0,014
45	16,5	11,5	6,8	8,4	2,1	0,07	0,002	9,3	0,015
T:Ж, г	Влияние нормы цеолита. T - 25°C. τ – 60 мин.								
5:100	22,0	12,8	7,6	10,1	1,7	0,01	0,004	9,7	0,016
10:100	16,0	11,3	6,8	8,3	1,8	0,01	0,002	9,4	0,015
20:100	18,5	13,2	3,4	9,7	1,05	0,27	0,001	8,2	0,014

Повышение температуры не оказывает влияния на сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам и анионам, присутствующим в жидкой фазе фосфорного шлама. При этом наименьшее содержание всех сорбируемых компонентов приходится на соотношение T:Ж=10:100. Оптимальные условия очистки жидкой фазы фосфорного шлама природным цеолитом: соотношение T:Ж=10:100, температура -25°C, время 45 мин. Степень сорбции, %: 40,0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 15,1 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>; 24,7 K<sub>2</sub>O; 28,7 CaO; 18,2 MgO; 78,6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 50,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15,5 SiO<sub>2</sub>.

#### Список литературы.

1. Сейфер Г.Б. К вопросу о цеолитовой природе ферроцианидов переходных металлов // Журн. неорг. хим. – 1962. – Т. 7. – С. 1208-1209.
2. Сейфер Г.Б. О природе сорбции органических веществ ферроцианидами // Журн. неорг. хим. – 1962. – Т. 7. – С. 1746-1748.
3. Вольхин В.В., Колесова А.С., Зильберман М.В., Онорин С.А. К природе молекулярной сорбции солей щелочных элементов ферроцианидом никеля // Журн. неорг. хим. – 1971. – Т.16. – № 6. – С. 1611- 1613.
4. Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Султанбаева Г.Ш., Ермекова К.Е. Сорбция фосфат-ионов в присусьвии катионов кадмия природным цеолитом // Хим. журн. Казахстана. – 2014. - № 1 (45). – С. 221-226

**СОРБЦИИ КАДМИЯ (II) В ПРИСУТСТВИИ ЦИНКА (II) ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ  
В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Кусаинова<sup>1</sup> М.Ж., Кожобекова<sup>2</sup> Н.Н., Кайынбаева<sup>2</sup> Р.А., Чернякова<sup>2</sup> Р.М.,  
Джусипбеков<sup>2</sup> У.Ж

<sup>1</sup>*Казахстанский-Британский технический университет, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан*

MARZHAN.ZHAN.84@MAIL.RU, ICS\_RK@MAIL.RU

В настоящее время при производстве фосфорной кислоты, тяжелые металлы, такие как Cd и Zn, переходят в нее и затем в конечный продукт (Фосфатные соли, удобрения и др.). В связи с этим возникает необходимость в очистке фосфорных кислот от катионов цинка и кадмия. Сорбционный метод позволяет удалять катионы тяжелых металлов до любой остаточной концентрации. Перспективными сорбентами по отношению к катионам тяжелых металлов являются кислотоустойчивые природные цеолиты с кристаллической структурой, которые позволяют извлекать не только из водных растворов, но и из кислых сред тяжелые металлы. Цеолиты Шанканайского месторождения (Республика Казахстан) относятся к высококремнистым цеолитам (Al/Si равно 5,33), обладают высокими сорбционными характеристиками (СОЕ по йоду – 3,67 мг-экв/г, СОЕ катионита – 0,997 мг-экв/г), кислотоустойчивы.

Изучение сорбционной способности природного цеолита по отношению к кадмию (II) в присутствии цинка (II) проводили на модельной системе « $H_3PO_4 - Cd^{2+} - Zn^{2+}$  - цеолит» в условиях перемешивания при постоянном соотношении цеолит  $H_3PO_4$ : (Т:Ж)=10:100 в 36,5%-ной фосфорной кислоте и равных концентрациях металлов:  $C_{Cd} = C_{Zn} = 0,055$  мг/л. Заданную концентрацию катионов  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  создавали путем введения расчетного количества хлорида кадмия  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  и ацетата цинка  $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$  в фосфорную кислоту.

Исследование влияния времени на сорбцию катионов цеолитом проводили при постоянной температуре – 25°C. Как видно из данных таблицы, до 10 минут степень очистки фосфорной кислоты от катионов  $Cd^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  возрастает, затем уменьшается и свыше 30 минут снова повышается. Не зависимо от природы катиона наибольшая степень очистки кислоты достигается за 60 минут процесса и в количественном отношении одинакова для обоих катионов: для кадмия – 85,82 отн.%, а для цинка – 85,78 отн.%.

Влияние температуры на сорбцию катионов Cd и Zn из фосфорной кислоты изучали при постоянном времени - 30 минутах процесса (таблица). Степень поглощения катионов кадмия и цинка с увеличением температуры повышается. Причем сорбционная способность природного цеолита по отношению к катионам кадмия резко увеличивается начиная с 45°C.

## СД-А13

Таблица – Влияние времени и температуры на одновременную сорбцию катионов кадмия (II) и цинка (II)

Исходная концентрация Me, мг/л	Остаточное содержание, мг/л. T - 25°C					
	Время, мин					
	5	10	20	30	40	60
$C_{Cd^{2+}}=0,055$	0,0267	0,0243	0,0229	0,0194	0,0136	0,0078
$C_{Zn^{2+}}=0,055$	0,0408	0,0167	0,0211	0,0181	0,0128	0,00782
Степень очистки, %						
$C(Cd^{2+})=0,055$	51,45	74,00	58,36	64,73	75,27	85,82
$C(Zn^{2+})=0,055$	25,73	69,64	61,64	67,09	76,73	85,78
Остаточное содержание, мг/л. Время – 30 минут						
	Температура, °C					
	25	30	45	50		
	$C_{Cd^{2+}}=0,055$	0,0245	0,0238	0,0213	0,0197	
$C_{Zn^{2+}}=0,055$	0,0398	0,0393	0,0396	0,0339		
Степень очистки, %						
$C_{Cd^{2+}}=0,055$	52,46	56,73	61,27	64,18		
$C_{Zn^{2+}}=0,055$	27,64	28,54	28,00	38,36		

В количественном отношении в условиях нагрева степень сорбции катионов кадмия заметно выше по сравнению со степенью сорбции катионов цинка. Например, при 45°C степень сорбции катионам Cd составляет 61,27%, а катионов цинка – 28,0%. По-видимому, катионы цинка и кадмия, имея близкие радиусы (0,99Å Cd и 0,83Å Zn), при нагреве конкурируют друг с другом. В исследуемых условиях природный цеолит обладает большей сорбционной способностью по отношению к катионам Cd (II), которые в первую очередь сорбируются природным цеолитом и занимают в нем большее количество ионообменных центров. Вследствие этого степень сорбции катионов кадмия в 1.7-2,2 раза выше по сравнению с сорбцией катионов цинка.

Таким образом, варьируя условия процесса (время и температуру) можно достигнуть одинаковой степени сорбции катионов кадмия и цинка в их совместном присутствии в фосфорной кислоте, либо селективного извлечения кадмия природным цеолитом из кислоты.



**СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Pb (II), Cd (II), Zn (II) В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ  
ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ**

Кусаинова<sup>1</sup> М.Ж., Ермекова<sup>2</sup> К.Е., Чернякова<sup>2</sup> Р.М., Джусипбеков<sup>2</sup> У.Ж.

<sup>1</sup>*Казахстанский-Британский технический университет, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан*

MARZHAN.ZHAN.84@MAIL.RU, ICS\_RK@MAIL.RU

Включение свинца, кадмия и цинка в число приоритетных загрязнителей объясняется их высокой токсичностью, способностью накапливаться в организме человека, а также повсеместным присутствием в окружающей среде. Одной из причин поступления тяжелых металлов в биосферу является вовлечение в производство низкосортного и забалансового сырья, в частности низкокачественных фосфоритов и отходов производства фосфора (фосфорных шлаков и шламов). Получаемые из такого сырья термическая фосфорная кислота I и II сорта загрязнены тяжелыми металлами, перешедшими из состава фосфатного сырья, которые мигрируют из продуктов, получаемых на основе кислот, в почву, водоемы, атмосферу [1]. В связи с выше изложенным возникает необходимость в предварительной очистке фосфорных кислот.

Исследование процесса сорбции двухвалентных катионов свинца, кадмия и цинка цеолитом проводили на модельной системе « $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  -  $H_3PO_4$  – цеолит» в условиях перемешивания при постоянном соотношении «цеолит (Т): $H_3PO_4$  (Ж)» равном 10:100 в интервале 25-90°C. Концентрация термической фосфорной кислоты - 55% по  $P_2O_5$ . Заданную концентрацию катионов  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  создавали путем введения в  $H_3PO_4$  расчетного количества соли свинца  $Pb(NO_3)_2$ , кадмия  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  и цинка  $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ .

Во всем исследуемом интервале температур кинетические кривые сорбции катионов Pb (II) имеют максимум (рисунок 1 а), а катионов Cd (II) – минимум при 45 мин. (рисунок 1 б). Сорбционные кривые катионов Zn (II) возрастают с увеличением времени процесса сорбции (рисунок 1 в). Наличие максимума на кривых сорбции обусловлено процессом активации цеолита в фосфорной кислоте, которая с увеличением времени углубляется, что приводит к повышению сорбционной способности по отношению к катионам свинца [2-4]. Процесс сорбции Pb (II) протекает по схеме сорбция → десорбция → сорбция. Наибольшая степень сорбции достигается при 10-15 мин. и 90 мин. процесса (99,1-99,9%).

При сорбции Cd свыше 45 мин. наблюдается его десорбция из цеолита в кислоту, процесс протекает по схеме: сорбция → десорбция. Наибольшая степень сорбции Cd происходит в первые 10 минут и достигает (88-65)% в зависимости от температуры.

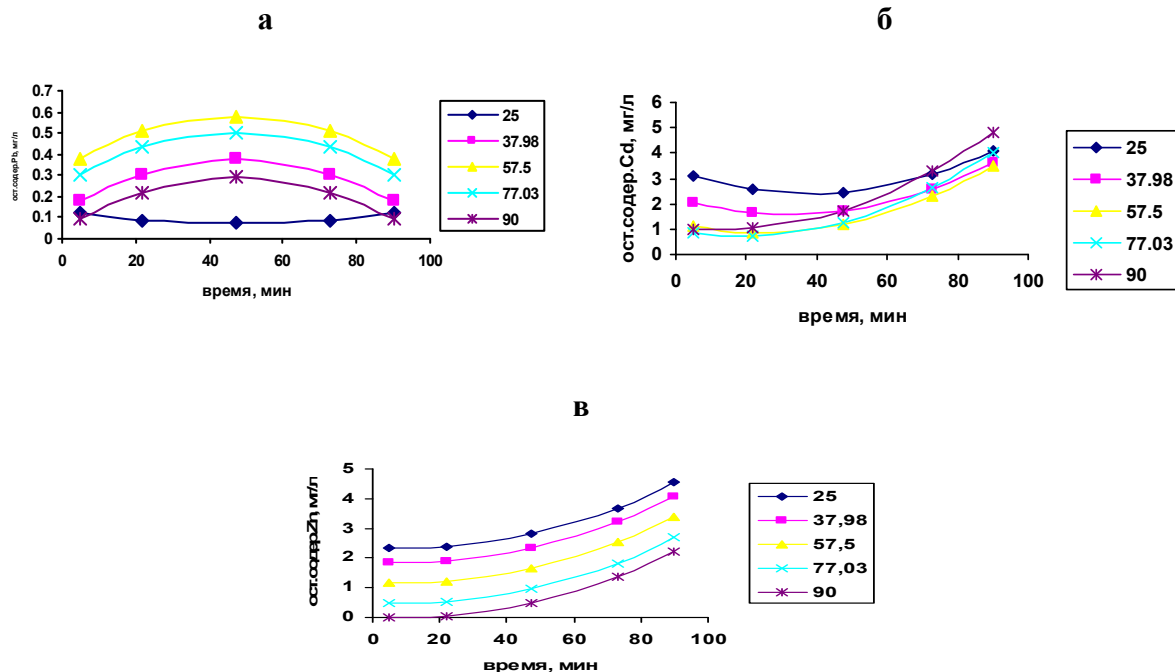


Рисунок 1 – Влияние времени на остаточное содержание свинца (а), кадмия (б), цинка (в) в растворе после сорбции

Наибольшая степень сорбции цинка (99,2-78,8%) достигается в первые 10 мин. Начиная с 20 минут кинетические кривые сорбции Zn (II) возрастают, то есть процесс протекает по схеме сорбция → десорбция.

Таким образом, природный цеолит проявляет в фосфорной кислоте сорбционные свойства одновременно к катионам Pb (II), Cd (II), Zn (II). Все катионы сорбируются практически сразу после внесения цеолита в кислоту. Наибольшая сорбционная способность цеолита проявляется по отношению к катионам свинца.

#### Список литературы.

1. Myroslav Sprynskyua, Bogusław Buszewskia, Artur P. Terzykb, Jacek Namiesnik. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite//Journal of Colloid and Interface Science. 304 (2006) 21–28
2. Природные цеолиты /под ред. Кассовского –М.: Недра, 1980. – 224 с.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – Москва: Наука, 1976. – 320 с.
4. Sultanbayeva G.Sh, Holze R., Chernyakova R.M., Djusipbekov U.Zh. Removal of  $Fe^{2+}$ -,  $Cu^{2+}$ -,  $Al^{3+}$ - and  $Pb^{2+}$ -ions from phosphoric acid by sorption at zeolite and its mixture with bentonite. Microporous and mesoporous materials. Niderlandy. 170 (2013). – P. 173-180.

# Авторский указатель

<b>A</b>	
Abbasov V.M. ....	214
Abdullayev M.A. ....	214

<b>F</b>	
Fajula F. ....	25

<b>I</b>	
Ibrahimov H.C. ....	214

<b>M</b>	
Mukhtarova G.S. ....	214

<b>R</b>	
Rustamov M.I. ....	214

<b>A</b>	
Абасов С.И. ....	191, 201, 212
Аббасов М.А. ....	252
Абдюшев Р.Р. ....	182, 184
Абрашенков П.А. ....	218
Аверин А.А. ....	123
Агаева С.Б. ....	191
Агатаева А.А. ....	270, 272
Аглиуллин М.Р. ....	51, 103, 234
Аксёнов Д.Г. ....	53, 83, 97, 115, 167
Алехина М.Б. ....	123
Алиев А.М. ....	193, 197
Алиев Т.А. ....	210
Алиева А.Э. ....	191
Алиева М.К. ....	193
Ализаде Г.А. ....	193
Алимарданов Х.М. ....	87
Алишева Л.М. ....	51
Асалиева Е.Ю. ....	61, 163, 185
Арзуманов С.С. ....	97
Арсланов Р.М. ....	73
Артюшевский Н.А. ....	222
Атякшева Л.Ф. ....	119, 264
Ахмедов Э.И. ....	189, 206, 208
Ахмедова Н.Ф. ....	206
Ахмедова Р.Г. ....	212
Аюпов А.Б. ....	97

Аюшеев А.Б. ....	129
------------------	-----

<b>Б</b>	
Бабаева Ф.А. ....	212
Багирзаде Р.З. ....	201, 203
Баева Г.Н. ....	69
Бакакин В.В. ....	91
Барбашин Я.Е. ....	228
Басимова Р.А. ....	55, 109
Барakov Р.Ю. ....	242
Бекетов Б.Н. ....	266, 268
Белова М.В. ....	159, 175
Бикбаева В.Р. ....	51
Бикеева Л.Ф. ....	234
Блынский П.А. ....	125
Бодрый А.Б. ....	109, 143, 230
Боевская Е.А. ....	173
Бок Т.О. ....	246
Бокарев Д.А. ....	39, 69, 216
Брагина Г.О. ....	39
Брюханов И.А. ....	37, 93
Бубённов С.В. ....	51, 199
Будняк А.Д. ....	79
Букина З.М. ....	63
Буленова К.Ж. ....	125, 258
Бычкова Я.В. ....	256

<b>В</b>	
Валиева Г.Х. ....	208
Васильева С.Ю. ....	266, 268
Вахмистров В.Е. ....	113
Ведерников О.С. ....	218
Велиева Ф.М. ....	212
Величкина Л.М. ....	179
Волошина Ю.Г. ....	242
Волынкина А.Н. ....	81
Воробьева Е.А. ....	264
Восмериков А.В. ....	81, 85, 179, 180, 228
Восмерикова Л.Н. ....	81, 85

<b>Г</b>	
Гавилов Б.А. ....	157
Ганбарова Е.А. ....	210
Ганичева Я.Ю. ....	117

Гариева Г.Ф. ....	230
Гасымова Г.Ш. ....	208
Гахраманов Т.О. ....	189
Гашенко Г.А. ....	240
Герзелиев И.М. ....	35, 55, 73
Гизетдинова А.Ф. ....	244
Голиков С.Д. ....	101, 155, 171
Голубев К.Б. ....	67
Гончарук В.В. ....	129
Горшунова К.К. ....	137
Григорьева Н.Г. ....	45, 51, 57, 103, 199
Груданова А.И. ....	75
Гуломов Ш.Т. ....	240
Гуляева Л.А. ....	75
Гурьевских С.Ю. ....	145

## Д

Давлетшин А.Р. ....	182, 184
Данилова И.Г. ....	224
Данилова М.Н. ....	131
Дедов А.Г. ....	101, 155, 157, 171
Дементьев С.Н. . ....	91
Джабарова З.А. ....	252
Джалилова А.А. ....	87
Джусипбеков У.Ж. ..	272, 274, 276
Дмитриева А.А. ....	103
Добрякова И.В. ....	99, 119, 175, 236, 264
Доронин В.П. ....	71, 77, 147

## Е

Ермекова К.Е. ....	270, 276
Ермина З.Е. ....	173
Ефимов А.В. ....	187
Ечевский Г.В. ....	40, 53, 83, 97, 115, 141, 167

## Ж

Жидомиров Г.М. ....	37
Жилкина А.В. ....	258
Житова Е.С. ....	117

## З

Забралиев Р.Р. ....	191
Зайковский В.И. ....	81, 226
Захарова М.Н. . ....	264

## И

Ибрагимов Х.Д. ....	212
---------------------	-----

Иванов А.И. ....	125
Иванов А.О. ....	99, 264
Иванова Е.Н. ....	123
Иванова И.И. ....	28, 65, 89, 95, 99, 105 119, 159, 161, 169, 175, 188, 218, 220, 238 246, 248, 264
Иванова М.В. ....	264
Илолов А.М. ....	79
Ильин В.Г. ....	242
Ильясова Х.А. ....	252
Иманова А.А. ....	191
Ионин Д.А. ....	63
Исаева В.И. ....	107
Исаева Е.А. ....	101, 155, 157, 171
Исаева Е.С. ....	191
Искандерова А.А. ....	191
Исмагилов З.Р. ....	111, 129, 226

## К

Кайынбаева Р.А. ....	270, 274
Калашникова Г.О. ....	117, 133
Калинкин А.В. ....	97
Канашевич Д.А. . ....	179
Капустин В.М. ....	27, 73
Караваев А.А. ....	101, 171
Караханов Э.А. ....	154
Каснерик В.И. ....	99
Касьянов И.А. ....	95, 175, 236
Кац Э.М. ....	258
Керимли Ф.Ш. . ....	204
Керимов А.И. ....	197
Клейменов А.В. ....	218
Климов О.В. ....	224
Князева Е.Е. ....	99, 119, 246
Коденев Е.Г. ....	83
Кожобекова Н.Н. . ....	270, 274
Кожаметов С.К. ....	125, 258
Козлитин Е.А. ....	121
Колесникова Е.Е. ....	67, 155
Колесниченко Н.В. ....	63, 67, 155
Коложвари Б.А. ....	222
Колягин Ю.Г. ....	246
Кондрашев Д.О. ....	218
Коннов С.В. ....	99, 175
Конькова Т.В. ....	123
Коробицына Л.Л. ....	180
Косолапова А.П. ....	113
Котова Д.Л. . ....	266, 268
Котова О.Б. ....	250

Коц П.А. ....	105
Красильникова Л.А. ....	75
Кривецкий В.В. ....	177
Криворученко Д.С. ....	39, 216
Крылова М.Н. ....	242
Крысанова Т.А. ....	266, 268
Крюков О.В. ....	149
Куватова Р.З. ....	232
Кузнецов С.Е. ....	218
Кузьмина Т.Г. ....	258
Кульчаковская Е.В. ....	61, 163, 185
Курчатov И.М. ....	260, 262
Курчатова О.В. ....	262
Кусаинова М.Ж. ....	274, 276
Кустов А.Л. ....	216
Кустов Л.М. ....	107, 137
Кутепов Б.И. ....	45, 51, 57, 103, 109, 137, 199, 230, 232, 234

## Л

Лагунцов Н.И. ....	260, 262
Ламберов А.А. ....	254
Лапшина Ю.А. ....	55
Ларин А.В. ....	37, 93
Лебедева О.Е. ....	153
Левинбук М.И. ....	42
Левченко Д.А. ....	101, 171
Липин П.В. ....	71
Лисняк В.В. ....	153
Лихолобов В.А. ....	77
Лихачёва А.Ю. ....	91
Локтев А.С. ....	101, 155, 157, 171

## М

Магеррамов А.М. ....	204
Маерле А.А. ....	175, 236
Максимов А.Л. ....	154, 165
Мальцева А.А. ....	175
Мамедов С.Э. ....	189, 204, 210
Мамедов Э.С. ....	189
Мамедова А.З. ....	206
Мамедова А.М. ....	208
Мамедова М.Т. ....	191
Махмудов Ф.Т. ....	252
Махмудова Н.И. ....	204
Меджидов Э.А. ....	201
Меньшиков В.В. ....	173

Милютин В.В. ....	121
Мингазова Р. А. ....	238
Мирзалиева С.Э. ....	206
Мирзоев В.Г. ....	210
Михаленко И.И. ....	131
Мордкович В.З. ....	61, 163, 185
Московская И.Ф. ....	236
Мустафаева Р.М. ....	208
Мытарева А.И. ....	39, 69

## Н

Наджаф-Кулиев У.М. ....	197
Наранов Е.Р. ....	154
Насирова Ф.М. ....	191
Некрасова Н.А. ....	121
Нещименко Ю.П. ....	260
Никашина В.А. ....	46, 256, 258
Никитина М.А. ....	169
Нуриев А.Н. ....	252

## О

Обухова Т.К. ....	67
Окнина Н.В. ....	63
Олязаев А.Э. ....	171
Онищенко Е.Д. ....	248
Онучин М.И. ....	165

## П

Павлов А.А. ....	153
Павлов В.С. ....	168
Павлов М.Л. ....	55, 109
Павлова И.Н. ....	109, 230, 232
Панова Е.Н. ....	125
Пантелев М.А. ....	177
Пармон В.Н. ....	43, 129, 226
Парфенов М.В. ....	59
Пархомчук Е.В. ....	43
Першин Н.А. ....	161
Пириев Н.Н. ....	212
Пирютко Л.В. ....	59, 224
Пономарев А.Б. ....	113
Пономарева О.А. ....	65, 159, 161, 175
Попов А.Г. ....	168, 187, 218
Потапенко О.В. ....	71, 77
Приходько Р.В. ....	129
Пылинина А.И. ....	131

**Р**

Рагимли М.А. ....	252
Расулов Ч.К. ....	201,203
Рахимов М.Н.....	103
Романовский Б.В. ....	236
Родионова Л.И.....	175, 236, 238, 248
Рыбаков А.А. ....	37, 93
Рябова Н.В. ....	85

**С**

Саидов У.Х. ....	240
Салаева З.Ч. ....	195
Сарыджанов А.А.....	193, 195
Сашкина К.А.....	43
Седельникова О.В. ....	180
Сереткин Ю.В.....	91
Серкова А.Н.....	97
Серова И.Б.....	256, 258
Сизова И.А.....	165
Синева Л.В. ....	61, 163, 185
Синельников А.А. ....	155
Ситникова Е.Ю. ....	254
Скорникова С.А.....	244
Слащева Е.А. ....	266
Смирнов А.В.....	175, 177, 236
Смирнова М.Ю. ....	97
Соболев П.Д. ....	248
Соколова Н.П. ....	123
Соломаха В.Н. ....	242
Сорокина Т.П.....	71, 77
Стариков Р.В. ....	191
Стахеев А.Ю. ....	39, 69, 216
Степанов А.Г.....	23
Сулейманова Э.Т. ....	87
Султанбаева Г.Ш. ....	270, 272
Сүшкевич В.Л. ....	105, 161, 169, 175, 188

**Т**

Тагиев Д.Б. ....	191
Талипова Р.Р. ....	234
Тальшинский Р.М. ....	79
Таран О.П. ....	129
Телегина Н.С. ....	39, 216
Теляшев Э.Г. ....	182, 184
Терентьев А.И. . ....	228
Токтарев А.В.....	40, 97, 115
Торгенсен Й.Р. ....	216
Торопченнова Е.С. ....	258

Травкина О.С. ....	109, 137, 230, 232
Третьяков В.Ф. ....	79
Третьяков К.В. ....	79
Тырышкина А.А.....	254
Тябликов И.А. ....	238, 248

**У**

У Вэй. ....	224
Уваркина Д.Д. ....	224
Уваров В.И. ....	262
Уржунцев Г.А.....	115

**Ф**

Фам Тхи Гам ....	268
Федин В.П. ....	30
Федосов Д.А. ....	218, 222, 264
Феклистов Д.Ю. ....	260
Филиппова Н.А.....	57
Французова Н.А.....	79
Фурда Л.В. . ....	153

**Х**

Хаджиев С.Н. ....	35
Хамзин Ю.А. ....	182, 184
Харрасов Р.У. . ....	234
Харитонов А.С.....	59
Хафизова Л.Ш.....	254
Хиврич Е.Н. ....	67, 155
Хромова С.А. ....	266

**Ц**

Целютина М.И.....	244
Ци Вэйсинь . ....	40

**Ч**

Чалышкан М.М. ....	203
Часова О.А. ....	157
Чернявский В.С.....	59
Чернякова Р.М. ....	272, 274, 276

**Ш**

Шабанова З.А. ....	193, 197
Шавалеев Д.А. ....	109
Шавалеева Н.Н. ....	55
Шайхуллина Г.Н.....	57
Шаркина В.И.....	173
Шарафутдинов М.Р. ....	226

Шахмурадов С.Т. ....	201
Шванская Л.В. ....	135
Шириязданов Р.Р.....	182, 184
Шостаковский М.В.....	113
Шуктомова И.И.....	250
Шушков Д.А. ....	250

**Щ**

Щанкина В.Г. ....	173
-------------------	-----

**Э**

Эминова С.Ф. ....	189
-------------------	-----

**Ю**

Юнусов М.П. ....	240
Юркин Н.А. ....	228

**Я**

Якимов А.В. . ....	65
Яковлев И.Л.....	125
Якубович О.В. ....	135
Яничева Н.Ю.....	133
Яремов П.С. ....	242
Яшник С.А. ....	111, 129, 226