МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Артамонова Валерия Андреевна Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL

1.4.4. – Физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории адсорбции и катализа кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель	_	Иванова Ирина Игоревна доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты	_	Кустов Леонид Модестович доктор химических наук, профессор Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, лаборатория разработки и исследования поли- функциональных катализаторов, заведующий лабораторией
	_	Григорьева Нелли Геннадьевна доктор химических наук, доцент Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государ- ственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, лаборатория приготов- ления катализаторов, ведущий научный сотрудник
	_	Потапенко Олег Валерьевич кандидат химических наук, Центр новых химических технологий ФГБУН «Фе- деральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) (Центр новых химических технологий ИК СО РАН), заведующий отделом каталитических процессов

Защита диссертации состоится 1 декабря 2023 года в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (адрес: г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2691.

Автореферат разослан октябр

октября 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.3 кандидат химических наук, доцент

flight

Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Среднепористые высококремнистые цеолиты являются эффективными катализаторами целого ряда процессов, включающих гидроизомеризацию, гидрокрекинг, алкилирование, диспропорционирование углеводородов, конверсию низших спиртов в углеводороды и др. В настоящее время такие цеолиты получают в основном за рубежом, а качество отечественных цеолитов значительно уступает зарубежным.

Среди известных среднепористых высококремнистых цеолитов наибольшее распространение получил цеолит структурного типа MFI, который широко используют в промышленности. Его применяют в качестве катализатора в процессах крекинга, изомеризации, олигомеризации, ароматизации, алкилирования, диспропорционирования углеводородов и других. В Российской Федерации отсутствует сырьевая база для производства структурообразующего темплата (гидроксида тетрапропиламмония), необходимого для синтеза этого цеолита. В связи с чем крайне актуальной задачей становится разработка методов получения альтернативных цеолитных материалов, которые бы не уступали по своим каталитическим свойствам цеолиту MFI, но могли бы производиться в РФ на отечественном сырье.

Цеолит со структурой MEL (далее цеолит MEL), относится, как и цеолит MFI, к структурному семейству пентасилов. Близкие молекулярно-ситовые свойства цеолитов MEL и MFI связаны с идентичными размерами пор диаметром около 5,5 Å, однако их структуры различаются пространственной организацией каналов: прямые у цеолита MEL, прямые и синусоидальные у цеолита MFI, а также объёмами пересечения каналов (соотношение объемов MFI/MEL = 3:5). Известно, что в некоторых процессах данные различия обуславливают превосходство цеолита MEL над MFI в качестве катализатора, например, в процессах пиролиза тяжёлых остатков нефти, конверсии метанола в лёгкие олефины и бензин, дегидратации глицерина до акроле-ина. Таким образом, цеолит MEL может стать альтернативой цеолиту MFI в каталитических превращениях или составить основу для катализаторов новых процессов.

Для получения цеолита MEL в качестве темплата используют гидроксид или галогениды тетрабутиламмония, которые могут быть произведены в Российской Федерации, что делает цеолит MEL более коммерчески доступным по сравнению с цеолитом MFI. Однако гидротермальная кристаллизация с использованием соединений тетрабутиламмония часто сопровождается образованием примеси цеолита MFI или образованием сокристаллизата MFI/MEL. Поэтому каталитические свойства фазовочистых цеолитов MEL мало изучены. Кроме того, имеющиеся в литературе данные, посвященные гидротермальной кристаллизации цеолитов со структурой MEL, не позволяют определить оптимальные условия синтеза цеолитов MEL с малым размером кристаллов, необходимых для получения высокоэффективных катализаторов.

Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на разработку новых методов получения цеолитов структурного типа MEL с физико-химическими параметрами, необходимыми для создания высокоэффективных, селективных и стабильных гетерогенных катализаторов практически значимых нефтехимических процессов.

Цели и задачи работы:

Целью данной работы является разработка новых методов синтеза фазовочистых цеолитов MEL с малым размером кристаллов, обеспечивающих направленное регулирование их физико-химических и каталитических свойств в процессах олигомеризации бутиленов и гидроконверсии нефтяных фракций.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Разработать гидротермальный способ синтеза мелкодисперсного фазовочистого цеолита MEL; определить основные параметры синтеза, позволяющие направленно регулировать его текстурные и морфологические свойства.

2. Разработать парофазный способ синтеза мелкодисперсного фазовочистого цеолита MEL; определить основные параметры синтеза, позволяющие направленно регулировать его текстурные и морфологические свойства.

3. Определить физико-химические свойства цеолитов MEL, полученных разными способами.

4. Испытать синтезированные цеолиты MEL в процессе олигомеризации бутанбутиленовой фракции; установить основные физико-химические характеристики,

определяющие их каталитическую активность; разработать эффективный катализатор этого процесса на основе цеолита MEL.

5. Испытать модифицированные платиной цеолиты MEL в процессе гидроконверсии *н*-гексадекана; сравнить каталитические свойства полученных катализаторов с Pt-содержащими катализаторами на основе цеолита MFI.

Объектами исследования являются цеолиты структурного типа MEL.

Предметом исследования является зависимость физико-химических и каталитических свойств цеолитов структурного типа MEL от способа получения и параметров кристаллизации.

Методология и методы исследования

Для разработки новых способов получения цеолитов со структурой MEL применяли два подхода: гидротермальную и парофазную кристаллизацию. Для определения оптимальных условий кристаллизации для получения цеолитов с необходимыми физико-химическими свойствами варьировали различные параметры синтеза: мольные соотношения компонентов реакционной смеси, количество стадий, длительность кристаллизации и температуру.

Физико-химические свойства полученных цеолитов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота, а также методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов (пиридина и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина). Каталитические свойства цеолитов со структурой MEL исследовали в процессах олигомеризации бутан-бутиленовой фракции и гидроконверсии н-гексадекана в каталитических установках проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

Научная новизна

Разработаны новые способы получения фазовочистых цеолитов MEL с микронными и субмикронными размерами кристаллов, основанные на двухстадийной гидротермальной кристаллизации (ГТК) и на парофазной кристаллизации (ПФК) в отсутствие свободной воды. Установлено, что метод двухстадийной гидротермальной кристаллизации позволяет получить фазовочистый иерархический цеолит MEL в виде агрегатов размера 1,5-2 мкм, а также в виде изолированных кристаллов размерами 200-300 нм. Показано, что основным параметром состава реакционной

смеси, влияющим на размер и морфологию кристаллов цеолитов в гидротермальной кристаллизации, является мольное соотношение OH⁻/SiO₂, увеличение которого приводит к уменьшению размера кристаллов. Установлено, что парофазная кристаллизация позволяет получать фазовочистый цеолит MEL как в одну, так и в две стадии. Основным параметром, определяющим размер кристаллов в парофазном синтезе, является остаточная влажность прекурсора. Разработанный способ позволяет получать MEL в одну стадию с размером 0,1-3 мкм.

Впервые проведено исследование влияния способа и условий кристаллизации на кислотные свойства цеолита MEL. Показано, что способ кристаллизации и условия синтеза позволяют регулировать распределение кислотных центров по кристаллу.

Предложены новые катализаторы на основе фазовочистых мелкодисперсных цеолитов MEL, обладающие высокой активностью в процессе олигомеризации бутиленов, а также Pt-содержащие катализаторы на основе цеолита MEL для процесса гидроконверсии *н*-гексадекана. Показано, что по активности катализаторы на основе цеолита MEL не уступают цеолиту MFI, при этом в процессе олигомеризации MEL значительно превосходит MFI по стабильности работы во времени.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные экспериментальные данные могут быть использованы для создания научных основ приготовления фазовочистых цеолитов MEL с микронным и субмикронным размером кристаллов и создания на их основе высокоэффективных катализаторов для различных нефтехимических процессов.

Практическая значимость работы определяется тем, что в работе предложен принципиально новый подход к кристаллизации цеолита MEL, который может быть внедрен на каталитических производствах. Предложенный способ парофазной кристаллизации позволяет получать фазовочистые цеолиты MEL высокого качества и обладает рядом существенных технологических преимуществ по сравнению с традиционной гидротермальной технологией: эффективное использование реагентов, минимальный расход дорогостоящего темплата, сокращенное время кристаллизации, а также отсутствие жидких отходов кристаллизации и, как следствие, снижение энергозатрат.

Положения, выносимые на защиту

1. Фазовочистый цеолит MEL может быть получен гидротермальным способом из реакционной смеси состава $0,06Na_2O: 1SiO_2: 0,014Al_2O_3: (0,06-0,2)TBAOH: 15H_2O$ путем кристаллизации в две стадии: низкотемпературной (90 °C) и высокотемпературной (150-170 °C).

2. Фазовочистый цеолит MEL может быть получен методом парофазной кристаллизации в одну стадию при 150 °C из реакционной смеси состава: (0,03-0,08)Na₂O : $1SiO_2 : 0,014Al_2O_3 : (0,03-0,06)TBAOH : 2,8H_2O$ при остаточной влажности прекурсора 15-42 %.

3. Парофазный способ синтеза цеолита MEL имеет следующие преимущества перед гидротермальным: позволяет увеличить выход цеолита на 20 %, повысить производительность кристаллизатора в 3 раза, снизить расход дорогостоящего темплата в 3 раза, снизить время кристаллизации с 48 до 24 ч.

4. Для получения высокоэффективных моно- и бифункциональных катализаторов на основе цеолита MEL для процессов олигомеризации бутан-бутиленовой фракции и гидроконверсии *н*-гексадекана необходимы фазовочистые цеолиты с размером кристаллов до 300 нм и низкой концентрацией кислотных центров на внешней поверхности (до 5,5 мкмоль/г).

5. Цеолит MEL не уступает цеолиту MFI по кислотным и каталитическим свойствам в процессах олигомеризации бутиленов и гидроконверсии *н*-гексадекана.

Степень достоверности

Достоверность результатов работы обусловлена тщательной подготовкой экспериментов и отработкой методик их проведения, применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Результаты работы выносились на открытое обсуждение в научном сообществе и опубликованы в рецензируемых российских и международных периодических изданиях.

Публикации и сведения об апробации работы:

Основное содержание работы в полной мере изложено в 5 печатных изданиях (общим объёмом 14 печатных листов), из них в 4 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных

для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.4 – «физическая химия» (химические науки) и 1 патенте РФ. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях в рамках устных и стендовых сессий: ХХХ Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (2023 г., Москва), ІХ Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (2021 г., Грозный), ХХХVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (2019 г., пос. Поведники).

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке целей и задач представленной работы, планировании экспериментов, проведении синтеза цеолитов, исследовании их физико-химических и каталитических свойств. Автором проведён поиск и анализ научной литературы, систематизированы результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является определяющим и составляет от 50 до 70 %.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков, 30 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 123 работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, на основании чего сформулирована цель исследования, а также задачи, необходимые для достижения поставленной цели. Обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В главе 1 представлен обзор научной литературы, состоящий из трёх основных разделов. В первом разделе описана структура цеолита типа MEL, изложены проблемы получения фазовочистого цеолита MEL. Во втором разделе рассмотрены основные методы получения цеолита MEL и их принципиальные отличия. В третьем разделе обсуждены каталитические свойства цеолита MEL.

В главе 2 описаны методики гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолитов MEL и их пост-синтетической обработки, методики физико-химического и каталитического исследования полученных катализаторов.

Обсуждение результатов представлено в главе 3.

1. Синтез и физико-химические свойства цеолитов MEL

1.1. Гидротермальная кристаллизация

Из литературы известно, что одностадийная гидротермальная кристаллизация цеолита MEL в присутствии темплата ТВАОН (гидроксид тетрабутиламмония) сопровождается образованием примесной фазы цеолита MFI. В ходе исследования был разработан новый подход, основанный на двухстадийной кристаллизации и позволяющий получить фазовочистый цеолит MEL. Кроме того, исследовано влияние различных параметров синтеза на получение цеолитов MEL с различной текстурой, морфологией и размером кристаллов. Гидротермальную кристаллизацию (ГТК) проводили из реакционных смесей состава 0,06Na₂O : 0,014Al₂O₃ : 1SiO₂ : (0,06-0,4)ТВАОН : 15H₂O, где ТВАОН. При наличии низкотемпературной стадии автоклав предварительно выдерживали при температуре 90 °C в течение 24 ч, высокотемпературную стадию осуществляли при 150-170 °C. Характеристики образцов, полученных методом ГТК, приведены в таблице 1.

Обра-	Темпера-		đ	Размер кристал- лов, мкм	Характеристики пористой структуры				G' (A 1
зец	тура/время, °С/ч	IBAOH/SIO ₂	Фаза		S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г	51/AI
ГТК-1	170/48	0,06	MEL>>MFI	3-5	250	118	0,12	0,21	36
ГТК-2	170/48	0,2	MEL+MFI	0,5-1,5	301	90	0,14	0,20	38
ГТК-3	170/48	0,4	MEL+MFI	1-3	212	75	0,10	0,17	30
ГТК-4	90/24 170/48	0,06	MEL>>MFI	1,5-2	290	70	0,13	0,21	46
ГТК-5	90/24 170/48	0,2	MEL	0,2-0,3	298	83	0,14	0,23	42
ГТК-6	90/24 170/48	0,4	MEL+MFI	0,5-1,5	290	70	0,14	0,19	46
ГТК-7	90/24 170/24	0,06	MEL	1,5-2	302	70	0,14	0,20	40
ГТК-11	90/24 170/48	0,2	MEL	~1,0	303	81	0,14	0,21	42
ГТК-12	90/24 170/48	0,4	MEL	0,5-1,5	287	78	0,13	0,20	40

Таблица 1 – Характеристики образцов, полученных методом гидротермальной кристаллизации

дию при 170 °C в течение 48 ч (ГТК-(1-3)) и в 2 стадии при 90 °C в течение 24 ч и в течение 48 ч (ГТК-(4-6)) при различном содержании темплата 170 °C $(TBAOH/SiO_2 = 0,06-$ 0,4) в реакционной смеси (РС). В случае кристаллизации В одну стадию наблюдаются дополнительные рефлексы с индексами hkl (051), (151) и (133), указывающие на присутствие фазы цеолита



На рис. 1 приведено сравнение дифрактограмм образцов, полученных в 1 ста-

Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов в области $2\theta = 22-25^{\circ}$, полученных в 1 стадию: ГТК-1 (TBAOH/SiO₂ = 0,06), ГТК-2 $(TBAOH/SiO_2 = 0,2), \Gamma TK-3 (TBAOH/SiO_2 = 0,4)$ и в 2 стадии: ΓTK-4 (TBAOH/SiO₂ = 0,06), ΓTK-5 (TBAOH/SiO₂ = 0,2), ΓTK-6 $(TBAOH/SiO_2 = 0,4)$

MFI. Напротив, в случае двухстадийного синтеза дифрактограммы образцов соотфазовочистому ветствуют цеолиту MEL В случае мольного отношения $TBAOH/SiO_2 = 0,06-0,2.$

Микрофотографии СЭМ указывают на то, что введение низкотемпературной стадии способствует уменьшению размеров кристаллов во всех случаях (рис. 2). Это обусловлено тем, что на низкотемпературной стадии формируется большое количество зародышей, которые в ходе высокотемпературной стадии выступают в роли затравки.



Рисунок 2 – Микрофотографии СЭМ образцов: ГТК-1 и ГТК-4 (ТВАОН/SiO₂ = 0,06), ГТК-2 и ГТК-5 (TBAOH/SiO₂ = 0,2), ГТК-3 и ГТК-6 (TBAOH/SiO₂ = 0,4)

Исследования по влиянию длительности высокотемпературной стадии показали, что эта стадия может быть сокращена с 48 до 24 ч, при этом изменение времени синтеза не сказывается на характеристиках пористой структуры и размере кристаллов (таблица 1, образцы ГТК-4 и ГТК-7).

При увеличении количества темплата в составе реакционной смеси растёт и количество гидроксид-ионов. Поэтому для более корректного определения влияния содержания структурообразователя на фазовый состав и размер кристаллов были синтезированы образцы с частичной заменой ТВАОН на ТВАВг при фиксированном мольном отношении OH⁻/SiO₂. Таким образом, была получена серия с отношением OH⁻/SiO₂ = 0,15: ГТК-4, ГТК-11 и ГТК-12 (TBA⁺/SiO₂ = 0,06; 0,2; 0,4, соответственно), а также образец ГТК-5 (TBA⁺/SiO₂ = 0,2, OH⁻/SiO₂ = 0,29). Сравнение текстурных свойств полученных цеолитов (таблица 1) показывает, что пористые харак-

теристики образцов с различным содержанием ТВА⁺ в реакционной смеси практически не различаются. На снимках СЭМ видно (рис. 3), что при увеличеколичества TBA^+ кринии сталлы приобретают более выформу И немного тянутую уменьшается их размер, однако это не так явно выражено, как увеличении при ТВАОН в серии ГТК-4, 5, 6 (рис. 2). Сравнение размера кристаллов образцов ГТК-11 и



количества Рисунок 3 – Микрофотографии СЭМ образцов цеолитов MEL:

 Γ TK-4 (TBA⁺/SiO₂ = 0,06, OH⁻/SiO₂ = 0,15); Γ TK-11 (TBA⁺/SiO₂ = 0,2, OH⁻/SiO₂ = 0,15); Γ TK-12 (TBA⁺/SiO₂ = 0,4, OH⁻/SiO₂ = 0,15); Γ TK-5 (TBA⁺/SiO₂ = 0,2, OH⁻/SiO₂ = 0,29)

ГТК-5 (рис. 3), полученных в реакционной смеси с одинаковым соотношением TBA⁺/SiO₂, но различным отношением OH⁻/SiO₂ (0,15 и 0,29, соответственно), показывает, что размеры их кристаллов различаются почти в 3 раза (1 и 0,3 мкм), что, очевидно, обусловлено различием количества гидроксид-ионов в реакционной смеси.

1.2. Парофазная кристаллизация

Метод парофазной кристаллизации (ПФК) имеет значительные технологические преимущества перед методом ГТК. Однако особенности данного метода для цеолита структурного типа MEL и свойства получаемых данным способом материалов практически не изучены. Исходя из анализа образцов, полученных методом ГТК, в качестве отправной точки для проведения парофазного синтеза был выбран режим кристаллизации при 150 °C. Парофазную кристаллизацию осуществляли из (0,01-0,06)Na₂O : 0,014Al₂O₃ : 1SiO₂ : (0,03реакционных смесей состава 0,06)ТВАОН : 2,8H₂O при температуре 150 °C в течение 24-48 ч. В качестве варьируемых параметров, как и в методе ГТК, были выбраны: относительное количество темплата, длительность кристаллизации, наличие второй стадии. Кроме того, ввиду особенностей парофазной кристаллизации было исследовано влияние влажности прекурсора, относительное количество Na₂O в реакционной смеси и источник кремния на особенности кристаллизации цеолита MEL. За базовый состав были взяты мольные отношения: 0,06Na₂O : 0,014Al₂O₃ : 0,06TBAOH : 2,8H₂O. Характеристики образцов, полученных методом ПФК, приведены в таблице 2.

				Размер кри-	Характ			
Образец	Влаж-	NacO/SiOc	TBAOH/SiOa	сталлов,	сто	Si/A1		
ооразец	ность, %	11020/0102	10/10/1/5102		S _{микро} ,	V _{микро} ,	V _{общий} ,	51/7 11
				WIKW	M^2/Γ	см ³ /г	см ³ /г	
ПФК-1	42	0,06	0,06	3-5	213	0,10	0,16	44
ПФК-2	42	0,06	0,045	3-5	128	0,06	0,10	44
ПФК-3	42	0,06	0,03	3-5	68	0,03	0,05	44
ПФК-4	42	0,06	0,06	2-3	264	0,12	0,20	33
ПФК-5	15	0,06	0,06	< 1	252	0,12	0,22	39
ПФК-6	20	0,06	0,06	< 0,6	230	0,11	0,21	35
ПФК-7	25	0,06	0,06	<1,5	175	0,08	0,16	35
ПФК-8	20	0,01	0,06	1-2	163	0,08	0,16	41
ПФК-9	20	0,03	0,06	1-2	238	0,11	0,28	32
ПФК-10	20	0,08	0,06	<0,6	243	0,11	0,30	21
ПФК-11*	20	0,06	0,06	0,1-0,3	285	0,13	0,25	35
ПФК-12*	25	0,06	0,06	< 0,6	241	0.11	0,32	32
ПФК-13*	25	0,06	0,06	< 0,1	249	0.12	0,32	34

Таблица 2 – Физико-химические свойства цеолитов MEL, полученных парофазной кристаллизацией

^{*} Образцы получены с использованием в качестве источника кремния силикагеля Салаватского катализаторного завода

Результаты исследования кристаллизации цеолита MEL методом ПФК показали, что в отличие от ГТК, метод ПФК позволяет получить фазовочистый цеолит MEL в одну стадию. Увеличение содержания темплата в реакционной смеси с TBAOH/SiO₂ = 0,03 до TBAOH/SiO₂ = 0,06 приводит к увеличению кристалличности образцов, о чём свидетельствует увеличение объёма микропор (таблица 2, образцы ПФК-(1-3)). При этом количество темплата не оказывает существенного влияния на размер кристаллов.

Сокращение времени кристаллизации с 48 до 24 ч позволило получить цеолит MEL (ПФК-4) с большим объёмом микропор. Кроме того, уменьшение времени кристаллизации снижает агрегацию кристаллов: размер агрегатов уменьшился почти в два раза: с 3-5 мкм до 2-3 мкм (таблица 2).

Исследование влияния остаточной влажности (15, 20, 25 и 42 %) прекурсора (образцы ПФК-5, ПФК-6, ПФК-7 и ПФК-4, соответственно) на процесс кристаллизации показало, что с увеличением влажности от 15 до 25% кристалличность цеоли-

тов уменьшается, о чём свидетельствует уменьшение объёма микропор (таблица 2). В то же время при переходе от 25% остаточной влажности к 42% (влажный прекурсор) площадь и объём пор увеличиваются скачкообразно. Скорее всего, этот факт связан с частичной сменой механизма кристаллизации от парофазной к гидротермальной при высокой влажности об-



Рисунок 4 – Микрофотографии СЭМ образцов с различной остаточной влажностью прекурсора: ПФК-5 (15 %), ПФК-6 (20 %), ПФК-7 (25 %), ПФК-4 (42 %)

разца. О влиянии остаточной влажности прекурсора на размер и морфологию кристаллов можно судить по микрофотографиям СЭМ образцов (рис. 4). Уменьшение содержания воды в прекурсорах препятствует агрегации кристаллов, как следствие, размеры кристаллов уменьшаются. При этом есть оптимальное значение по остаточной влажности, соответствующее 15-20 %, при котором достигается наименьший размер кристаллов. Исследование влияния содержания щёлочи в реакционной смеси на процесс кристаллизации (образцы ПФК-8, ПФК-9, ПФК-6 и ПФК-10) показало, что соотношение Na₂O/SiO₂ = 0,03-0,06 является оптимальным для получения фазовочистого цеолита MEL. Варьирование мольного соотношения Na₂O/SiO₂ в реакционной смеси в интервале от 0,03 до 0,06 позволяет изменять размеры кристаллов от 1-2 мкм до 600 нм.

Влияние источника кремния исследовали на примере образцов ПФК-6 и ПФК-11, синтезированных на основе импортного шарикового силикагеля Q-40 и силикагеля производства Салаватского катализаторного завода, соответственно. В обоих случаях кристаллизовался фазовочистый цеолит MEL, однако более высокая реакционная способность салаватского силикагеля способствовала уменьшению размера кристаллов, что видно из сопоставления изображений СЭМ (рис. 5). При смене источника кремния кристаллы уменьшились в размерах в два раза: с 600 до 100-300 нм.

В случае гидротермального синтеза было Рисунок 5 – показано, что введение низкотемпературной стадии позволяет заметно уменьшить размер кристаллов получаемого цеолита. Для того, чтобы и ПФК-6 (Q40)



Рисунок 5 – Микрофотографии СЭМ цеолитов MEL, полученных из разных источников кремния ПФК-11 (салаватский силикагель) и ПФК-6 (Q40)

проверить, оказывает ли влияние введение низкотемпературной стадии на процесс парофазной кристаллизации, были получены образцы ПФК-12 (1 стадия) и ПФК-13 (2 стадии). Результаты показали, что кристаллизация в две стадии также приводит к образованию фазовочистого цеолита MEL, при этом заметно возрастает общий объём пор. Данный факт можно связать с капиллярной конденсацией между кристаллами очень малого размера, что согласуется с резким подъёмом изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рис. 6).

Анализ полученных данных по влиянию способа и параметров синтеза на получение цеолита структурного типа MEL показывает, что фазовочистый цеолит MEL может быть получен как гидротермальным, так и парофазным способом. Для гидротермальной кристаллизации фазовочистого цеолита MEL необходимо прове-



дение синтеза в 2 стадии, при этом основные параметры синтеза должны удовлетворять следующим условиям: мольные соотношения реагентов $0,06Na_2O$: $1SiO_2$: 0,014 Al_2O_3 : (0,06-0,2)TBAOH: $15H_2O$, 1 стадия 24 ч при 90 °C, 2 стадия 24-48 ч при 150-170 °C. Для получения кристаллов малого размера (200-300 нм) необходимо использовать соотношение TBAOH/SiO₂ = 0,2, для получения аг-

Рисунок 6 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов, полученных в одну (ПФК-12) и в две (ПФК-13) стадии

регатов иерархической структурой размером 1,5-2 мкм требуется соотношение ТВАОН/SiO₂ = 0,06.

Проведение кристаллизации в условиях парофазного синтеза позволяет расширить область получения фазовочистого цеолита MEL. В данном случае фазовочистый цеолит MEL можно получить в одну стадию при температуре 150 °C в течение 24 ч. При этом параметры синтеза должны удовлетворять следующим условиям: состав пропиточного раствора (0,03-0,06)Na₂O : 1SiO₂ : 0,014Al₂O₃ : (0,03-0,06)TBAOH : 2,8H₂O, остаточная влажность прекурсора 15-42 %. Изменения размеров кристаллов можно достигнуть путем варьирования количества NaOH, влажности прекурсора и введения низкотемпературной стадии.

Результаты показывают, что парофазная кристаллизация обладает целым рядом существенных технологических и экономических преимуществ по сравнению с гидротермальной кристаллизацией: позволяет увеличить выход цеолита на 20 %, увеличить производительность кристаллизатора в 3 раза, снизить расход дорогостоящего темплата в 3 раза, а также снизить время кристаллизации с 48 с до 24 ч.

2. Влияние способа и параметров синтеза на кислотные свойства цеолита MEL

Для исследования влияния способа синтеза цеолита MEL, а также размеров и морфологии его кристаллов на кислотные и каталитические свойства были выбраны

образцы ГТК-5 и ГТК-7, полученные гидротермальным способом (размеры кристаллов 0,2-0,3 и 1,5-2 мкм), и образец ПФК-11, полученный парофазным способом имеющий размеры кристаллов 0,1-0,3 мкм. Основные характеристики выбранных образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики цеолитов, выбранных для исследования кислотных и каталитических свойств

Varauuparan	Размер кристаллов,	Характеристики пористой структуры			
катализатор	МКМ	$V_{\text{микро}}, c M^3/\Gamma$	$V_{Me30}, cM^3/\Gamma$		
ГТК-5	0,2-0,3	0,14	0,09		
ГТК-7	1,5-2	0,14	0,06		
ПФК-11	0,1-0,3	0,13	0,12		

Кислотные свойства полученных образцов цеолитов MEL исследовали методом ИК-спектроскопии молекул-зондов. Концентрацию льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) рассчитывали по полосе поглощения 1455 см⁻¹, а концентрацию брёнстедовских (БКЦ) – по полосе 1545 см⁻¹ (рис. 7). Анализ брёнстедовских кислотных центров на внешней поверхности кристалла проводили по полосе поглощения адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (1615 см⁻¹). Рассчитанные концентрации кислотных центров приведены в таблице 4. ИК-спектры цеолитов представлены на рис. 7.



Рисунок 7 – ИК-спектры адсорбированного пиридина (слева) и 2,6-ди-трет-бутилпиридина (справа)

Как следует из данных таблицы 4, концентрация брёнстедовских кислотных центров (БКЦ) в образцах ГТК-5 и ГТК-7 одинаковы. Вместе с тем, концентрация БКЦ на внешней поверхности ГТК-7 почти в два раза больше (рис. 11 и таблица 4). Различие, возможно, обусловлено более высокой концентрацией алюминия в приповерхностном слое образца ГТК-7. Из литературы известно, что при синтезе цеолита

MFI распределение алюминия по кристаллу зависит от его размера. В крупных кристаллах может происходить обогащение поверхности кристалла алюминием. Можно предположить, что для близкого по структуре цеолита MEL может наблюдаться аналогичный эффект.

Ofmanau	Концентрация, мкмоль/г				
Образец	БКЦ	ЛКЦ БКЦ на внешней поверхности		51/AI	
ГТК-7	206	53	7,2	40	
ГТК-5	206	38	3,8	42	
ПФК-11	203	113	5,2	35	

Таблица 4 – Кислотные характеристики образцов, полученных разными методами

Переход к парофазной кристаллизации значительно влияет на кислотные свойства цеолита MEL. Общая концентрация БКЦ для всех трёх цеолитов MEL одинаковая (таблица 4), в то время как концентрация льюисовских кислотных центров в несколько раз больше на образце ПФК-11. Это может быть связано с наличием внеструктурного алюминия. Определить состояние алюминия можно по структуре полос 1623 и 1455 см⁻¹ адсорбированного пиридина. Как видно из спектров (рис. 7), обе полосы характеризуются выраженным наличием плеч 1612 и 1447 см⁻¹, что говорит о наличии шестикоординированного внерешёточного алюминия. Меньшая встраиваемость алюминия в структуру, видимо, связана с парофазным механизмом кристаллизации. В случае гидротермального синтеза не встроившийся алюминий остаётся в растворе, в то время как в парофазном синтезе ввиду отсутствия свободной воды алюминий остаётся в растущих кристаллах цеолита.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что способ и параметры кристаллизации позволяют направленно регулировать тип кислотных центров, их количество и распределение по кристаллу цеолита.

3. Каталитические свойства цеолитов МЕL

Каталитические свойства цеолитов ГТК-5, ГТК-7 и ПФК-11 были испытаны в процессах олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (ББФ) и гидроконверсии *н*-гексадекана. В ходе испытаний изучали влияние размера кристаллов и способа синтеза на основные параметры процессов: активность, селективность и устойчивость к дезактивации. Кроме того, проводили сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI марки CBV-8014 фирмы Zeolyst.

3.1. Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции

Олигомеризация лёгких алкенов является важным промышленным процессом, направленным на получение фракции C₅-C₁₃₊. Исследование катализаторов в процессе олигомеризации ББФ осуществляли в двух режимах. Для сравнения активности и селективности катализаторов были проведены эксперименты в одинаковых условиях: температура 300 °C, давление 1,5 МПа и массовая скорость подачи ББФ 33,2 ч⁻¹. Данные по конверсии ББФ представлены на рис. 8. Было обнаружено, что все цеолиты дезактивируются в ходе эксперимента. Поэтому для сравнения стабильности работы катализаторов во времени были проведены каталитические испытания в режиме ускоренной дезактивации при массовой скорости подачи ББФ 16,6 ч⁻¹. Эксперимент по ускоренной дезактивации состоял из следующих этапов: 1) определение начальной каталитической активности катализатора при температуре 380 °C; 2) ускоренная дезактивация образца в жёстких условиях (550 °C), чтобы смоделировать коксообразование в течение длительного эксперимента; 3) возврат к начальным условиям для определения падения активности катализатора. Результаты каталитических испытаний приведены в таблице 5 и на рис. 8.





Рисунок 8 – Зависимость конверсии ББФ от времени реакции на цеолитах MEL с кристаллами разного размера: ГТК-7 (1,5-2 мкм) и ГТК-5 (0,2-0,3 мкм) (а); цеолитах MEL, полученных разными способами: ГТК-5 и ПФК-11 (б) и цеолите MEL (ПФК-11) в сравнении с коммерчески доступным цеолитом MFI (в)

Таблица 5 – Каталитические характеристики катализаторов в режиме ускоренной дезактивации в процессе олигомеризации ББФ

Катализатор	Начальная конверсия, %	Падение конверсии, %	Кокс, мас. %	БКЦ _{внешн} , мкмоль/г
ГТК-5	99	4	12	3,8
ГТК-7	98	19	18	7,2
ПФК-11	98	6	17	5,2
MFI	99	16	21	7,1

Влияние размера кристаллов. Сравнение активности катализаторов с разным размером кристаллов (рис. 8а) показало, что при одинаковой общей концентрации БКЦ (таблица 4) катализатор ГТК-5 с меньшим размером кристаллов, показывает более высокую активность по сравнению с ГТК-7. Начальная конверсия бутилена на ГТК-5 достигла 84%, в то время как на ГТК-7 она составила всего 57%. Наблюдаемое отличие может быть обусловлено диффузионными ограничениями в больших поликристаллах ГТК-7. В ходе эксперимента на ускоренную дезактивацию было обнаружено, что падение конверсии на ГТК-7 составило 19 %, в то время как на ГТК-5 – всего 4 %. Значения снижения конверсии коррелируют с количеством образовавшегося кокса после ускоренной дезактивации (18 и 12 мас. %, соответственно). Более низкая стабильность работы ГТК-7 связана с более высокой концентрацией БКЦ на внешней поверхности по сравнению с ГТК-5 (7,2 и 3,8 мкмоль/г, соответственно), которые способствуют формированию поликонденсированных ароматических соединений на поверхности и уменьшают доступ реагентов в микропористую систему.

Влияние способа синтеза. Сравнение активности катализаторов, полученных методами ГТК (ГТК-5) и ПФК (ПФК-11) и имеющих близкий размер кристаллов (таблица 3) показало, что начальная конверсия на цеолите ПФК-11 немного выше, чем на ГТК-5 (89 и 84 %, соответственно). Кроме того, падение конверсии на ПФК-11 происходит медленнее (рис. 86). Одной из причин данного явления может быть небольшое различие в концентрации БКЦ на внешней поверхности (3,8 и 5,2 мкмоль/г для ГТК-5 и ПФК-11, соответственно). Также различный характер зависимости конверсии от времени можно связать с характеристиками пористой структуры образцов ГТК-5 и ПФК-11 (таблица 3): объём мезопор у образца ГТК-5 составляет 0,09 см³/г, а у ПФК-11 – 0,12 см³/г. Это различие обуславливает большую транспортную доступность пор в цеолите ПФК-11. Тест на ускоренную дезактивацию показал, что для образца ГТК-5 снижение конверсии составляет 4 %, в то время для ПФК-11

– 6 % (таблица 5), что коррелирует с количеством образовавшегося после эксперимента кокса. Несколько меньшая устойчивость к дезактивации ПФК-11 связана с большей концентрацией БКЦ на внешней поверхности цеолита, однако обнаруженное различие незначительно. Таким образом, при близких размерах кристаллов цеолит MEL, полученный методом парофазной кристаллизации, демонстрирует большую активность в олигомеризации ББФ и близкую устойчивость к дезактивации по сравнению с образцом, полученным методом ГТК.

Сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI. Результаты, представленные на рис. 8в, показывают, что цеолит MEL, полученный методом парофазной кристаллизации, не уступает по активности цеолиту MFI, применяемому в промышленности. Начальная конверсия ББФ составила 89 % для ПФК-11 и 90 % для MFI. Скорость падения конверсии на этих двух катализаторах также близка. После стадии ускоренной дезактивации падение конверсии на MFI составило 16 %, в то время как на ПФК-11 – всего 6 %. Большая устойчивость к дезактивации образца MEL также хорошо согласуется с меньшим содержанием в нём кокса после реакции: 17 мас. % против 21 мас.% на цеолите MFI, что обусловлено разницей концентрации БКЦ на внешней поверхности (5,2 и 7,2 мкмоль/г для ПФК-11 и MFI, соответственно).

Для катализаторов на основе ПФК-11 и MFI, которые продемонстрировали близкие конверсии, был проанализирован состав продуктов олигомеризации. Дан-

ные по распределению продуктов реакции представлены на столбчатой диаграмме на рис. 9а.



Рисунок 9. Распределение продуктов олигомеризации бутиленов на цеолина рис. 9а. тах MEL и MFI (а); изотермы низкотемпературной адсорбции азота цеоли-Как видно из тов ПФК-11 и MFI (б)

диаграммы, при одинаковой конверсии на ПФК-11 преобладают первичные продукты олигомеризации: димеры С₈. Для объяснения этого факта стоит подробнее рассмотреть характеристики пористой структуры цеолитов. По форме гистерезиса изотермы адсорбции исследуемого цеолита MFI (рис. 9б) можно сделать вывод о том, что в этом образце присутствуют сростки цеолитных кристаллов, которые образуют мезопоры, суженные на входе. Наличие таких пор снижает диффузионную доступность микропор цеолита, в то время как в цеолите MEL такого эффекта нет, что является причиной более быстрой диффузии продуктов первичной олигомеризации из пор цеолита MEL.

Таким образом, установлено, что в процессе олигомеризации ББФ более эффективны цеолиты MEL с меньшим размером кристаллов, полученные методом ПФК. Независимо от способа получения, при прочих равных характеристиках цеолит MEL не уступает цеолиту MFI, более того, он обладает большей устойчивостью к дезактивации, что связано с более низкой концентрацией брёнстедовских кислотных центров на внешней поверхности.

3.2. Гидроконверсия н-гексадекана

Для испытания цеолитов структурного типа MEL в процессе гидроконверсии н-гексадекана были получены бифункциональные катализаторы, содержащие платину. Модифицирование Pt проводили методом пропитки по влагоёмкости водным раствором Pt(NH₃)₄Cl₂. Для восстановления платины катализаторы нагревали в токе водорода со скоростью нагрева 1 °C/мин до 400 °C и выдерживали при данной температуре в течение 5 ч. Полученные бифункциональные катализаторы обозначены Pt-ГТК-5, Pt-ГТК-7, Pt-ПФК-11 и Pt-MFI. Содержание Pt во всех образцах составило ~ 1 мас. %. Гидроконверсию проводили в проточном реакторе при температуре 240 °C, давлении 6 МПа и V(H₂)/V(C₁₆) = 600.

В таблице 6 приведены показатели реакции депарафинизации C₁₆H₃₄ на платиносодержащих цеолитах MEL и MFI. Как видно по приведённым селективностям, независимо от размера кристаллов, метода синтеза и структуры кислотного компонента, процесс крекинга преобладает над изомеризацией.

Влияние размера кристаллов. Сопоставление величин конверсии спустя 2 ч (таблица 6) от начала эксперимента показывает, что на крупных кристаллах катализатора Pt-ГТК-7 (1,5-2 мкм) конверсия значительно меньше, чем на кристаллах малого размера цеолита Pt-ГТК-5 (0,2-0,3 мкм). Данный факт связан с диффузионными ограничениями в больших поликристаллах цеолита Pt-ГТК-7.

Таблица 6 – Каталитические свойства платиносодержащих катализаторов на основе цеолитов MEL и MFI

Истониродон	Конверсия гексаде-	Селективность по Σi-C ₁₆ ,	Селективность по продук-
катализатор	кана, %	мас. %	там крекинга, мас. %
Pt-ΓTK-5	87	5	95
Pt-ΓΤK-7	46	12	88
Рt-ПФК-11	98	2	98
Pt-MFI	74	18	82

всей видимости, связано с более высокой конверсией, наблюдаемой на Рt-ГТК-5 (87%) по сравнению с Рt-ГТК-7



Рисунок 10 – Распределение по продуктам гидроконверсии *н*-гексадекана на цеолитах MEL a) с различными размерами кристаллов, полученных методом гидротермальной кристаллизации; б) с одинаковым размером кристаллов, полученных разными способами

(46 %). Кроме того, распределение по продуктам гидрокрекинга коррелирует с концентрацией брёнстедовских кислотных центров на внешней поверхности (на них преимущественно протекает процесс изомеризации): чем она меньше, тем больше вклад вторичного крекинга и больше смещение распределения в сторону более лёгких углеводородов.

Влияние способа синтеза. Катализатор на основе цеолита MEL, полученный методом парофазной кристаллизацией (Рt-ПФК-11), демонстрирует конверсию на 11 % выше, чем Pt-ГТК-5, синтезированный гидротермальным способом. Скорее всего, это обусловлено большим объёмом мезопор цеолита ПФК-11 по сравнению с ГТК-5 (0,12 см³/г и 0,09 см³/г). Селективность по продуктам крекинга представлена на рис. 10б. Следует отметить, что распределение по продуктам гидроконверсии практически не зависит от способа синтеза. Чуть более высокий вклад вторичного крекинга на катализаторе Pt-ПФК-11, вероятно, связан с более высокой конверсией гексадекана на этом катализаторе.

Сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI. Сравнение бифункциональных катализаторов на основе цеолитов ПФК-11 и MFI показывает, что каталитическая активность катализаторов заметно различается (таблица 5). На катализаторе Pt-ПФК-11 конверсия значительно выше, чем на Pt-MFI (98 и 74 %, соответственно). Это можно объяснить следующим образом: прямые каналы цеолита MEL могут способствовать более лёгкой диффузии по сравнению с синусоидальными ка-

налами цеолита MFI, что является причиной более высокой конверсии.

На рис. 11 приведена диаграмма распределения по продуктам гидрокрекинга. Интересно отметить большую крекирующую активность Pt-ПФК-11 (таблица 6 и рис. 11). Данное явление обусловлено двумя факторами. 1) При высокой конверсии (98%) на Pt-ПФК-11 превалируют вто-



Рисунок 11 – Распределение по продуктам гидроконверсии *н*-гексадекана на Pt-содержащих катализаторах на основе цеолитов ПФК-11 и MFI

ричные процессы гидрокрекинга, а на Pt-MFI больший вклад вносит гидроизомеризация *н*-гексадекана на внешней поверхности цеолитных кристаллов. 2) Меньшая концентрация брёнстедовских кислотных центров на внешней поверхности цеолита ПФК-11.

Таким образом, в результате каталитических испытаний в реакции гидроконверсии *н*-гексадекана установлено, что, как и в случае олигомеризации ББФ, наиболее эффективны цеолиты MEL с меньшим размером кристаллов, полученные методом ПФК. Показано, что катализатор на основе цеолита MEL не уступает по каталитической активности в процессе гидроконверсии *н*-гексадекана катализатору на основе цеолита MFI.

Основные результаты и выводы:

1. Разработан новый способ гидротермального синтеза цеолита MEL, основанный на двухстадийной кристаллизации и обеспечивающий получение цеолита MEL в виде изолированных кристаллов размером 200-300 нм или агрегатов с иерархической структурой размером 1,5-2 мкм. Установлено, что основным параметром, влияющим на морфологию и пористую структуру получаемых цеолитов MEL, является соотношение OH⁻/SiO₂.

2. Разработан новый способ парофазной кристаллизации цеолита MEL, позволяющий получать фазовочистый цеолит MEL с размерами кристаллов 100-300 нм в одну стадию. Показано, что парофазная кристаллизация обладает целым рядом технологических и экономических преимуществ по сравнению с гидротермальной кристаллизацией: позволяет увеличить выход цеолита на 20 %, увеличить производительность кристаллизатора в 3 раза, снизить расход дорогостоящего темплата в 3 раза, а также снизить время кристаллизации с 48 до 24 ч.

3. Показано, что путём варьирования способа и условий синтеза можно направленно регулировать кислотные свойства цеолита MEL: увеличение содержания темплата при гидротермальном синтезе способствует уменьшению размера кристаллов и изменению распределения кислотных центров по кристаллу; переход к парофазному синтезу приводит к увеличению концентрации кислотных центров за счёт увеличения вклада льюисовских кислотных центров.

4. Установлено, что в процессах олигомеризации бутан-бутиленовой фракции и гидроконверсии *н*-гексадекана наиболее эффективны цеолиты MEL с размерами кристаллов до 300 нм и низкой концентрацией кислотных центров на внешней поверхности (до 5,5 мкмоль/г).

5. Предложен эффективный катализатор олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на основе цеолита MEL с размером кристалла 100-300нм, полученного методом парофазной кристаллизации. Показано, что по активности данный катализатор не уступает цеолиту MFI, при этом значительно превосходит его по стабильности работы во времени.

6. Предложен эффективный катализатор гидроконверсии *н*-гексадекана на основе цеолита MEL с размерами кристаллов 100-300 нм, полученный методом парофазной кристаллизации. Показано, что предложенный катализатор не уступает цеолиту MFI по своим каталитическим свойствам.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

 Воробкало, В.А. Влияние условий синтеза цеолитов MEL на физико-химические и каталитические свойства в реакции олигомеризации бутиленов / В.А. Воробкало, А.Г. Попов, Л.И. Родионова, Е.Е. Князева, И.И. Иванова // Нефтехимия. – 2018.
 – Т. 58. – №. 6. – С. 690-699. (ИФ РИНЦ 1,38 RSCI)

Vorobkalo, V.A. MEL Zeolites: Synthesis, Properties, and Catalytic Applications /
V.A. Vorobkalo, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61. –
P. 299-324. (JIF 1,4 WoS)

3. Vorobkalo, V.A. Influence of the Crystal Size on the Catalytic Properties of MEL and MFI Zeolites in n-Hexadecane Dewaxing / V.A. Vorobkalo, D.O. Bachurina, A.G. Popov, A.V. Efimov, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – №. 8. – P. 879-885. (JIF 1,4 WoS)

4. Artamonova, V.A. Physicochemical Properties and Catalytic Performance of MEL Zeolites Synthesized by Steam-Assisted Conversion / V.A. Artamonova, A.G. Popov, I.I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2023. – V.63. – №7. – P. 698-706. (JIF 1,4 WoS)

Патент на изобретение:

Б. Патент № 2712549 РФ. Способ получения цеолита типа MEL / Е.Е. Князева,
А.Г. Попов, В.А. Воробкало, И.И. Иванова // Бюл. – 2020. – № 4. – 18 с.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90108.

Работы по исследованию особенностей каталитических свойств цеолитов в процессе гидроконверсии *н*-гексадекана выполнены в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ», https://istina.msu.ru/projects/326797387/.

Исследования фазового состава образцов выполнены при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты».

Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Ивановой И.И. за интерес к работе, помощь в постановке задач и обсуждении результатов. Особую благодарность автор выражает к.х.н. Князевой – научному руководителю дипломной работы, которая легла в основу диссертационного исследования. Автор также выражает благодарность коллегам, помогавшим в работе над диссертацией: к.х.н. Попову А.Г., к.х.н. Ефимову А.В., Бачуриной Д.О., Андриако Е.П.

Автор благодарит весь коллектив лаборатории адсорбции и катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.