

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Артамонова Валерия Андреевна
Синтез и каталитические свойства цеолитов структурного типа MEL

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Иванова Ирина Игоревна

МОСКВА – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Кристаллическая структура цеолита типа MEL	10
1.2. Методы синтеза цеолита структурного типа MEL.....	13
1.2.1. Гидротермальная кристаллизация	15
1.2.1.1. Темплат как параметр кристаллизации	15
1.2.1.2. Битемплатный синтез цеолита типа MEL	17
1.2.1.3. Использование затравок для получения цеолита типа MEL.....	21
1.2.1.4. Двухстадийная кристаллизация	24
1.2.2. Парофазная кристаллизация.....	28
1.3. Каталитические свойства цеолита типа MEL.....	32
1.3.1. Применение цеолита типа MEL в катализе.....	32
1.3.2. Олигомеризация олефинов	41
1.3.2.1. Механизм олигомеризации.....	41
1.3.2.2. Свойства катализаторов олигомеризации	42
1.3.2.3. Применение цеолита типа MEL в олигомеризации олефинов.....	44
1.3.3. Гидроконверсия n-алканов.....	47
1.3.3.1. Цеолитные катализаторы гидроконверсии n-алканов	49
1.3.3.2. Кислотные свойства катализаторов процесса гидроконверсии.....	51
1.3.3.3. Цеолит MEL в гидроконверсии.....	53
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. Объекты и методы исследования	56
2.2. Получение цеолита структурного типа MEL	56
2.2.1. Гидротермальная кристаллизация	56
2.2.2. Парофазная кристаллизация.....	57
2.3. Методики химического и физико-химического исследования образцов	57
2.4. Каталитические испытания.....	59
2.4.1. Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции	59
2.4.2. Гидроконверсия n-гексадекана.....	62
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	65

3.1. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА MEL	65
3.1.1. Гидротермальная кристаллизация	65
3.1.1.1. Одностадийная кристаллизация	65
3.1.1.2. Двухстадийная кристаллизация	68
3.1.1.2.1. Влияние введения низкотемпературной стадии	69
3.1.1.2.2. Влияние длительности высокотемпературной стадии	73
3.1.1.2.3. Влияние перемешивания	76
3.1.1.2.4. Влияние мольного отношения TBA^+/SiO_2 при фиксированном отношении OH/SiO_2 ..	77
3.1.1.2.5. Влияние температуры высокотемпературной стадии	80
3.1.2. Парофазная кристаллизация	82
3.1.2.1. Влияние мольного отношения $TBAOH/SiO_2$	82
3.1.2.2. Влияние длительности кристаллизации	85
3.1.2.3. Влияние влажности прекурсора	87
3.1.2.4. Влияние мольного отношения Na_2O/SiO_2	89
3.1.2.5. Влияние источника кремния	91
3.1.2.6. Влияние введения низкотемпературной стадии	93
3.1.3. Влияние способа синтеза на кислотные свойства цеолита MEL	96
3.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ТИПА MEL	98
3.2.1. Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции	99
3.2.1.1. Влияние размера кристаллов	100
3.2.1.2. Влияние способа синтеза	102
3.2.1.3. Сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI	104
3.2.2. Гидроконверсия n-гексадекана	107
3.2.2.1. Влияние размера кристаллов	108
3.2.2.2. Влияние способа синтеза	110
3.2.2.3. Сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI	111
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ВВЕДЕНИЕ

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 [1,2], изомеризации [3,4], олигомеризации [5,6], ароматизации [7,8], алкилирования [9], диспропорционирования углеводородов [10] 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 MFI, а также объемами 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 [11], конверсии метанола в лёгкие олефины и бензин [12], дегидратации глицерина до акролеина [13]. 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 [14] или образованием сокристаллизата MFI/MEL [15]. 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 бутан-бутиленовой 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 *n*-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 варируют 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-десорбции 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 *n*-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 размером 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^-/SiO_2 , 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 кристаллы цеолита 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 *n*-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 $0,06\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : (0,06-0,2)\text{TBAOH} : 15\text{H}_2\text{O}$ путём кристаллизации в две стадии: низкотемпературной ($90\text{ }^\circ\text{C}$) и высокотемпературной ($150-170\text{ }^\circ\text{C}$).
2. Фазовочистый цеолит MEL может быть получен методом парофазной кристаллизации в одну стадию при $150\text{ }^\circ\text{C}$ из реакционной смеси состава: $(0,03-0,08)\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : (0,03-0,06)\text{TBAOH} : 2,8\text{H}_2\text{O}$ 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 *n*-гексадекана необходимы фазово-чистые 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 *n*-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.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях в рамках устных и стендовых сессий: XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (2023 г., Москва), IX Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (2021 г., Грозный), XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (2019 г., пос. Поведники).

Публикации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 5 печатных изданиях (общим объемом 14 печатных листов), из них 4 в 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.

1. 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).

2. 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:

5. 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.

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 %.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, а также списка цитируемой литературы.

Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков и 30 таблиц. Список литературы включает 123 наименования.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Анализ научной литературы, посвящённой методам синтеза цеолита структурного типа MEL, а также применению его в катализе опубликован в обзорной работе [16]¹.

1.1. Кристаллическая структура цеолита типа MEL

Высококремнистый цеолит структурного типа MEL (ZSM-11), как и цеолит MFI (ZSM-5), относится к семейству пентасила. Основой кристаллических решеток цеолитов этого семейства являются двойные вторичные структурные единицы 5-1 (рисунок 1.1), из которых формируются линейные цепочки [17,18].

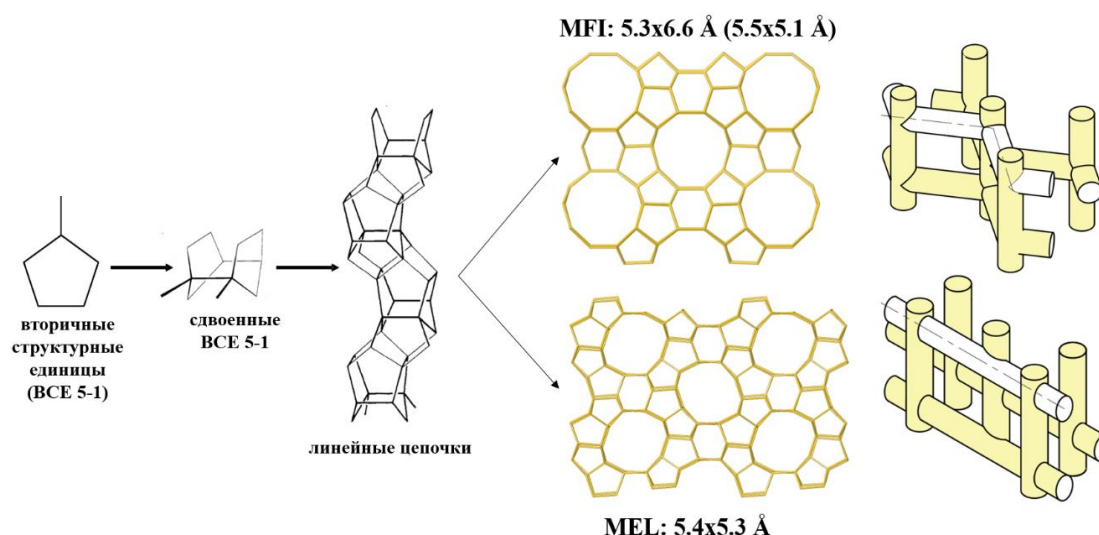


Рисунок 1.1 – Вторичные структурные единицы 5-1 и формирование структуры цеолитов MFI и MEL.

При формировании структуры линейные цепочки соединяются в слои: при образовании цеолита MFI через четырёх-, пяти- и шестичленные кольца, тогда как при синтезе цеолита MEL – только через четырёх- и шестичленные [19]. Кроме того, формирование той или иной структуры зависит от способа «укладки» слоёв [20,21]. Структуру MEL образуют слои с зеркальным расположением

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве: **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 [16].

Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Артамоновой В.А. составил 70%.

Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

относительно друг друга, в то время структура MFI образована соединением слоёв через инверсию (рисунок 1.2).

В результате формируются пористые структуры: у цеолита MFI с пересекающимися прямыми и синусоидальными каналами, у цеолита MEL – с пересекающимися прямыми каналами (рисунок 1.1). Для обоих типов цеолитов сечение каналов имеет эллиптическую форму близких размеров: MEL 5,4x5,3 Å, прямые каналы MFI 5,3x5,6 Å, синусоидальные 5,5x5,1 Å [22].

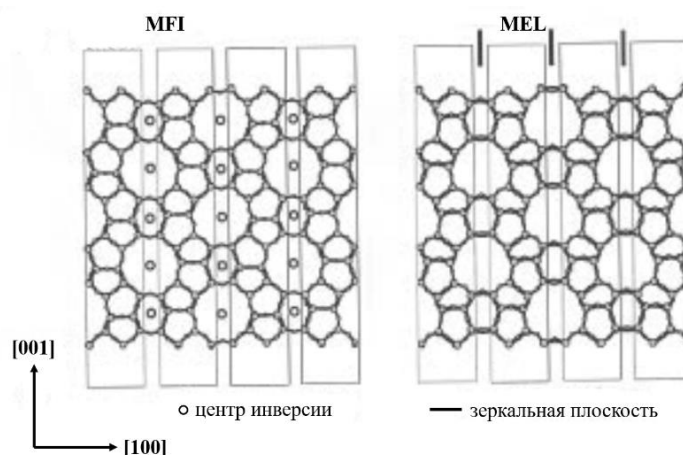


Рисунок 1.2 – Проекция структур MFI и MEL вдоль направления [010] [20].

Плотность цеолитного каркаса у цеолитов MFI и MEL близка и составляют 17,9 и 17,6 Т-атомов на 1000 Å^3 соответственно [19]. Однако различия в организации каналов (прямые и синусоидальные) обуславливают разницу в объёмах пересечений каналов в структурах цеолитов MEL и MFI, эти объёмы относятся как 5:3.

Из-за схожести структур цеолитов идентификация фазово-чистого цеолита MEL с помощью рентгеновской дифракции является сложной задачей [23]. Цеолит MFI получить довольно просто, в то время как MEL без примеси MFI – сложно. Это определяется величинами кажущейся энергии активации зародышеобразования: 59,8 кДж/моль и 78,7 кДж/моль для MFI и MEL, соответственно. Таким образом, фаза MFI образуется раньше фазы MEL [14]. Тем не менее, при детальном рассмотрении обнаружить примесную фазу цеолита MFI по данным рентгеновской дифракции возможно.

Согласно [21], рефлексы с кристаллографическими индексами (hk0), где h и k нечётные, характерны для фазы MEL и отсутствуют у MFI. Авторы [15] по рефлексам (110) и (330) ($2\theta = 6,2^\circ$ и $18,7^\circ$ соответственно) определили наличие примеси цеолита MFI, определяя таким образом «чистоту» фаз, образующихся при использовании различных структурообразующих реагентов. Рефлекс (330) относительно легко обнаружить на дифрактограмме (рисунок 1.3а и в), однако рефлекс (110) обладает очень низкой интенсивностью (рисунок 1.3а). Также стоит отметить, что наличие этих

дифракционных максимумов зависело от структурообразующего агента, использованного в кристаллизации цеолита. Так, например, при использовании йодида 2,2-диэтоксиэтилтриметиламмония они присутствуют, а при использовании гидроксида тетрабутиламмония – нет (рисунок 1.3а и в).

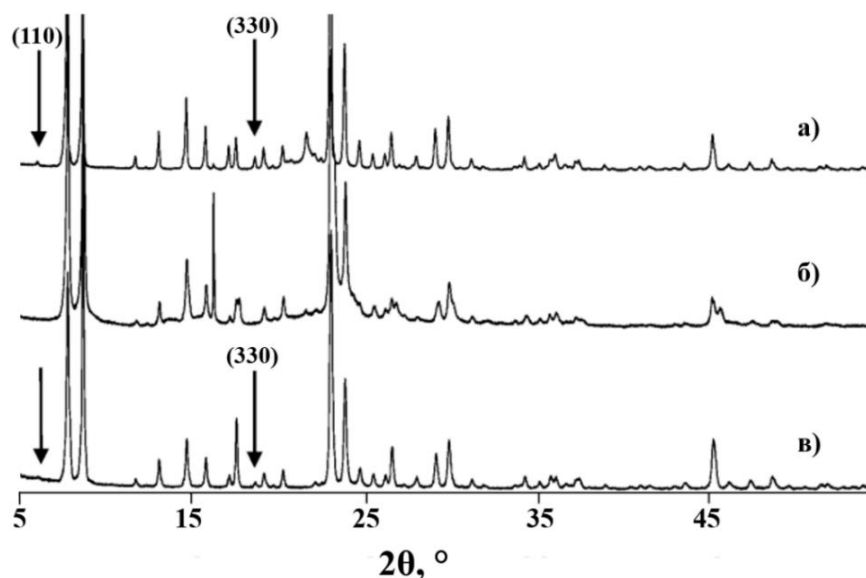


Рисунок 1.3 – Дифрактограммы образцов ZSM-11, синтезированных при использовании а) 2,2- диэтокситриметиламмония гидроксида, б) тетрабутиламмония гидроксида и в) гидроксида N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния [15].

Кроме того, присутствие фазы MFI можно обнаружить по рефлексам в области $2\theta = 23-25^\circ$ [23]. Присутствие фазы цеолита MFI определяется появлением характерного рефлекса (133) (рисунок 1.4). Также о присутствии цеолита MFI говорит дублет в области углов $2\theta = 44-45^\circ$.

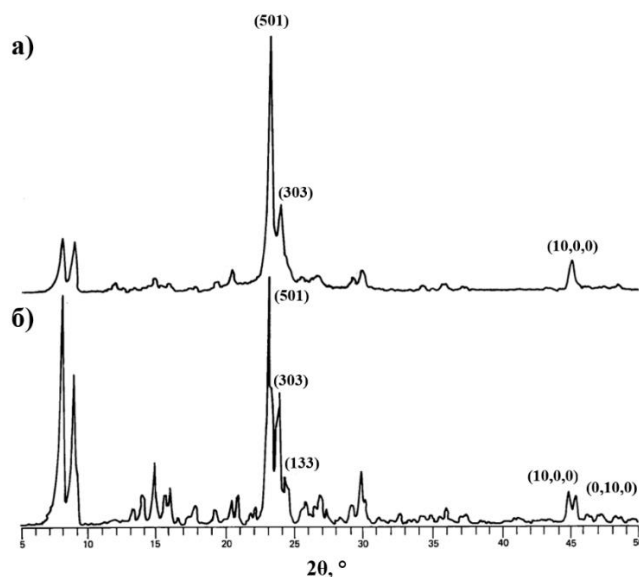


Рисунок 1.4 – Дифрактограммы цеолитов а) ZSM-11, б) ZSM-5 [23].

Для цеолита MEL в данной области присутствует симметричный синглет (10,0,0), а для MFI – дублет (10,0,0) и (0,10,0) [23]. В работе [24] показано, что на симметрию максимума (10,0,0) влияет содержание алюминия в структуре (рисунок 1.5).

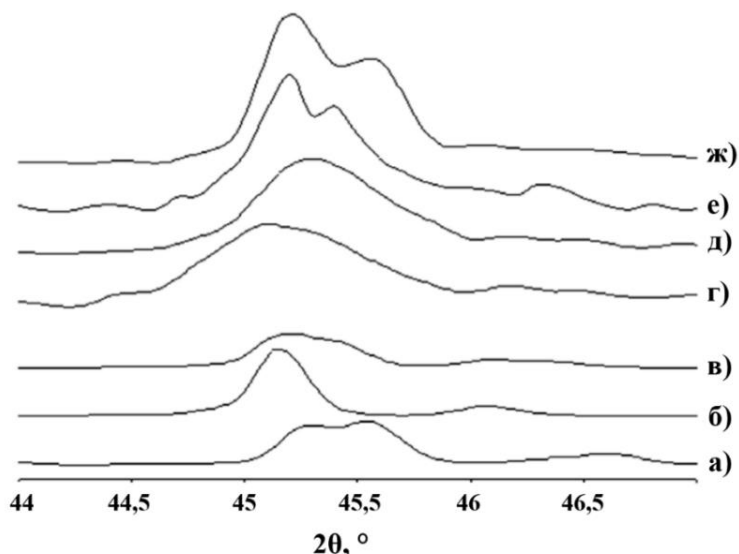


Рисунок 1.5 – Рассчитанные дифрактограммы а) MFI, б) T-MEL и в) O-MEL и дифрактограммы синтезированных цеолитов со структурой MEL с различными Si/Al: г) Si/Al = 10, д) Si/Al = 25, е) Si/Al = 50, ж) Si/Al = 200 [24].

Для тетрагонального MEL (T-MEL) в этой области симметричный синглет, для структуры MFI – дублет. В случае экспериментальных образцов MEL наблюдается смещение в область более высоких углов с уменьшением содержания Al (что связано с различиями длин связей Si-O и Al-O) и расщепление этого пика с перемещением плеча также в область более высоких углов для образцов с более низким содержанием Al (Si/Al = 50 и 200).

1.2. Методы синтеза цеолита структурного типа MEL

Существует два основных подхода к синтезу цеолитов – гидротермальная и парофазная кристаллизация. Эти подходы различаются в количестве воды в реакционной смеси, а также способе контакта компонентов смеси с водой. Гидротермальная кристаллизация цеолитной фазы протекает в объёме реакционной смеси за счёт диффузии в среде растворителя, содержание которого составляет 70-80 мас. %. В случае парофазной кристаллизации формирование цеолита происходит при контакте сухого геля с парами воды и/или темплата, то есть процесс ограничен объёмом твёрдой фазы геля. На рисунке 1.6 схематично изображены способы реализации данных подходов.

Рисунок 1.6а иллюстрирует метод гидротермальной кристаллизации. Синтез цеолитов проводят в замкнутой системе (автоклаве) при высокой температуре и соответствующем давлении. Реакционная смесь представляет собой алюмосиликатный гидрогель, содержащий источники алюминия, кремния и натрия, а также органические структурообразующие агенты (темплаты) и воду в качестве растворителя.

Для метода парофазной кристаллизации возможны три варианта оформления, представленные на рисунке 1.6б-г. При использовании летучих темплатов, смесь воды и структурообразующего агента наливают на дно автоклава, а в середине размещают сухой гель, представляющий собой смесь источников алюминия, кремния и натрия [25]. При нагревании превращения аморфных алюмосиликатов происходят в парах воды и органического темплата – ПФК-ТВ (парофазная кристаллизация – темплат + вода (рисунок 1.6б). Такие синтезы проводят при температурах выше 120 °С и повышенном давлении. Второй вариант метода парофазной кристаллизации состоит в том, что кристаллизация аморфной фазы происходит только в парах воды – ПФК-В (парофазная кристаллизация – вода (рисунок 1.6в). Темплат входит в состав аморфной фазы [25].

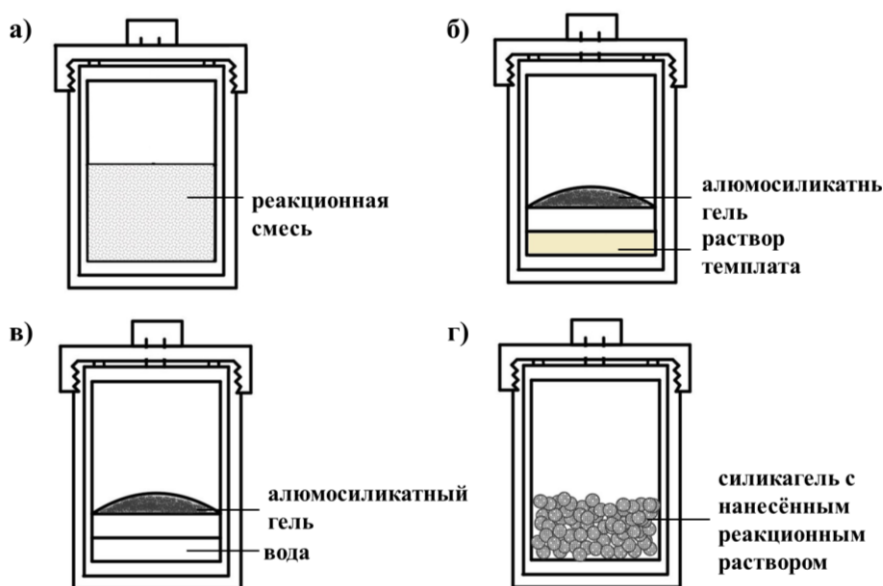


Рисунок 1.6 – Методы кристаллизации цеолитов: а) гидротермальный, б) ПФК, в) ПФК-ТВ, г) ПФК-В.

Третий вариант реализации основан на методах получения цеолита MFI без связующего, описанных в патентах [26,27]. В данном подходе вода не присутствует в свободном виде, а вводится только в состав прекурсора (рисунок 1.6г). Для этого твёрдые частицы силикагеля пропитывают по влагеёмкости водным раствором, содержащим источники натрия, алюминия и темплат. После чего проводят кристаллизацию при 110-150 °С в течение 12-72 ч. Для всех трёх способов реализаций

парофазной кристаллизации незначительные количества используемой воды обеспечивают максимальное концентрирование реакционной смеси.

1.2.1. Гидротермальная кристаллизация

1.2.1.1. Темплата как параметр кристаллизации

Известно, что получить цеолит MFI возможно без структурообразующего реагента – органического темплата [28,29]. Однако для получения большинства высококремнистых цеолитов, в том числе и цеолита MEL, он необходим.

Четвертичные аммониевые катионы впервые были упомянуты в качестве структурообразователей в синтезе цеолитов в 1967 г. в работе Баррера и Денни [30]. С тех пор эти катионы широко используются для получения высококремнистых цеолитов. В 70-ых годах. последовательно были запатентованы способы кристаллизации цеолитов MFI и MEL с использованием катионов тетрапропиламмония и тетрабутиламмония соответственно [31,32]. В виду своей доступности гидроксиды и галогениды тетрабутиламмония активно используют в качестве темплата для получения цеолита MEL. Однако часто в этих синтезах в качестве сопутствующей фазы образуется цеолит MFI [14,15]. По этой причине есть множество работ, посвящённых поиску селективного темплата для получения цеолита MEL.

В 1997 году в работе [33] на основании расчётов было установлено, что гидроксид N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния стабилизирует структуру MEL. Двумя годами позднее запатентован способ получения цеолита MEL, где в качестве селективного темплата использовали гидроксид N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния [34]. В работе [15] авторы определяли влияние различных темплатов на фазовый состав получаемых цеолитов: гидроксидов 2,2-диэтокситриметиламмония, тетрабутиламмония и N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния. Стоит отметить, что кристаллизацию проводили из реакционных смесей, не содержащих алюминий и в довольно мягких условиях при 135-150 °C. Было установлено, что при использовании гидроксида тетрабутиламмония (ТВАОН) в качестве темплата образуется сокристаллизат MEL/MFI, в то время как при использовании как 2,2-диэтокситриметиламмония, так и гидроксида N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния, получается фазово чистый MEL (рисунок 1.3в). К недостаткам использования этих темплатов можно отнести тот факт, что их требуется в 10 раз больше, чем ТВАОН, а также длительное время кристаллизации, которое составляет минимум 3 недели.

Тип темплата также влияет на размер и морфологию кристаллов (рисунок 1.7). При использовании в качестве темплата гидроксида 2,2-диэтокситриметиламмония формировались

призматические кристаллы размером около 8 мкм (рисунок 1.7а); гидроксида тетрабутиламмония – эллиптические кристаллы размером около 5 мкм (рисунок 1.7б), а гидроксида N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния – агломераты призматических кристаллов размером 5-10 мкм (рисунок 1.7в).

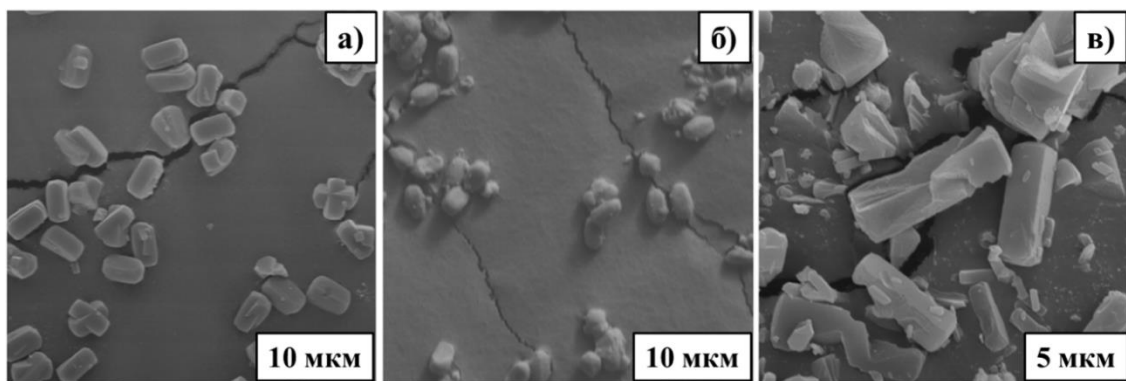


Рисунок 1.7 – Микрофотографии СЭМ цеолитов MEL, полученных с использованием а) гидроксида 2,2-диэтокситриметиламмония; б) гидроксида тетрабутиламмония; в) гидроксида N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния [15].

В одних и тех же условиях кристаллизации темплат может повлиять не только на фазовый состав, но и на кристалличность получаемых продуктов. В работе [14] обобщены экспериментальные данные по кристаллизации цеолита MEL с использованием различных темплатов при 160 °С в течение 24 ч. Было установлено, что селективность образования фазы MEL и кристалличность получаемых образцов ухудшалась в ряду: 1,8-диаминооктан > хлорид тетрабутилфосфония > иодид тетрабутиламмония > хлорид бензилтрифенилфосфония. Таким образом, лучшим темплатом в этом ряду является 1,8-диаминооктан. Более подробно использование диаминоалканов с различной длиной углеродной цепи для получения цеолита MEL исследовано в работе [35]. Было установлено, что от длины цепи зависит непосредственно тип получаемого цеолита. Так, при использовании диаминов с длиной цепи C₃-C₄ образуется цеолит структурного типа FER, при использовании в качестве темплата 1,6-диаминогексана или 1,5-диаминопентана образуется MFI. Если же использовать более длинные диамины, то реакционная смесь кристаллизуется в цеолит со структурой типа MEL. Мольные соотношения реагентов 1SiO₂ : 0,011Al₂O₃ : 0,3R : 40H₂O (R – диаминоалкан C₈-C₁₂) установлены как оптимальные для получения высококристаллического цеолита типа MEL. Кристаллизацию из этих реакционных смесей проводили при 160 °С в течение 3 суток. Данные по влиянию длины цепи диаминоалканов на морфологию и размер кристаллов в работе [35] отсутствуют. Авторы [36] использовали 1,8-диаминооктан для получения цеолита MEL (R/SiO₂ = 0,27) и изменяли отношение Si/Al в реакционной смеси от 30 до 200. Во всех случаях был получен цеолит MEL с размерами

кристаллов около 2 мкм. Таким образом, фактором, определяющим размер кристаллов, оказывается содержание темплата в реакционной смеси.

Хотя и показано, что 1,8-диаминооктан является селективным темплатом для получения цеолита MEL, однако фазовый состав продукта кристаллизации также может зависеть и от условий синтеза. Авторами [37] был изучен синтез цеолита MEL в присутствии 1,8-диаминооктана (DAO) и катиона K^+ в качестве щелочного катиона. Кристаллизацию проводили из реакционной смеси состава $0,3DAO : 0,13K_2O : 1SiO_2 : 0,011Al_2(SO_4)_3 : 40H_2O$. Реакционную смесь перед гидротермальной обработкой состаривали при комнатной температуре в течение 21 ч. Авторы варьировали условия кристаллизации: перемешивание реакционной смеси, температуру и длительность кристаллизации (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Условия кристаллизации цеолитов в присутствии 1,8-диаминооктана [37]

Температура, °C	Перемешивание	Длительность кристаллизации, дни	Кристаллический продукт
120	да	9	MEL
140	да	3	TON
160	да	3	TON
160	нет	3	MEL
190	нет	3	MEL

Было установлено, что переход от статических условий к перемешиванию при 160 °C приводит к получению цеолита структурного типа TON вместо цеолита MEL. При понижении температуры кристаллизации до 120 °C в качестве продукта снова образуется цеолит MEL. Таким образом, более высокая температура способствует образованию TON, но при этом TON не образуется в статических синтезах даже когда температура повышается до 190 °C.

1.2.1.2. Битемплатный синтез цеолита типа MEL

Традиционная высокотемпературная кристаллизация с темплатом не позволяет получить фазово-чистый цеолит MEL в виде кристаллов размерами менее 1-5 мкм. Однако использование таких крупных цеолитных кристаллов в катализе затруднено в связи с диффузионными ограничениями в микропорах. Снижение диффузионных ограничений может быть достигнуто, например, за счёт уменьшения размера кристаллов или получения цеолита в виде агломератов нанокристаллов. Последние обладают комбинированной микро-мезопористой структурой, состоящей из цеолитных микропор и мезопор, представляющих собой пространство между нанокристаллами. Такой тип пористости получил название иерархической, и сами материалы называются иерархическими [38].

Один из возможных способов получения цеолитов с иерархической структурой – использование двух органических темплатов. Один из них отвечает за формирование микропор, а второй способствует образованию мезопор [38–40].

Авторы [41] получали иерархические цеолитные материалы путем гидротермальной кристаллизации из реакционной смеси состава: $0,15\text{Na}_2\text{O} : 0,015\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2 : 0,05\text{TBABr} : (0,0125-0,3)\text{CTAB} : 45\text{H}_2\text{O}$, где TBABr – бромид тетрабутиламмония, CTAB – бромид цетилтриметиламмония.

Кристаллизацию проводили при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Мольное соотношение темплатов в реакционной смеси CTAB/TBABr было единственным варьируемым параметром синтеза. Это отношение отражено в обозначении образцов NaZSM-11-N, где $N = \text{CTAB/TBABr}$, моль/моль.

Увеличение отношения N при прочих равных параметрах синтеза сопровождалось снижением степени кристалличности иерархических цеолитов MEL и уменьшением содержания алюминия в образцах. Резкое уменьшение степени относительной кристалличности (её определяли относительно микропористого цеолита MEL, полученного без CTAB) вплоть до 15%, наблюдалось для образцов, синтезированных из реакционных смесей с $N > 4,5$. Вместе с тем с увеличением N ($N > 4$) подавление процесса цеолитообразования в реакционных смесях сопровождается формированием плохо упорядоченных мезопористых структур.

Как показывают СЭМ и ПЭМ изображения образцов с $N=0,3-3$ (рисунок 1.8а-з), иерархические цеолиты MEL кристаллизуются в виде агрегатов размером $0,5-1,0\text{ мкм}$, образованных нанокристаллитами различной формы размером $20-40\text{ нм}$.

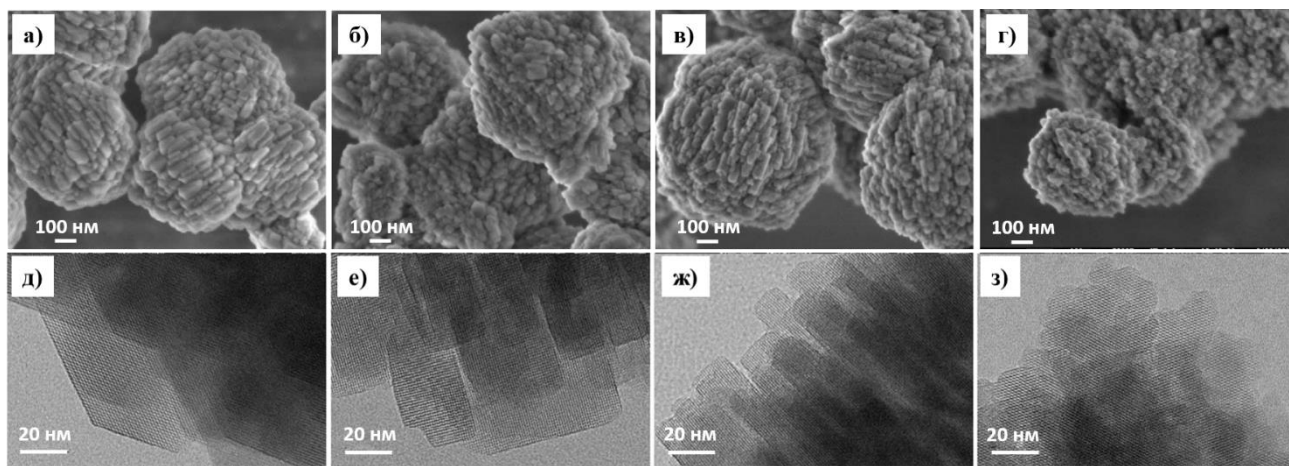


Рисунок 1.8 – СЭМ и ПЭМ изображения а), д) – NaZSM-11, б), е) – NaZSM-11-CTAB-0.5, в), ж) – NaZSM-11-CTAB-1, г), з) – NaZSM-11-CTAB-3 [41].

Увеличение содержания СТАВ в реакционной смеси приводит к уменьшению размеров агломератов, к уменьшению размера нанокристаллитов, а также к изменению стержнеобразной морфологии нанокристаллитов на сферическую. При этом меняется также способ ориентирования нанокристаллитов в агломератах: с увеличением концентрации СТАВ параллельная ориентация частиц меняется на хаотичную. Для объяснения полученных результатов авторами [41] был предложен возможный механизм формирования иерархического цеолита MEL. Микропористая структура цеолита формируется в результате темплатирующего действия катиона TBA^+ , в то время как СТАВ может выполнять несколько функций. Длинный алкильный «хвост» бромида цетилтриметиламмония является гидрофобным, катион же может фиксироваться на поверхности растущих кристаллов посредством ионного взаимодействия. В таких условиях действует так называемый capping-эффект, препятствующий росту кристаллов, что в итоге приводит к изменению морфологии нанокристаллитов. При высоких концентрациях СТАВ между нанокристаллитами образуются мицеллы, которые не дают им агрегировать. Дополнительное действие СТАВ связано с так называемым эффектом матрицы, когда в условиях высокой концентрации этого соединения его мицеллы действуют как темплат, приводя к появлению мезопористых фаз с низкой степенью упорядочивания.

Резюмируя, соотношение СТАВ и TBAВг в реакционной смеси является очевидно важным для образования иерархической структуры цеолита:

- 1) В отсутствие СТАВ TBAВг выступает в роли единственного структурообразующего агента (образуется микропористый цеолит MEL);
- 2) При $R=0,25-3$ проявляется мицеллярный и capping-эффект СТАВ, которые совместно конкурируют с темплатирующим действием TBAВг ;
- 3) При $R=4-5,2$ СТАВ проявляет темплатирующий и capping-эффект, которые подавляют темплатирующий эффект TBAВг ;

При дальнейшем увеличении R вплоть до 6 СТАВ полностью подавляет структурно-направляющий эффект TBAВг .

В отличие от реакционной смеси, использованной в работе [41], авторы [40] изучали синтез иерархического цеолита MEL из реакционных смесей, не содержащих натрия. Таким образом, образование структуры цеолита проходило только под действием темплата гидроксида тетрабутиламмония (TBAOH). В качестве мезотемплата был использован тозилат цетилтриметиламмония (СТАТ). Кристаллизацию проводили из геля состава $1\text{SiO}_2 : 0,01\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,1\text{СТАТ} : 0,35\text{TBAOH} : 50\text{H}_2\text{O}$. Отсутствие натрия привело к уменьшению скорости кристаллизации и получению высококристаллического продукта лишь через 7 суток. При этом

образуются бесформенные агрегаты кристаллического продукта размерами 0,6-1,3 мкм (рисунок 1.9).

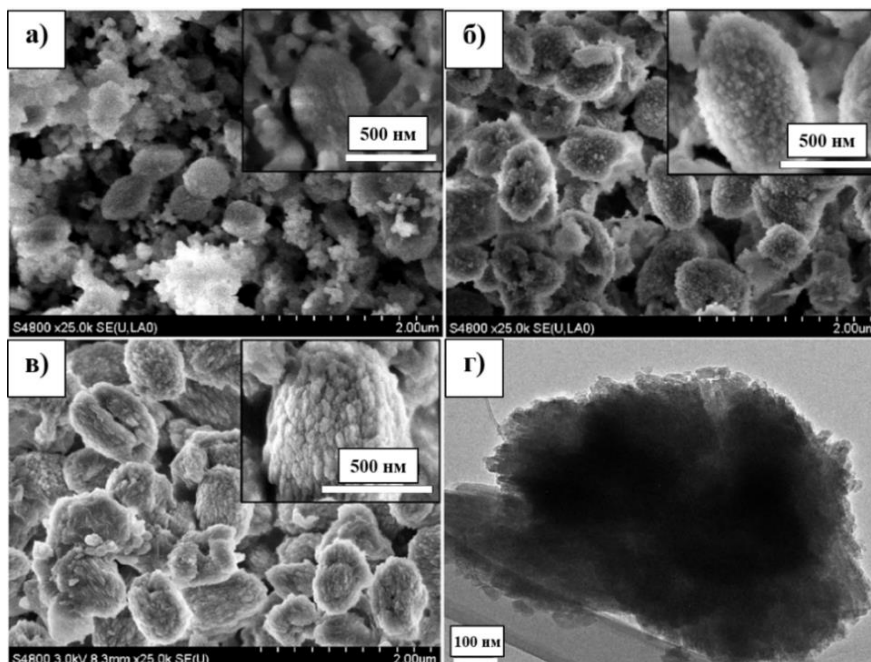


Рисунок 1.9 – СЭМ образцов MEL с Si/Al=100, синтезированных при 160 °С в течение а) 24 ч; б) 72 ч; в) 168 ч; г) ПЭМ образца, синтезированного в течение 168 ч [40].

Кроме того, в работе было показано влияние температуры кристаллизации на структуру и морфологию цеолита. Характеристики пористой структуры иерархических цеолитов MEL, полученных битемплатным способом в течение 7 суток при различных температурах, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Текстульные характеристики цеолитов MEL с Si/Al=100, синтезированных в течение 7 суток [40]

Температура, °С	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внешн.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$
150	567	385	0,09	0,47
160	520	301	0,11	0,35
175	498	245	0,12	0,28

С понижением температуры кристаллизации до 150 °С значительно увеличивается площадь поверхности по БЭТ и объём мезопор, в то время как объём микропор уменьшается. Это можно объяснить тем, что низкая температура снижает скорость цеолитообразования, однако способствует процессу мезоструктурирования. Данное явление открывает возможность регулирования текстурных характеристик посредством температурного контроля кристаллизации.

1.2.1.3. Использование затравок для получения цеолита типа MEL

Использование кристаллических затравок для синтеза цеолита MEL является эффективным средством регулирования морфологических и текстурных характеристик этого цеолита [37,42–44].

Авторами [45] изучено формирование цеолитов MEL в присутствии кристаллической затравки цеолита MEL. Кристаллизацию цеолитов проводили с использованием в качестве темплата бромид тетрабутиламмония из реакционной смеси состава $12\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 60\text{SiO}_2 : 0.6\text{TBABr} : 1200\text{H}_2\text{O}$, содержание затравки в смесях варьировали от 1 до 10 мас. %. Гидротермальную обработку проводили при температуре 170 °С в течение 6-12 ч. По кинетическим кривым кристаллизации (рисунок 1.10) можно сделать вывод, что введение даже 1 мас. % затравки значительно увеличивает скорость кристаллизации: время получения полностью кристаллического цеолита MEL уменьшилось с 40 до 15 ч. Однако стоит отметить, что перед кристаллизацией при 170 °С гель состаривали при комнатной температуре в течение 48 ч.

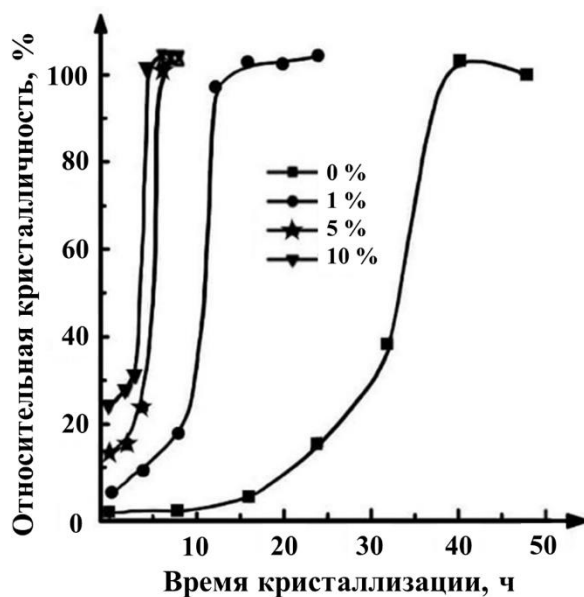


Рисунок 1.10. Кинетические кривые кристаллизации цеолита MEL из реакционных смесей с разным содержанием кристаллической затравки [45].

Было выяснено, что объём микропор не зависит от присутствия затравки. В то же время рост содержания затравки в реакционной смеси от 1 до 10 мас. % приводит к значительному увеличению внешней поверхности от 93 до 123 $\text{см}^2/\text{г}$ и объёма мезопор от 0,14 до 0,34 $\text{см}^3/\text{г}$. Таким образом, в присутствии затравки были получены цеолиты в виде иерархических структур.

Как показывают СЭМ и ПЭМ изображения, представленные на рисунке 1.11, как сама затравка, так и цеолиты MEL, полученные в её присутствии, представляют собой агрегаты, состоящие

из стержнеобразных нанокристаллитов. Введение всего 1 мас. % затравки приводит к уменьшению размеров агрегатов на порядок – от 5-6 мкм до 500 нм (рисунки 1.11а и 1.11б). Дальнейшее увеличение количества затравки уже не оказывает такого сильного влияния на размер кристаллов и приводит к уменьшению размеров агрегатов до 250–400 нм (рисунки 1.11в и 1.11г). Также наличие затравки в реакционной смеси изменяет ориентацию стержней нанокристаллитов с хаотичной на параллельную.

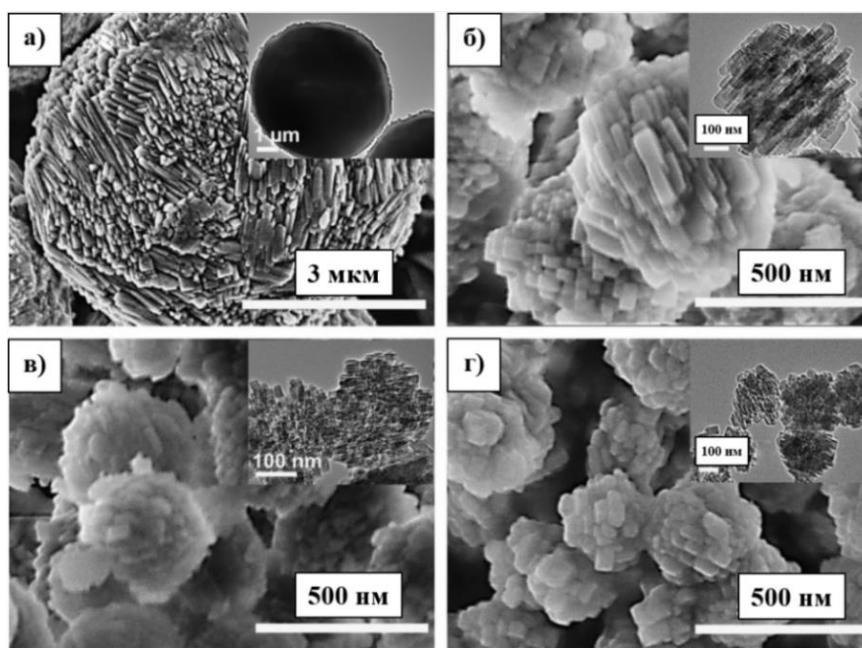


Рисунок 1.11 – Изображения СЭМ и ПЭМ а) зародышей цеолита ZSM-11; продуктов кристаллизации с использованием затравки: б) 1%, в) 5%, г) 10% [45].

Стоит отметить, что в качестве затравки можно использовать цеолиты, имеющие структуру, отличную от целевой. В работе Окубо и его коллег [42], выдвинута гипотеза, согласно которой наличие общих вторичных структурных единиц между затравкой и кристаллами, полученными традиционной кристаллизацией, приводят к образованию соответствующих дочерних кристаллических структур. В работе была использована реакционная смесь состава $0,3\text{Na}_2\text{O} : 0,01\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2 : 20\text{H}_2\text{O}$, из которой через 168 ч кристаллизации при 140°C формируется морденит (MOR). Добавление в реакционную смесь 10 мас. % от SiO_2 затравки цеолита MEL привело к формированию высококристаллического цеолита MEL уже через 15 ч гидротермальной обработки при той же температуре. Примечательно, что дополнительно в реакционную смесь не добавляли темплат. Изменение селективности и увеличение скорости кристаллизации авторы объясняют наличием в структурах цеолитов MEL и MOR общей вторичной структурной единицы 5-1 (рисунок 1.1). Справедливости ради нужно сказать, что отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ в синтез-геле является

нетипичным для получения цеолита MOR, для получения которого нужны более низкие значения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [46], и больше подходит для получения MEL. Кроме того, процесс кристаллизации цеолитов протекал в условиях очень высоких значений pH, что обусловило низкие выходы цеолитных фаз, составивших 16–20 %.

Данная гипотеза получила развитие в работе [47], где для получения цеолита MEL использовали в качестве затравки цеолит BEA. Цеолит MEL синтезировали из реакционной смеси состава $1\text{SiO}_2 : 0,275\text{TBABr} : 0,017\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,19\text{NaOH} : 20\text{H}_2\text{O}$, где TBABr – бромид тетрабутиламмония. Авторы сравнили свойства материалов, полученных двумя способами: традиционной гидротермальной кристаллизацией и с помощью затравки цеолита BEA (массовые отношения BEA/ SiO_2 составляли 2 %, 15 % и 50 %). При использовании затравки во всех случаях были получены цеолиты MEL, характеризующиеся более высокой степенью кристалличности, чем у цеолита, полученного без затравки.

В отсутствие кристаллической затравки при температуре 170 °С цеолит MEL кристаллизовался в виде сферических агрегатов размером 6–7 мкм, образованных стержнеобразными кристаллами (рисунок 1.12а). В отличие от работы [45], где увеличение количества затравки от 1 до 10 мас. % не оказывает значительного влияния на морфологию кристаллов (рисунок 1.11б-г), увеличение количества затравки от 2 до 50 мас. % цеолита BEA приводит к изменению формы кристаллов со сферической на стержнеобразную (рисунок 1.12в и г). Вопрос о роли присутствующих в реакционной смеси кристаллов цеолита BEA при этом остался открытым.

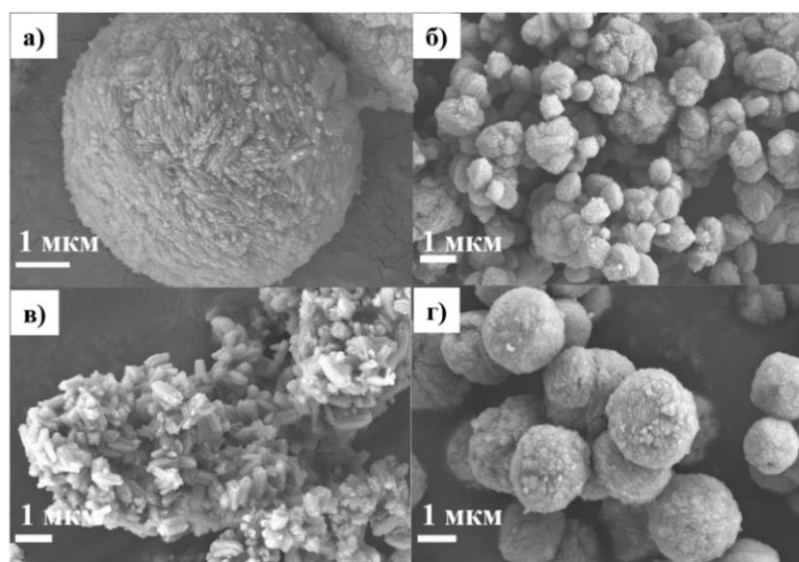


Рисунок 1.12 – СЭМ-Изображения цеолитов ZSM-11, полученных без затравки (а) и в присутствии затравки в виде кристаллов цеолита BEA в количестве б) 15%, в) 50%, г) 2% [47].

В работе [37] исследовали роль присутствия затравки на низкотемпературную кристаллизацию цеолита MEL при 120 °С. Цеолит MEL получали при одновременном использовании темплата 1,8-диаминооктана и затравки цеолита MEL. Затравку цеолита MEL получали из реакционной смеси состава $0,3\text{DAO} : 0,13\text{K}_2\text{O} : 0,011\text{Al}_2\text{O}_3 : 40\text{H}_2\text{O}$ в течение 9 суток при 120 °С. Из реакционной смеси того же состава, но содержащей 1-10 мас. % затравки, проводили кристаллизацию в течение 1-3 суток при 120 °С. Как следует из диаграммы, представленной на рисунке 1.20, при содержании затравки 1 и 4 мас. % цеолит MEL со 100% кристалличностью формируется через трое суток гидротермальной обработки. Использование 6 и 10 мас. % затравки позволяет сократить длительность синтеза при столь низкой температуре кристаллизации (120 °С) до 2 и 1 суток соответственно. Таким образом, данный подход позволяет сократить время кристаллизации в 9 раз по сравнению с гидротермальной кристаллизацией без затравки. Однако в работе не представлены данные, позволяющие сделать вывод о влиянии условий кристаллизации на морфологию и размер кристаллов получаемых цеолитов.

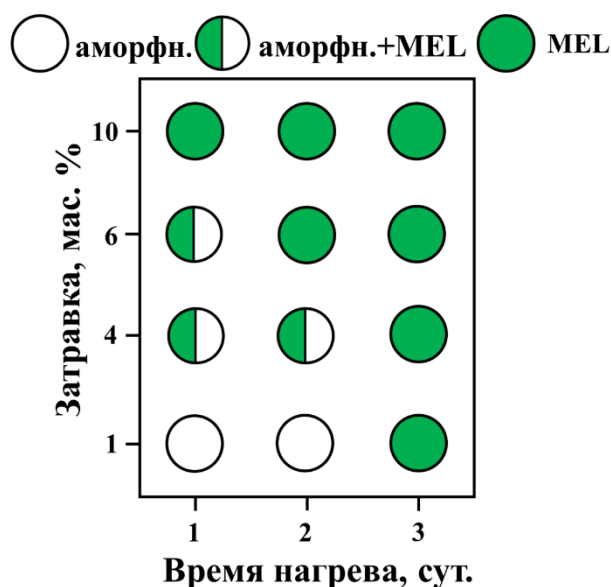


Рисунок 1.13 – Фазовый состав продуктов, полученных при 120 °С в присутствии 1,8-диаминооктана и затравки.

1.2.1.4. Двухстадийная кристаллизация

Как правило, кристаллизацию цеолитов проводят в диапазоне температур 150-180 °С. В общем случае, уменьшение температуры синтеза приводит к снижению скорости кристаллизации [37,40]. В цикле работ Минтовой [48–50] было установлено, что кристаллизация при температуре 80–90 °С позволяет получать кремнезёмный аналог цеолитов MFI и MEL (силикалит-1 и силикалит-

2 соответственно) в течение 10–68 ч в виде однородных кристаллов размером не более 100 нм. Однако выходы продукта таких низкотемпературных синтезов низкие. Логично предположить, что нанокристаллы, полученные при низкой температуре, могут выступать в роли затравки, влияющей на свойства продуктов кристаллизации при последующей высокотемпературной стадии. Такой приём синтеза цеолитов получил название двухстадийной кристаллизации. Данный приём активно применяется для синтеза цеолита MEL [11,51–53].

Общий подход двухстадийной кристаллизации заключается в проведении низкотемпературной стадии при 80–100 °С, в процессе которой формируются центры кристаллизации, и высокотемпературной стадии, температура и протекающие процессы которой типичны для синтеза высококремнистых цеолитов. К сожалению, ни в одной работе, посвященной двухстадийному синтезу цеолитов MEL и MFI, не охарактеризованы кристаллиты, получаемые на первой стадии, что связано как с трудностью их выделения, так и одновременным присутствием в реакционной смеси не превращенного алюмосиликатного материала. Поэтому оценка промежуточных нанокристаллов возможна только с использованием результатов, приведенных в работах, упомянутых выше.

Данные, представленные в таблице 1.3, отражают общие закономерности, присущие двухстадийной кристаллизации.

Наличие низкотемпературной стадии при прочих равных условиях синтеза приводит к значительному уменьшению размера формирующихся частиц цеолита MEL (примеры 1 и 2 таблица 1.3). В реакционных смесях с невысокой концентрацией темплата цеолит MEL кристаллизовался в виде сфероидных агрегатов, образованных игольчатыми нанокристаллами (примеры 1-5, 6-7) или призматическими нанокристаллами (пример 8). Размер нанокристаллитов зависит от длительности низкотемпературной стадии, примеры 1-5 таблицы 1.3.

В работе [11] увеличивали длительность низкотемпературной стадии и одновременно уменьшали длительность высокотемпературной стадии (τ_{90} и τ_{170} , соответственно, таблица 1.3), что привело к уменьшению как размеров агрегатов, так и уменьшению толщины игольчатых кристаллов с 200 до 70 нм. Скорее всего, данное явление связано с накоплением зародышей в условиях длительной низкотемпературной стадии, а увеличение числа центров кристаллизации, в свою очередь, приводит к закономерному уменьшению размера образующихся цеолитных частиц в соответствии с классическими законами цеолитного синтеза [54].

В работе [53] авторы получали цеолит MEL в условиях малого количества щёлочи и темплата. В качестве темплатов использовали тетрабутиламмония бромид и 1,2-фенилендиамин. Были получены цеолиты MEL с широким распределением кристаллов по размерам 1-6 мкм. К сожалению,

других характеристик цеолитов в работе не приведено. Примечательно, что полученные цеолиты MEL были использованы в качестве затравки для получения высококристаллических цеолитов MFI в бестемплатном синтезе.

Таблица 1.3 – Условия синтеза и свойства цеолитов MEL, полученных двухстадийной кристаллизацией

№	Исходные реагенты	Состав реакционной смеси, моль/моль SiO ₂				τ_{90} , ч	τ_{170} , ч	Размер кристаллов, мкм	Лит.
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	R	H ₂ O				
1	Силиказоль, Al ₂ (SO ₄) ₃ , NaOH, (C ₄ H ₉) ₄ NBr	0,138	0,015	0,016	20	0	48	6-20	[11]
2						24	26	6-7,5	
3						48	22	5-5,5	
4						96	16	2,8-3,5	
5						192	14	1,8-2,5	
6	Силиказоль, Al ₂ (SO ₄) ₃ , NaOH, (C ₄ H ₉) ₄ NBr	0,14	0,015	0,016	20	24	24	6,5-7,5	[51]
7	Силиказоль, Al ₂ (SO ₄) ₃ , NaOH, 1,8-диаминооктан							6-7	
8	Силиказоль, Al ₂ (SO ₄) ₃ , NaOH, (C ₄ H ₉) ₄ NBr	0,14	0,015	0,12	20	24	14	2,5-3,5	
9	Силиказоль, Al ₂ (SO ₄) ₃ , NaOH, (C ₄ H ₉) ₄ NBr	0,14	0,015	0,01	20	24	36	8-9	
10	Силикагель, NaOH, NaAlO ₂ , 1,2-фенилендиамин	0,02	0,014	0,007	18	24	24	-	[53]
11	Силикагель, NaOH, NaAlO ₂ , (C ₄ H ₉) ₄ NBr							-	

Стоит отметить, что сопоставление данных из работ [11,51,53] не даёт ответить на вопрос о влиянии количества натрия или гидроксид-ионов на размер и морфологию кристаллов.

Однако есть работы, где исследовали закономерности кристаллизации при различном способе введения алюминия в двухстадийной кристаллизации. Так, например, в работе [52]. С

исходным составом геля $0,14\text{Na}_2\text{O} : 0,015\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2 : 0,05\text{TBABr} : 20\text{H}_2\text{O}$, авторами было использовано три способа введения алюминия:

1. алюминий добавляли в исходную реакционную смесь, кристаллизацию проводили в две стадии при в течение 24 ч при 90°C и 24 ч при 170°C ;
2. алюминий добавляли после стадии 90°C , после чего проводили высокотемпературный этап в течение 12 ч;
3. алюминий добавляли после 6 ч кристаллизации при 170°C , после чего выдерживали при 170°C ещё 12 ч.

Также был получен образец без алюминия, полученный кристаллизацией в течение 24 ч при 90°C и 6 ч при 170°C . Как видно из кривых кристаллизации, медленнее всего происходит кристаллизация в системе, где алюминий присутствует изначально (рисунок. 1.14).

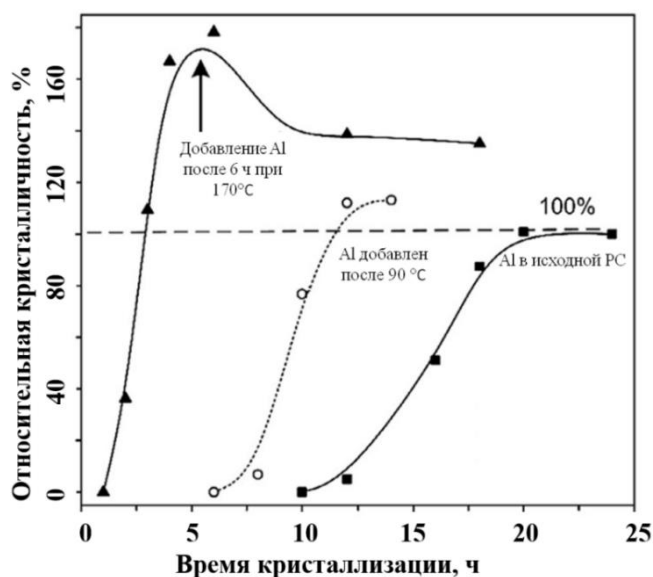


Рисунок 1.14 Кривые кристаллизации систем с различными способами ввода алюминия [52].

Как известно, кажущиеся энергии активации зародышеобразования и роста кристаллов для цеолитов MEL и MFI намного ниже в отсутствие алюминия [55], благодаря чему силикалы-2 кристаллизуются всего за 6 ч высокотемпературной гидротермальной обработки, а для кристаллизации смеси с алюминием потребовалось более 20 ч (рисунок 1.14). Как уже было описано ранее, рост кристаллов высококремнистых цеолитов обычно происходит при высокой температуре, а низкая температура способствует образованию зародышей. Тогда при введении алюминия после предварительной обработки при 90°C в системе будет большое количество зародышей, а процесс кристаллизации завершится за более короткое время. От способа введения алюминия также зависит размер и морфология кристаллов. Цеолит, полученный из системы без алюминия, представлен кристаллами

с гладкой поверхностью. Введение алюминия в систему любым способом реорганизует процесс формирования кристаллов, из-за чего их морфология изменяется (рисунок 1.15). В системе, где алюминий был в исходном геле, были получены сферические частицы размером около 5,5 мкм, состоящие из игольчатых нанокристаллов. Эта морфология сохранилась и при введении алюминия сразу после низкотемпературной обработки. Однако при введении алюминия в хорошо закристаллизованную систему после 6 ч при 170 °С получились эллипсоидные частицы размером 2х1,5 мкм, что связано с образованием большого количества зародышей, образовавшихся в геле без алюминия при 90 °С.

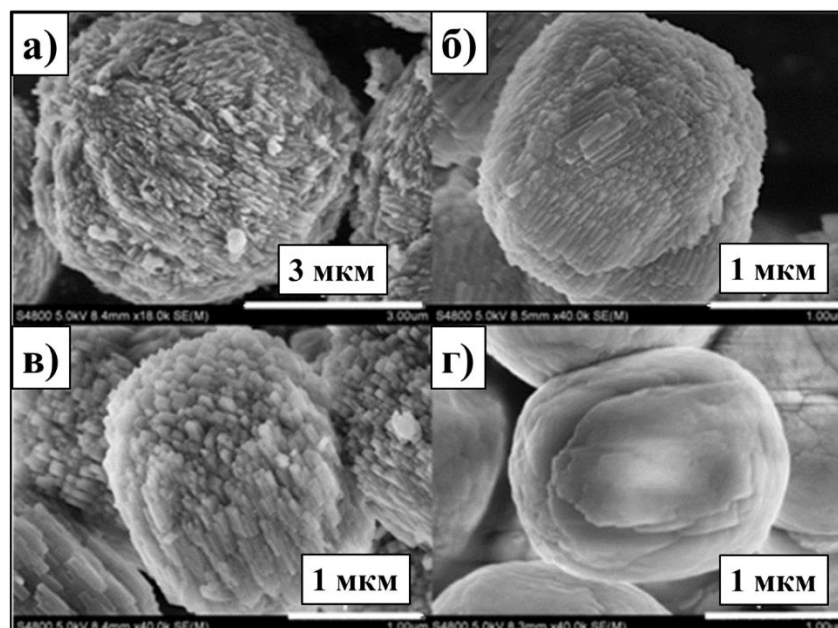


Рисунок 1.15 Изображения СЭМ иерархических цеолитов, приготовленных при добавлении алюминия на разных стадиях: а) Al в исходной реакционной смеси, б) Al добавлен после низкотемпературной стадии, в) Al добавлен после 6 ч при 170 °С, г) без Al [52].

1.2.2. Парофазная кристаллизация

Публикаций, посвящённых синтезу цеолита MEL методом парофазной кристаллизации, крайне мало [56,57]. В таблице 1.4. представлены реагенты и условия кристаллизации MEL данным методом.

В обеих работах свойства цеолитов, полученных методом парофазной кристаллизации, сравнивали с цеолитом MEL, полученным из реакционной смеси состава $1\text{SiO}_2 : 0,01\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,2\text{TBAOH} : 8,65\text{H}_2\text{O}$ гидротермальной обработкой в течение 4 суток при 180 °С. Однако сравнение, проведённое в работе [57], нельзя назвать корректным, т.к. использованы различные темплаты, источники алюминия и условия кристаллизации.

Таблица 1.4 – Реагенты и условия кристаллизации цеолитов MEL методом парофазной кристаллизации

№	Реагенты			Условия кристаллизации		Лит.
	Источник кремния	Источник алюминия	Темплат	Т, °С	Время, ч	
1	ТЭОС гексадецилтри- метоксисилан (ГДТМС)	третбутоксид алюминия	ТВАОН	180	12-96	[56]
2	ТЭОС	каолин, обра- ботанный кислотой, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=47$	ТВРОН (гидроксид тетрабу- тилфософа- ния)	160	9	[57]
3	ТЭОС	третбутоксид алюминия	ТВАОН	180	96	[56,57]

Ввиду того, что используемые темплаты не летучи, парофазную кристаллизацию осуществляли методом ПФК-В: кристаллизация геля с источниками натрия, алюминия и темплатом осуществлялась в парах воды, которую помещали на дно автоклава без контакта с гелем.

В работе [56] изучали влияние кремнийорганического сырья на процесс кристаллизации цеолита MEL. Кристаллизацию проводили из геля состава $0,01\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{SiO}_2 : 0,2\text{ТВАОН} : 8,65\text{H}_2\text{O}$. В случае использования ГДТМС его добавляли в гель в количестве 0,05 моль на 1 моль SiO_2 . Цеолит с высокой кристалличностью формируется в результате парофазной обработки в течение 96 ч. Полученный в этих условиях цеолит MEL представляет собой кристаллы неправильной формы размером около 500 нм (рисунок 1.16а).

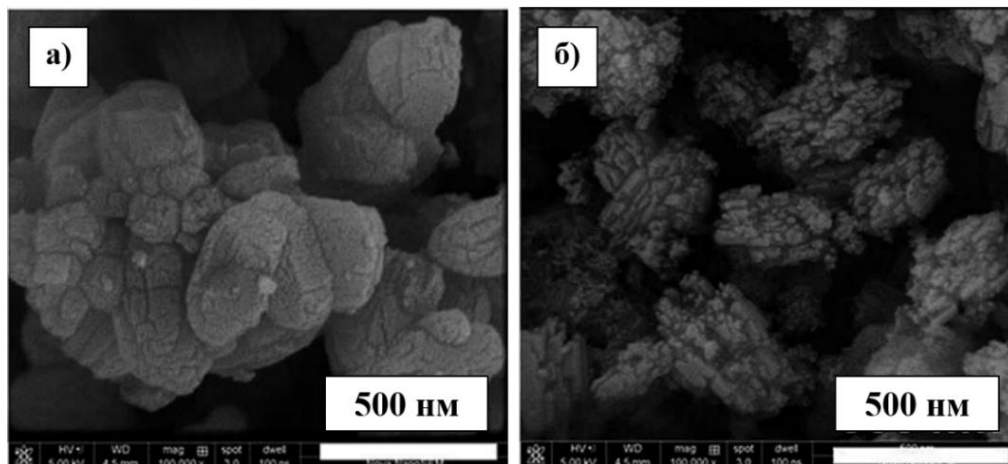


Рисунок 1.16 – Микрофотографии СЭМ цеолитов MEL, полученных а) без ГДТМС, б) в присутствии ГДТМС [56].

Кристаллизация в присутствии ГДТМС в сухом геле способствует ориентированному росту кристаллов, при котором ГДТМС формирует мезопоры и ингибирует слияние первичных зародышей. Как показывают микрофотографии СЭМ, представленные на рисунке 1.16, использование ГДТМС позволяет получать иерархические цеолиты MEL в виде агрегатов размером 380-480 нм, образованные нанокристаллами размером 35-60 нм. Однако присутствие ГДТМС ингибирует сам процесс кристаллизации: после 48 ч кристаллизации авторы по данным рентгеновской дифракции установили наличие аморфной фазы, в то время как в отсутствие ГДТМС за 48 ч получается полностью кристаллический продукт (рисунок 1.17а и б).

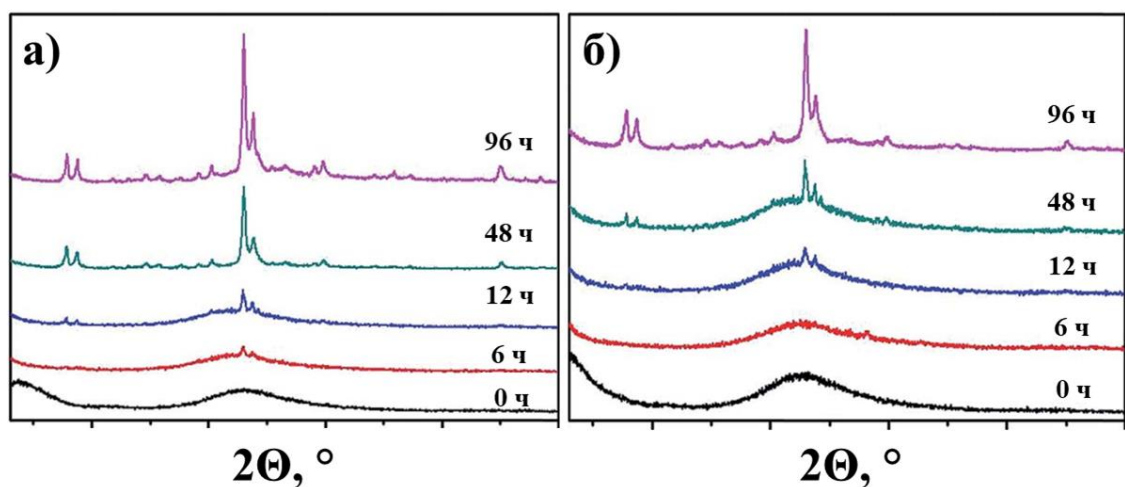


Рисунок 1.17 – Вид дифрактограмм геля в зависимости от времени кристаллизации а) без ГДТМС, б) в присутствии ГДТМС [56].

Как показывают текстурные характеристики синтезированных цеолитов MEL (таблица 1.5), в условиях парофазной кристаллизации ГДТМС не влияет на формирование микропористой цеолитной фазы (величины объемов микропор в образцах близки). В то же время, объем мезопор в цеолите MEL, полученном в присутствии ГДТМС, увеличивается в 10 раз. В совокупности с большой величиной внешней поверхности 252 м²/г, свидетельствуют о формировании иерархического цеолита MEL.

Таблица 1.5 – Пористые характеристики цеолитов MEL в работах [56] и [57]

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{внешн}$, м ² /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г
MEL в отсутствие ГДМС	317	160	0,12	0,05
MEL в присутствии ГДМС	363	252	0,11	0,54
MEL из каолина	428	228	0,11	0,30

В более простом исполнении цеолит MEL получен в работе [57]. В качестве источника алюминия использован легкодоступный каолин, а темплата – гидроксид тетрабутилфосфония. Мольный

состав геля после смешения реагентов $1\text{SiO}_2 : 0,019\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,09\text{ТВРОН} : 3\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизацию осуществляли также методом ПФК-В: гель высушивали, помещали в автоклав, на дно которого наливали воду. Однако точное количество воды в публикации не приведено.

Использование в качестве сырья каолина позволило получить кристаллы меньшего размера около 240 нм (рисунок 1.18). Иерархическая структура состоит из первичных нанокристаллов размером от 20 до 50 нм. При этом сами цеолитные кристаллы расположены упорядоченно (рисунок 1.18а), что связывают со слоистой структурой каолина.

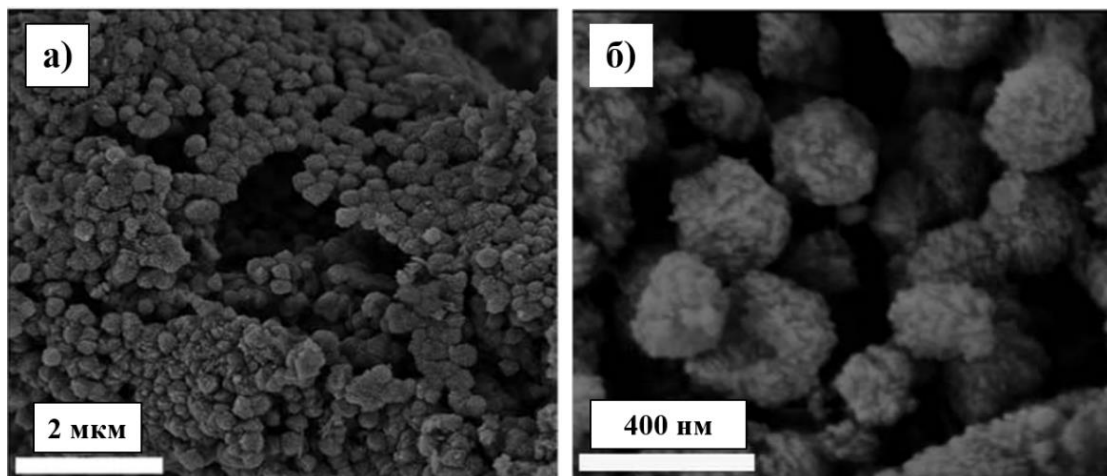


Рисунок 1.18 – Микрофотографии СЭМ цеолита MEL, полученного из каолина [57].

Пористые характеристики (таблица 1.5) полученного цеолита подтверждают образование иерархической структуры, однако, что именно поспособствовало её формированию, авторы не поясняют.

Таким образом, анализ научной литературы, посвящённой способам получения цеолита структурного типа MEL, позволяет установить следующее:

1. традиционно синтез цеолита MEL осуществляется методом гидротермальной кристаллизации в присутствии темплата при температурах 135-170 °C в течение 48-500 ч;
2. фазовая чистота получаемого цеолита определяется выбором структурообразователя: установлено, что гидротермальной кристаллизацией фазово-чистый цеолит MEL возможно получить в присутствии 1,8-диаминооктана, в то время как использование гидроксида тетрабутиламмония или его солей приводит к образованию примеси цеолита MFI;
3. при использовании в качестве второго темплата поверхностно активного вещества формируется иерархический цеолит MEL в виде агрегатов;

4. использование кристаллической затравки при синтезе цеолита типа MEL является эффективным инструментом регулирования скорости кристаллизации, а также морфологии и размера кристаллов, однако данный способ усложняет процесс получения цеолита, т.к требует предварительной кристаллизации затравки;
5. введение низкотемпературной стадии способствует уменьшению размеров кристаллов цеолита, однако представленные в литературе сведения не позволяют установить однозначную связь между параметрами двухстадийного синтеза, составом реакционной смеси и физико-химическими свойствами получаемого цеолита MEL;
6. метод парофазной кристаллизации позволяет получить фазовоочищенный цеолит MEL за 9 ч в присутствии гидроксида тетрабутилфосфония или за 48 ч – гидроксида тетрабутиламмония; однако число публикаций, посвящённых получению цеолита MEL данным способом, всего две, что указывает на то, что особенности данного метода и специфика свойств получаемых материалов очень мало изучены.

1.3. Каталитические свойства цеолита типа MEL

1.3.1. *Применение цеолита типа MEL в катализе*

Цеолиты MEL и MFI являются твёрдыми кислотно-основными катализаторами нефтехимических процессов, направленных на получение высококачественного топлива и производство ценных нефтехимических продуктов. Немаловажную роль в этом играет топология пористой структуры цеолита, что определяет формселективность катализаторов. Нередко цеолиты MEL и MFI демонстрируют схожие каталитические свойства в реакциях из-за сходства плотности структуры и размера пор, однако в некоторых процессах наблюдают преимущество одной структуры над другой. Можно выделить ряд реакций, где был успешно применён цеолит MEL.

Превращение низших спиртов

Изучение каталитической активности цеолита типа MEL в превращениях спиртов C_1 - C_4 интересно с точки зрения возможности его использования для разработки каталитических процессов с участием альтернативных источников сырья [58–61].

Авторы [58] сравнили каталитические свойства цеолитов различных структурных типов в реакции превращения *n*-бутанола в углеводороды: среднепористые MFI и MEL; широкопористые LTL и FAU. На цеолитах MEL и MFI при более высоких температурах в жидкой фракции продуктов в основном были получены ароматические углеводороды (таблица 1.6), в то время как на

широкопористых цеолитах – олефины. Состав продуктов реакции при различных температурах на цеолитах MEL и MFI практически идентичен (таблица 1.6), из чего авторы делают вывод о близости природы активных центров и пористой структуры катализаторов.

Таблица 1.6 – Состав жидких продуктов конверсии н-бутанола в углеводороды [58]

Катализатор	T, °C	Алканы, мол.%	Алкены, мол.%	Ароматические соединения, мол.%
MFI	300	40	43	17
	325	30	12	58
	350	28	10	62
	400	25	8	67
MEL	300	39	46	16
	325	35	11	54
	350	33	10	57
	400	28	10	62
LTL	300	38	40	22
	325	36	37	27
	350	39	38	27
	400	33	39	28
FAU	300	39	41	20
	325	35	39	26
	350	34	38	28
	400	36	34	32

В работе [59] авторы подробно изучали свойства цеолита MEL в процессе превращения этанола в углеводороды. На первом этапе авторы сравнивали в одних и тех же условиях цеолиты MEL и MFI, обладающие близкими физико-химическими характеристиками (отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). Было установлено неоспоримое преимущество структуры MEL над MFI. Как видно из диаграммы, представленной на рисунке 1.19, цеолит MEL продемонстрировал более высокую стабильность работы как при 350, так и 400 °C: более высокая начальная селективность по C_{4+} алифатическим углеводородам лишь незначительно падает через 15 ч эксперимента, а повышение селективности по C_2 - C_3 олефинам заметно меньше, чем на цеолите MFI. Эти преимущества авторы связывают в основном с более низкой плотностью кислотных центров в цеолите MEL, чем у MFI с таким же отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, и с большими объёмами пересечения каналов в структуре цеолита.

При этом во фракции ароматических продуктов на цеолите MEL при температуре 350 °C образовывалось почти в два раза больше изомеров триметилбензола по сравнению с цеолитом MFI (10,8 и 5,8 % соответственно), что авторы связывают с диффузионными ограничениями в синусоидальных каналах цеолита MFI.

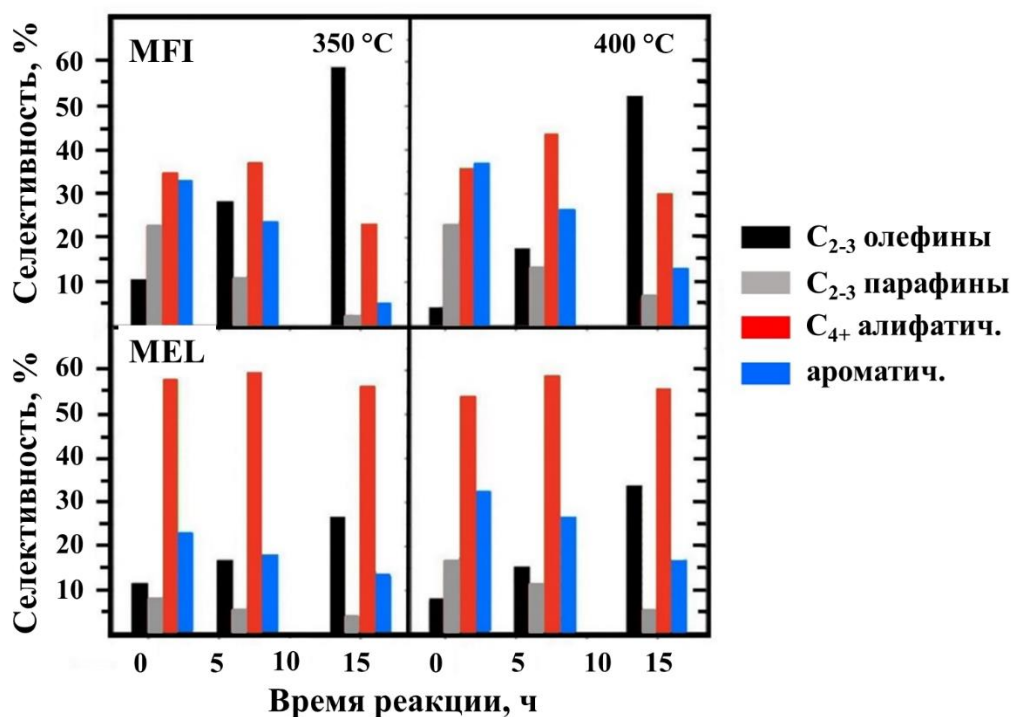


Рисунок 1.19 – Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения этанола в присутствии цеолитов MFI и MEL [59].

На рисунке 1.20 представлено влияние мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на превращение этанола в углеводороды при 400 °C.

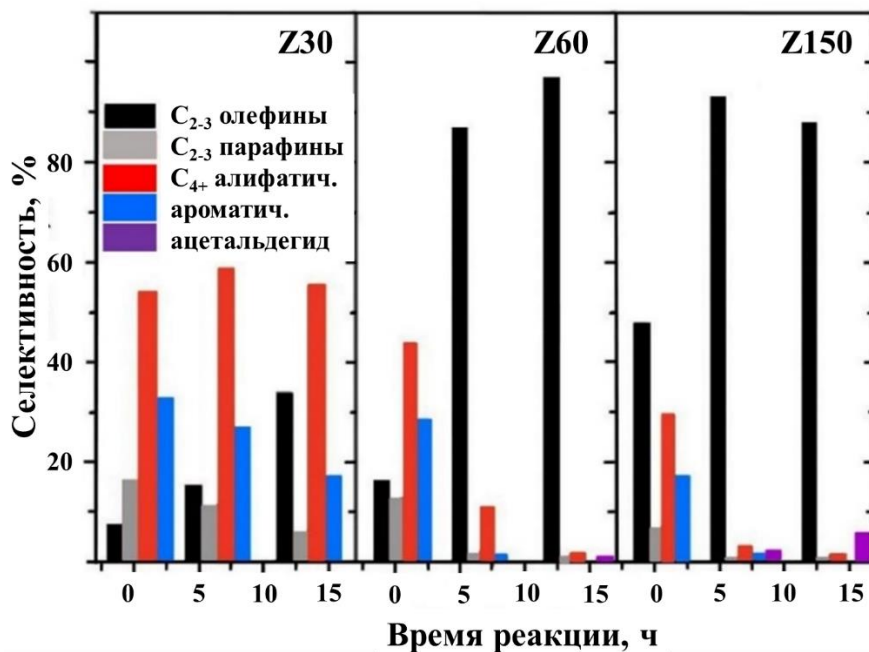


Рисунок 1.20 – Влияние мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите MEL на состав продуктов [59].

По мере роста отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ начальная селективность образования этилена возрастает. Данное явление авторы связывают с уменьшением количества кислотных центров, на которых протекает превращение этилена в углеводороды. Увеличение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите MEL до 150 приводило к заметному ускорению дезактивации катализатора и появлению ацетальдегида в продуктах реакции (рисунок 1.20). Примечательно, что содержание триметилбензолов в продуктах реакции росло с 6,6 до 8,5% с увеличением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в то время как общий выход ароматических соединений падал. Авторы предполагают, что образование триметилбензолов может происходить не только на центрах ароматизации. Увеличение выхода триметилбензолов хорошо коррелирует с дезактивацией катализатора. Снижение количества кислотных центров приводит к более быстрой дезактивации, которую объясняют образованием прекурсоров кокса внутри пересечений каналов цеолита.

Примечательна работа [60], где сравнивали каталитические характеристики цеолитов с 10-членными каналами (MFI, MEL, TON, EU-1) в конверсии метанола в олефины. Было установлено, что эффективность цеолитного катализатора в данном процессе сильно зависит от структуры. Так, цеолиты с трёхмерной структурой MEL и MFI демонстрировали заметно более высокую конверсию и стабильность работы (рисунок 1.21), чем одномерные структуры TON и EU-1. Сильную дезактивацию TON и EU-1 связывают с быстрой блокировкой одномерных каналов цеолитов.

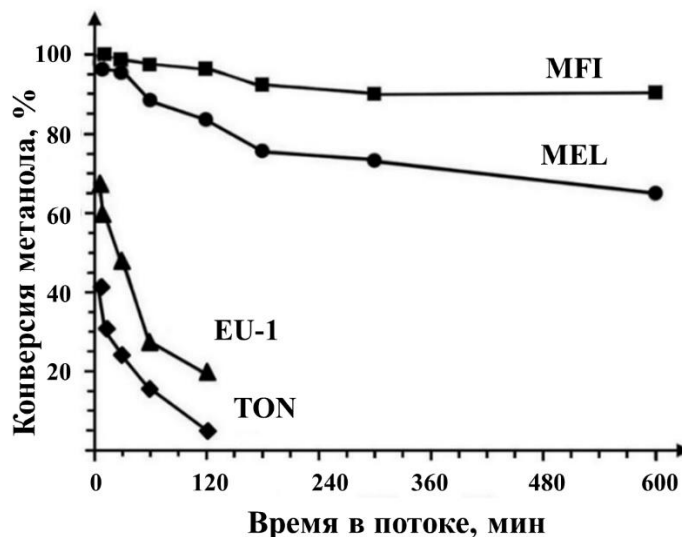


Рисунок 1.21 – Конверсия метанола на цеолитах типа MFI, MEL, EU-1 и TON. Условия реакции: атмосферное давление, 300 °С, объемная скорость метанола 5 ч⁻¹.

На всех катализаторах основным продуктом реакции являлся пропилен (рисунок 1.22), однако наиболее селективным в образовании пропилена оказался цеолит MFI.

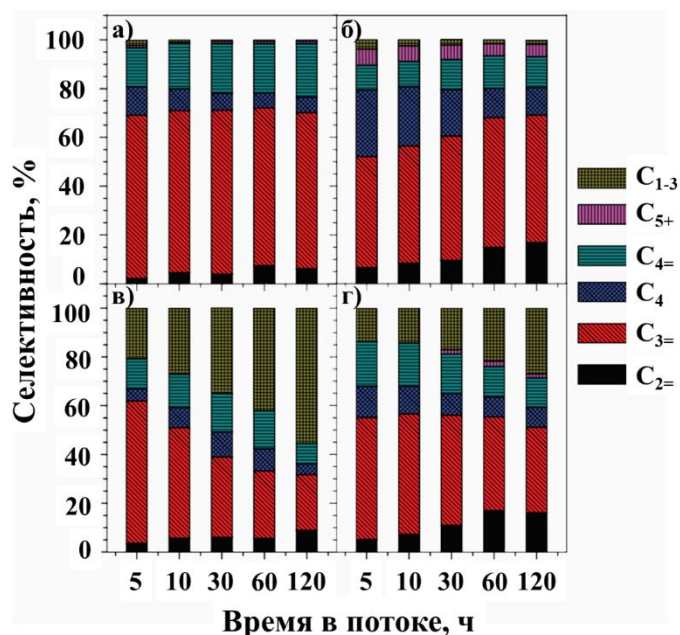


Рисунок 1.22 – Селективность по продуктам реакции превращения метанола в олефины а) MFI, б) MEL, в) TON, г) EU-1 [60].

Интересно, что наибольшую селективность по бутану обнаружили при использовании в качестве катализатора цеолита MEL. Данный эффект можно объяснить прямой структурой каналов и адсорбционными свойствами цеолита MEL. Известно, что адсорбционная способность этой структуры по отношению к бутилену значительно выше, чем у MFI [61], что, в свою очередь, повышает вероятность превращения бутена в бутан благодаря реакции гидридного переноса. Тот же гидридный перенос способствует протеканию ароматизации, из-за чего выход C_{5+} углеводородов в продуктах реакции на цеолите MEL выше, чем на остальных цеолитах (рисунок 1.22б).

Авторы [62] сравнивали каталитические свойства цеолитов MFI и MEL в превращении метанола в углеводороды. Для сравнения были выбраны образцы с одинаковым размером кристаллов (0,2-1 мкм) и отношением Si/Al (32,7 и 36,8). Было обнаружено, что при использовании MFI преимущественно образуются C_8 -ароматические соединения (ксилолы), а структура MEL больше способствует образованию C_9 -ароматических (1,2,4-триметилбензол) соединений. Кроме того, цеолит MEL продемонстрировал большую устойчивость к дезактивации. Данные различия объясняют, исходя из следующих положений:

- 1) размер пересечений каналов, где расположены кислотные центры, больше у цеолита MEL, что позволяет формироваться переходным комплексам, ведущим к образованию более крупных ароматических продуктов;

- 2) разница в структуре каналов (синусоидальные или прямые) влияет на диффузию продуктов из пористой структуры и образование кокса.

Алкилирование и диспропорционирование ароматических соединений

Авторами [62] изучено влияние топологии каналов цеолитов MEL и MFI на протекание реакции алкилирования *n*-ксилола метанолом. Установлено, что MEL обладает большей алкилирующей активностью в реакции алкилирования *n*-ксилола, чем MFI: конверсия *n*-ксилола в алкилароматические продукты составляет 35,8 и 5,7 % для цеолитов MEL и MFI соответственно.

В более позднем исследовании [63] 2016 года сравнивали среднепористые цеолиты с 10-членными каналами (SFV, IMF, MFI и MEL) на предмет взаимосвязи между структурой пор и кислотностью в алкилировании толуола изопропиловым спиртом, а также диспропорционировании толуола. Характеристики цеолитов приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Физико-химические свойства катализаторов на основе среднепористых 10-членных цеолитов [63]

Цеолит	Размер каналов, Å	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общ} , см ³ /г	Si/Al
IMF	5,5×5,6; 5,3×5,9	331	0,14	0,18	33,8
SFV	5,1×8,2; 5,6×5,6; 5,0×5,5	402	0,14	0,45	40,0
MFI	5,1×5,5; 5,3×5,6	423	0,16	0,25	34,5
MEL	5,3×5,4	298	0,15	0,20	33,0

Обнаружено, что различные размеры пор цеолитов и их пространственная организация определяют активность катализаторов в конверсии толуола и их селективности по п-цимолу (рисунок 1.23).

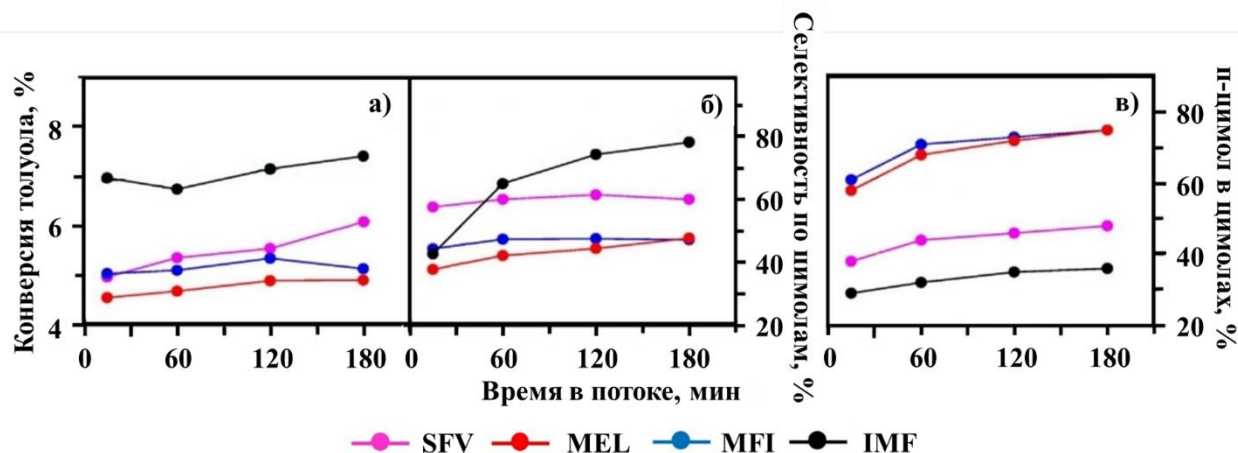


Рисунок 1.23 – Зависимости от времени в потоке а) конверсии толуола; селективности б) по цимолу и в) по п-цимолу.

Орто- и пара-цимолы образуются как продукты первичного алкилирования толуола изопропиловым спиртом, а селективность контролируется диффузией каждого из изомеров внутри каналов цеолита. Чем больше размер пор, тем больше изомерный состав цимолов соответствует термодинамическому. По этой причине для среднепористых цеолитов MEL и MFI (таблица 1.7) наблюдается высокая пара-селективность около 75%, рисунок 1.23в. Наибольшая конверсия толуола была достигнута при использовании IMF (7 %), а для MFI, MEL и SFV – около 5 % (рисунок 1.23а). Данные различия авторы связывают с меньшими диффузионными ограничениями из-за размеров каналов цеолита IMF $5,3 \times 5,9$ Å. Катализаторы имеют различную селективность образования цимолов (рисунок 1.23б), что определяется особенностями их структур. Цеолиты MFI, MEL и SFV (селективности образования цимолов около 50 % для MEL и MFI, 60% для SFV) демонстрировали относительно невысокую селективность образования цимолов в течение 3 ч из-за образования большого количества н-пропилтолуолов. В то время как при использовании цеолита IMF селективность образования цимолов значительно возрастает через 3 ч с 40 % до 80 % (рисунок 1.23б). Это связано с тем, что в местах пересечения каналов, где происходят бимолекулярные превращения цимолов в н-пропилтолуолы, кислотные центры со временем дезактивируются.

Наибольшая начальная конверсия реакции диспропорционирования толуола была достигнута также в присутствии цеолита IMF (около 15 %), в присутствии других цеолитов она составляет менее 5% (рисунок 1.24а). Авторы объясняют этот факт наличием более крупных пор в цеолите IMF и более высокой концентрацией кислотных центров.

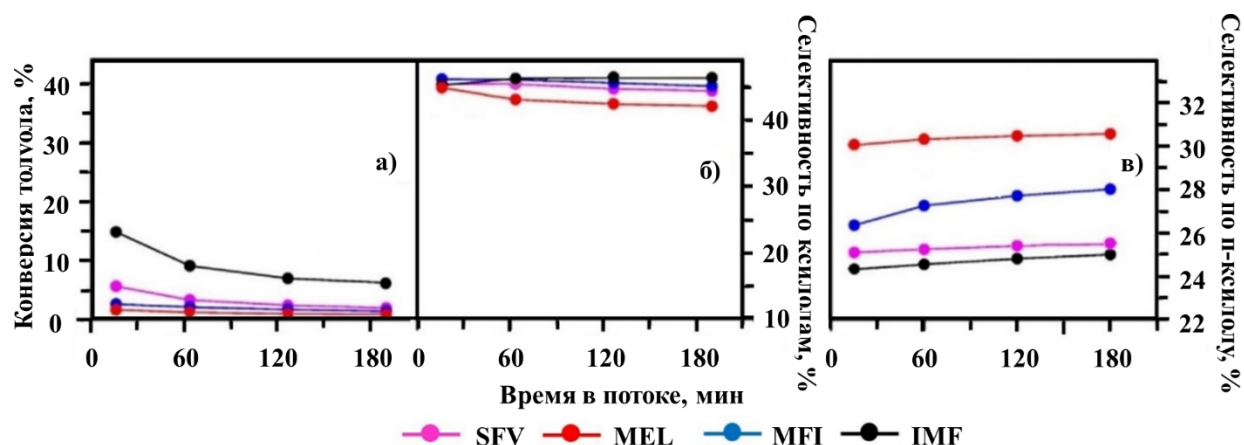


Рисунок 1.24 – Зависимости от времени в потоке а) конверсии толуола; селективности б) по ксилолам и в) по п-ксилолу.

Как видно на зависимостях, представленных на рисунке 1.24в, цеолиты демонстрируют существенную разницу в селективности образования п-ксилола. Самую низкую селективность наблюдали на цеолите IMF. У цеолита SFV селективность также ниже, чем у MFI и MEL. Эти результаты

свидетельствуют о том, что в системе каналов цеолита SFV транспорт молекул менее ограничен по сравнению с цеолитами MFI или MEL. Поскольку большая часть кристаллов SFV состоит из структуры MEL, предполагается, что 12-членные каналы играют доминирующую роль в диффузии реагентов и продуктов в цеолите SFV.

Таким образом, авторами было показано, что, в отличие от реакции алкилирования толуола изопропиловым спиртом, свойства исследованных цеолитов в реакции диспропорционирования толуола определяются как размером каналов, так и концентрацией кислотных центров. В обоих процессах цеолиты MFI и MEL показали наибольшую пара-селективность.

Метилирование бензола метаном

Одной из актуальных задач химической промышленности является переработка метана. Большое количество исследований посвящено разработке способов превращения инертного метана в ценные продукты. Авторами [64] проведено сравнительное исследование каталитических свойств в реакции прямого метилирования бензола метаном в присутствии кобальтсодержащих катализаторов на основе цеолитов MEL и MFI.

Авторами была получена серия из четырёх цеолитов, свойства которых приведены в таблице 1.8. Образцы с более высоким Si/Al имеют обозначение HS, а с низким – LS.

Таблица 1.8 – Характеристики катализаторов метилирования [64]

Название	Si/Al	Co/Al	V _{микро} , см ³ /г	Распределение кобальта, %	
				α-позиция	β-позиция
Co-MFI-HS	36	0,23	0,16	39	58
Co-MFI-LS	18	0,29	0,16	21	76
Co-MEL-HS	36	0,37	0,17	44	54
Co-MEL-LS	17	0,36	0,16	31	65

Кобальт вводили посредством ионного обмена. Интересно, что для цеолита MFI молярное отношение Co/Al немного увеличивается с уменьшением отношения Si/Al, в то время как для цеолита MEL независимо от отношения Si/Al отношение Co/Al постоянно и равно 0.36. Степень обмена на кобальт в цеолите MEL также выше, чем для MFI, что свидетельствует о наличии большего количества близко расположенных пар алюминия при одинаковом соотношении Si/Al [65].

Предполагается, что льюисовские кислотные центры двухвалентного кобальта являются активными центрами в процессе метилирования бензола. В данном исследовании установлено, что конверсия метана зависит от положения кобальта в структуре. Из данных ИК-спектроскопии

диффузного отражения определено, что катионы Co^{2+} в основном могут располагаться на двух типах ионообменных центров (таблица 1.8), так называемых α - и β -позициях (рисунок 1.25).

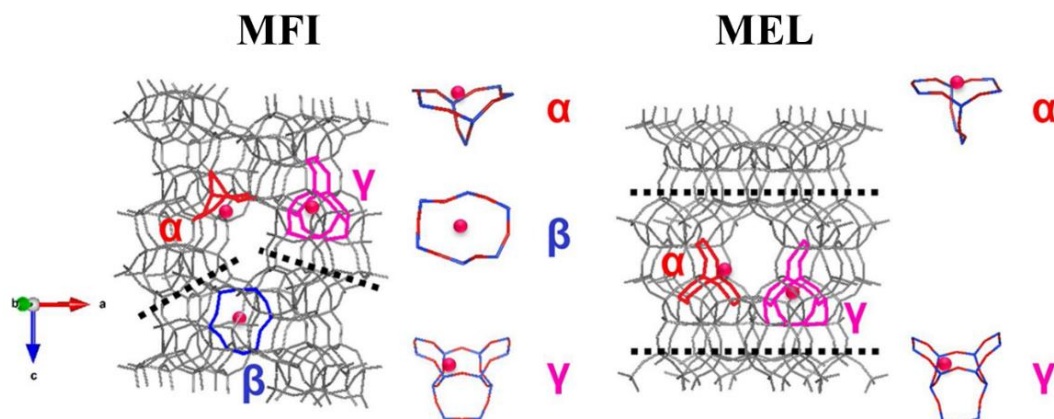


Рисунок 1.25 – Схематическое изображение структур и возможных ионообменных центров кобальта в цеолитах MFI и MEL [64].

После ионного обмена в цеолите MEL в α -позициях расположено больше катионов кобальта, чем в цеолите MFI (таблица 1.8).

Независимо от структуры, цеолитные катализаторы с более низким отношением Si/Al демонстрируют более высокую селективность метилирования и устойчивость к коксообразованию.

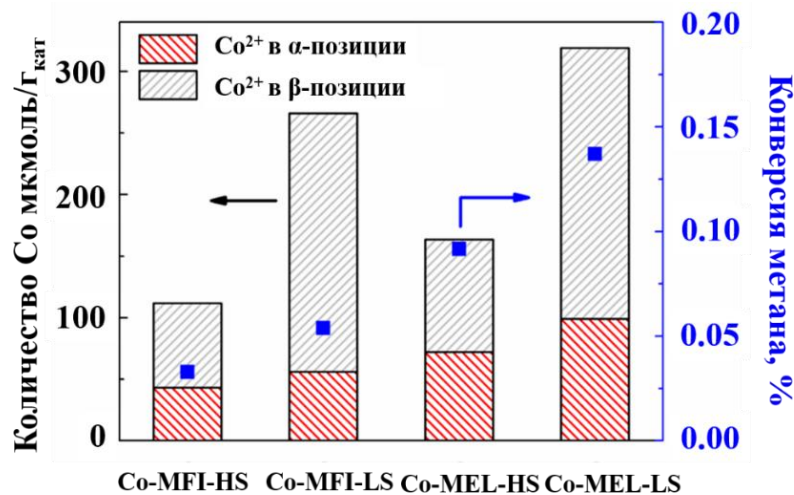


Рисунок 1.26 – Связь конверсии метана с количеством катионов кобальта в α -позициях [64].

Кроме того, обнаружена корреляция между конверсией метана и количеством кобальта в α -позициях (рисунок 1.26). Данное исследование показало, что кобальтсодержащий цеолит MEL является перспективным катализатором метилирования бензола метаном.

Таким образом, в ряде важных нефтехимических процессов цеолит типа MEL является достойной альтернативой катализаторам на основе цеолита MFI, а в некоторых случаях и превосходит

их. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвящённых каталитическим свойствам цеолита MEL, его применение в некоторых процессах мало изучено. К таким промышленно важным процессам можно отнести олигомеризацию и гидроконверсию *n*-алканов.

1.3.2. Олигомеризация олефинов

Олигомеризация лёгких алкенов является важным промышленным процессом, направленным на получение моторных топлив, смазочных материалов, смол, моющих средств, красителей и присадок. В промышленности в качестве сырья для олигомеризации бутенов используют отходящие газы нефтепереработки, а именно бутан-бутиленовую фракцию, которую получают в процессе каталитического крекинга. В качестве катализаторов реакции олигомеризации испытано множество соединений: металлоорганические координационные полимеры [66,67], аморфные алюмосиликаты [68], мезоструктурированные алюмосиликаты [69], ионообменные смолы и ионные жидкости [70,71]. Однако среди всего многообразия катализаторов для олигомеризации наибольшее внимание привлекают цеолиты, благодаря лёгкой регенерации, экологичности, развитой системе микропор и, конечно, формселективности. С точки зрения качества получаемого топливного продукта (особенно дизельного) и для продления срока службы катализатора желательно получать менее разветвленные молекулы. Также необходимо избегать образования тяжёлых полиароматических соединений, которые приводят к закоксовыванию катализатора. Поэтому наиболее предпочтительными среди цеолитов для использования в качестве катализатора в реакции олигомеризации являются цеолиты со средними размерами пор, в частности, MFI. Цеолиты с более крупными порами, как правило, быстро дезактивируются.

1.3.2.1. Механизм олигомеризации

Олигомеризация олефинов на цеолитных катализаторах происходит по классическому карбений-ионному механизму. Механизм олигомеризации схематично изображён на рисунке 1.27. Олигомеризация по катионному механизму может происходить как на кислотных центрах Льюиса, так и Брёнстеда [72]. Однако в случае реакции на кислотных центрах Льюиса (рисунок 1.27а) образуется промежуточный карбокатион, а как результат, в основном образуются более разветвлённые продукты.

Для реакции на брёнстедовских кислотных центрах были предложены два механизма реакции. В первом случае реакция идёт через образование промежуточных ионов карбения (рисунок

1.27в), которые приводят к образованию разветвленных олигомеров, во втором – поверхностной алкоксильной группы, что приводит к образованию линейных олигомеров (рисунок 1.27б).

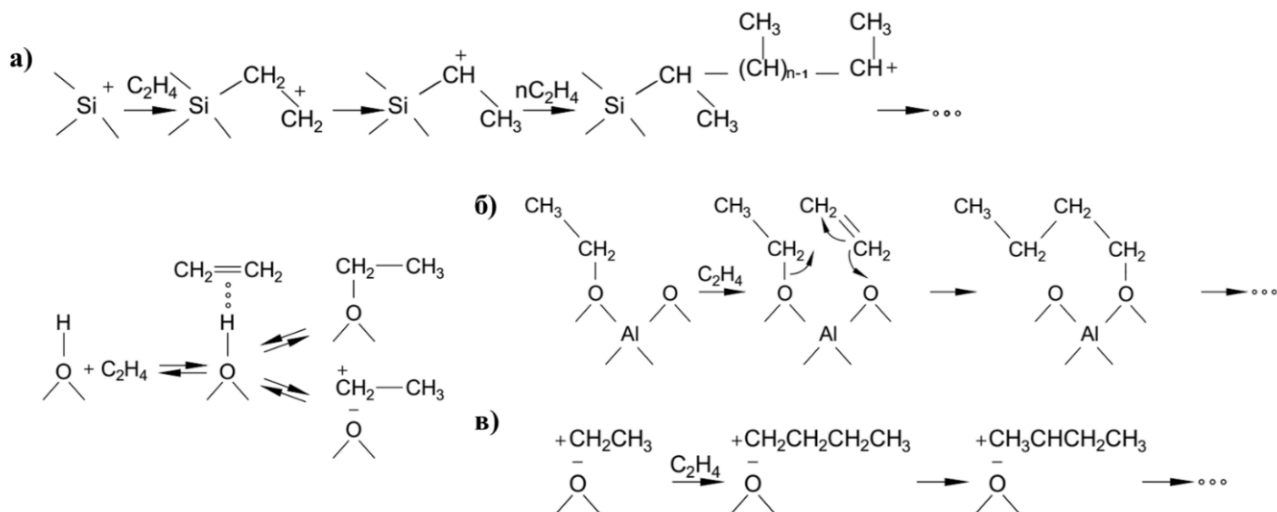


Рисунок 1.27 – Механизм катионной олигомеризации а) на кислотных центрах Льюиса; б), в) на кислотных центрах Брэнстеда [72].

Обрыв роста цепи может происходить в результате переноса протона, в результате чего регенерируется кислотный центр. Образовавшиеся олигомеры могут крекироваться, изомеризоваться и вновь олигомеризоваться. Помимо основной реакции протекают и побочные процессы изомеризации, диспропорционирования, метильного и гидридного переносы, циклизации, крекинга и ароматизации. От соотношения скоростей этих процессов зависит распределение продуктов реакции. Таким образом, продукты процесса олигомеризации включают в себя весь спектр алкенов, от этилена до тетрамеров исходных алкенов. Стоит отметить, что распределение продуктов реакции зависит от конверсии: при более низких её значениях преобладают димеры и тримеры (т.е. первичные продукты), при повышении конверсии распределение продуктов реакции по фракциям становится более равномерным [73,74].

1.3.2.2. Свойства катализаторов олигомеризации

Среди цеолитов чаще всего в качестве катализатора реакции олигомеризации используют цеолит MFI. Данный выбор связан с наличием в них среднего размера пор, из-за чего в каналах цеолита образуются преимущественно моноразветвлённые продукты. Однако при повышении температуры становится возможным образование биразветвлённых изомеров [75]. Кроме того, относительно небольшой размер пор затрудняет образование прекурсоров кокса (полиароматических соединений), что обуславливает меньшую скорость его дезактивации по сравнению с

широкопористыми цеолитами. Влияние топологии и размеров пор в олигомеризации пропилена продемонстрировано в работах [76,77], где в качестве катализаторов изучены цеолиты структурных типов MFI, MOR (морденит), OFF (оффретит), FAU (фожазит), MAZ (омега). Степень разветвлённости продуктов реакции однозначно связана с размерами пор и увеличивается в ряду: OFF($6,6 \times 3,4$) < MFI ($5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$) < MOR ($6,5 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$) < FAU ($7,4 \text{ \AA}$) < MAZ ($7,5 \text{ \AA}$). Установлено, что широкопористые цеолиты FAU, MOR и MAZ быстро дезактивируются, так как в порах данных структур без затруднений образуются большие ароматические молекулы, которые впоследствии их блокируют.

В процессе олигомеризации олефинов решающую роль играет кислотность катализатора. Параметр, напрямую отображающий количество кислотных центров в цеолитном катализаторе – отношение Si/Al. Влияние данного параметра было изучено в работах [78–80]. В работе [79] исследовали поведение цеолитов MFI с различной кислотностью в реакции олигомеризации этилена. Конверсия этилена с ростом количества кислотных центров линейно возрастала, но вместе с тем выход олефинов уменьшался. Это объясняется тем, что с повышением количества кислотных центров увеличивается вклад побочных процессов, в частности гидридного переноса, который приводит к обрыву цепи и образованию ароматических соединений. В другом исследовании [80] было установлено, что по мере уменьшения отношения Si/Al в цеолите MFI удельная активность на кислотный центр катализатора в реакции олигомеризации пропилена уменьшается, в то время как селективность по димерам возрастает. Аналогичные эффекты наблюдали авторы [78] при олигомеризации 1-бутена на цеолите MFI. Скорость дезактивации возрастала с уменьшением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Данный эффект напрямую связан с увеличением плотности кислотных центров с ростом отношения Si/Al. Высокая плотность кислотных центров является причиной образования ароматических соединений, что также приводит к дезактивации катализатора. Кроме того, образующиеся в ходе реакции олигомеры адсорбируются на соседних кислотных центрах, и чем больше плотность этих центров, тем больше возникает стерических затруднений для дальнейшего протекания реакции. Стоит отметить, что на эту ситуацию можно повлиять, изменяя условия процесса. Так, в работе [78] было показано, что в условиях низкого давления (1,5 бар) скорость дезактивации уменьшается при увеличении температуры реакции с 225 до 325 °C, что связано с более активной десорбцией олигомеров с активных центров.

Помимо плотности кислотных центров, важное значение имеет распределение центров по поверхности цеолитного кристалла. Брёнстедовские кислотные центры могут располагаться как внутри пор цеолита, так и на его внешней поверхности. В работе [81] с помощью ионного обмена с нитратом

натрия была получена серия образцов цеолита H,Na-MFI с близкой концентрацией кислотных центров Брёнстеда на внешней поверхности (от 4,2 до 6,9 мкмоль/г), но с различной общей их концентрацией (23-235 мкмоль/г). Обнаружено, что различия в снижении конверсии и количестве образовавшегося кокса на всех катализаторах незначительны. Авторы предполагают, что именно концентрация брёнстедовских кислотных центров на внешней поверхности определяет устойчивость катализатора олигомеризации к дезактивации.

Ещё одним важным параметром катализатора является размер кристаллов. В работе [5] исследовали каталитические свойства цеолитов MFI с близкими физико-химическими характеристиками и с различными размерами кристаллов. Показано, что уменьшение размеров кристаллов от 3 до 0,2 мкм приводит к увеличению начальной скорости превращения бутилена, что говорит о влиянии внутрикристаллической диффузии. Кроме повышения активности, уменьшение размеров кристаллов катализатора сопровождается интенсивным коксообразованием и сдвигом селективности в сторону образования более лёгких углеводородов. Эти эффекты объясняются высокой изомеризирующей активностью кислотных центров на внешней поверхности. Изомеризация олигомеров на внешней поверхности кристаллов приводит к увеличению вклада побочных процессов крекинга, переноса водорода, циклизации и ароматизации, из-за чего катализатор быстрее дезактивируется.

Таким образом, эффективный катализатор олигомеризации должен обладать достаточно малыми размерами кристаллов для высокой активности и умеренной концентрацией брёнстедовских кислотных центров на внешней поверхности для увеличения устойчивости к дезактивации.

1.3.2.3. Применение цеолита типа MEL в олигомеризации олефинов

Число исследований, посвящённых применению цеолита MEL в качестве катализатора в реакции олигомеризации незначительно [47,82].

В работе [82] исследовали каталитические свойства цеолитов в реакции олигомеризации. В качестве сырья использовали фракции углеводородов состава: 2-бутен (16 %); пропан (78 %); пентан (6 %). Используемые катализаторы представлены широким спектром цеолитов с различной топологией каналов: 10-членные поры без пересечений (структурные типы TON, MRE и AEL); 10-членные поры, пересекающиеся с 8-членными (структурный тип FER); пересекающиеся 10-членные каналы (типы MFI и MEL), 10- и 12-членные каналы без пересечений (MWW) и пересекающиеся 12-членные каналы (BEA). Стоит отметить, что в работе не приведены данные по размерам кристаллов, сами цеолиты характеризуются различными отношениями Si/Al, а результаты каталитических

экспериментов представлены при разных температурах, что делает затруднительным сравнение каталитических характеристик (таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Конверсия и распределение продуктов реакции олигомеризации бутена-2 на различных цеолитах [82]

Тип структуры	Si/Al	T, К	Конверсия, %	Распределение продуктов, мас. %				
				C ₆ -C ₇	C ₈	C ₉ -C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
MFS	27	353	89	0,3	85,7	1,1	12,8	0,0
AEL	50	383	82	0,9	60,5	9,9	24,9	3,8
BEA	12,5	393	79	1,2	50,7	14,1	28,9	5,0
FER	6,2	413	66	1,5	69,5	7,6	19,8	1,6
AEL	-	413	73	1,4	60,7	7,7	24,8	5,5
MEL	45	413	90	2,3	56,6	10,8	26,8	3,6
TON	30	423	82	0,9	57,6	4,0	30,4	7,2
MWW	45	433	95	6,1	52,2	22,2	19,5	0
MFI	26	435	72	5,9	56,8	13,9	23,4	0

Распределение по продуктам на цеолитах MEL и MFI представлено на рисунке 1.35.

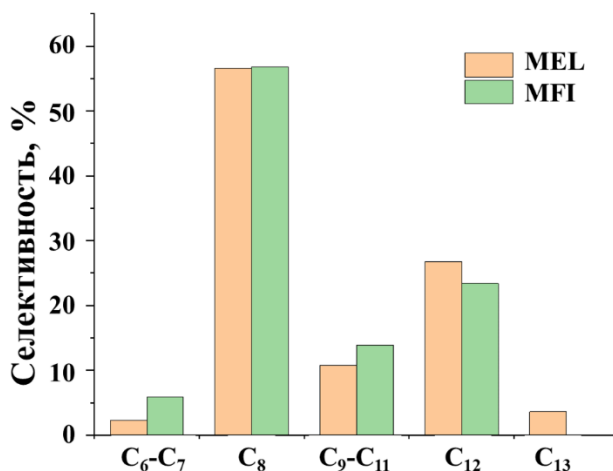


Рисунок 1.28 – Распределение по продуктам реакции для цеолитов MEL и MFI.

Значительных различий в распределении продуктов нет, за исключением того, что при использовании в качестве катализатора цеолита MFI не обнаруживают в продуктах реакции фракцию C₁₃. Однако авторы оставляют этот факт без объяснения.

Ранее было показано, что использование различных темплатов является ключевым параметром контроля свойств цеолита на стадии получения, по этой причине вызывает интерес работа [83]. Авторы использовали в качестве катализаторов реакции олигомеризации пропилена цеолиты MEL и MFI, а также их сокристаллизаты, полученные с помощью различных темплатов. Свойства цеолитов представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Характеристики цеолитов, полученных с использованием различных темплатов [83]

№	Темплат	Фаза	Размер частиц, мкм	Морфология	Si/Al	ТПД NH ₃ ²	
						н-т.	в-т.
1	тетрабутиламмония бромид	MEL	1,0	сферы	43	170	430
2	1,2-этилендиамин	MEL/MFI	3,4	сдвоенные дискообразные кристаллы	31	440	600
3	1,6-гександиамин	MEL/MFI	1,3	сферы	32	510	620
4	1,2-циклогександиамин	MEL/MFI	0,8	сферы	30	390	510
5	тетрапропиламмония бромид	MFI	1,1	сферы	41	410	390

Было установлено, что при прочих равных параметрах, эффективность работы катализатора падает с ростом размера кристаллов. Обнаружено, что цеолиты MEL и MFI с близкими размерами кристаллов и отношением Si/Al, полученные с помощью тетраалкиламмониевых солей (№ 1 и 5 в таблице 1.10), имеют близкие каталитические характеристики: активность, время работы катализатора и распределение по жидким продуктам реакции. В то же время сокристаллизаты проявили себя в катализе хуже. Однако стоит отметить, что эти цеолиты обладали меньшей кристалличностью. Кроме того, в данной работе не рассматривали влияние топологии структуры на каталитические характеристики.

В исследовании [47] была получена серия иерархических цеолитов с различными размерами кристаллов с помощью затравки цеолита BEA. Размер кристаллов контролировали путём изменения количества затравки в реакционной смеси. Свойства полученных цеолитов представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Физико-химические свойства цеолитов MEL, полученных с использованием затравки цеолита BEA [47].

№	Затравка BEA, мас. %	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	C _{общ} ³ , ммоль/г	C _В ⁴ , ммоль/г	C _Л ⁴ , ммоль/г	L/B ⁵
MEL-1	0	344	240	0,12	0,16	1,13	0,58	0,10	0,17
MEL-2	2	377	257	0,13	0,17	1,29	0,71	0,40	0,56
MEL-3	15	353	256	0,13	0,13	0,86	0,47	0,08	0,17
MEL-4	50	349	270	0,13	0,14	0,58	0,35	0,11	0,31

² количество десорбированного аммиака, ммоль/г; н-т. – низкотемпературный пик (слабые кислотные центры), в-т. – высокотемпературный пик (сильные кислотные центры).

³ общая концентрация кислотных центров, определенная по ТПД NH₃;

⁴ концентрация брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, определенных по ИК-спектрам адсорбированного пиридина;

⁵ отношение концентраций льюисовских и брэнстедовских кислотных центров

Каталитические свойства цеолитов были исследованы в реакции олигомеризации бутилена. Как видно из таблицы 1.11, введение затравки в реакционную смесь приводит к уменьшению размера кристаллов и оказывает сильное влияние на кислотные свойства получаемого цеолита. Однако авторы не выдвинули никаких гипотез для объяснения изменения кислотных свойств. Наибольшую активность и стабильность работы демонстрирует катализатор MEL-2, полученный из реакционной смеси с наименьшим содержанием затравки (рисунок 1.29).

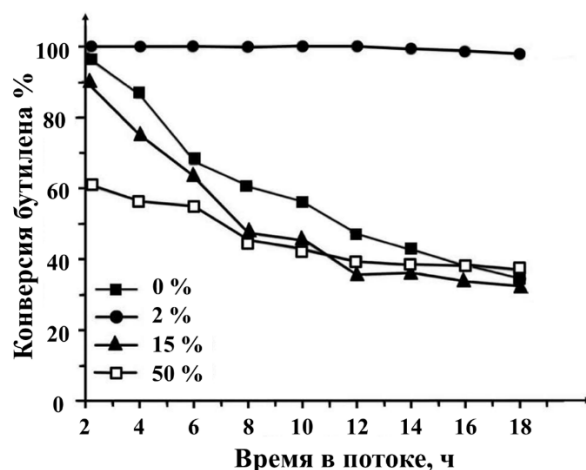


Рисунок 1.29 – Зависимость конверсии бутилена от времени для цеолитов MEL, полученных с различным количеством затравки [47].

Авторы это связывают с тем, что катализатор MEL-2 среди всех характеризуется наибольшим соотношением концентраций льюисовских и брёнстедовских кислотных центров, таблица 1.11. Однако природа этих кислотных центров, их распределение на поверхности и роль в катализе остаются неясными.

Таким образом, анализ литературы показывает, что цеолит структурного типа MEL может быть перспективным катализатором процесса олигомеризации. Однако имеющиеся данные не позволяют сделать выводы о связи физико-химических и каталитических свойств цеолита MEL. Также в литературе отсутствуют сравнительные исследования цеолитов MEL и MFI с близкими физико-химическими свойствами в процессе олигомеризации для установления влияния топологии каналов на активность и селективность структурных аналогов.

1.3.3. Гидроконверсия *n*-алканов

Гидроконверсия является одним из наиболее важных процессов современной нефтехимии, который используется для производства ценных транспортных топлив. Данный процесс включает в себя реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации. Также можно отдельно выделить процесс

каталитической депарафинизации – избирательный гидрокрекинг и гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов нормального строения с целью улучшения низкотемпературных характеристик топлив [84]. В гидрокрекинге, как и в гидроизомеризации, используют бифункциональные катализаторы [85]. В таких катализаторах содержатся два типа активных центров с различными функциями: кислотные, которые отвечают за крекинг и изомеризацию, и гидрирующие/дегидрирующие. В качестве гидрирующего/дегидрирующего компонента, как правило, используют благородные металлы – платина [86,87], палладий [88,89] или переходные – никель [90], железо [91]. Схематично совокупность процессов гидроконверсии изображена на рисунке 1.30 [92,93].

и этан по данной схеме не образуются, т.к. при этом должны образовываться энергетически невыгодные интермедиаты CH_3^+ и C_2H_5^+ , соответственно [92].

1.3.3.1. Цеолитные катализаторы гидроконверсии n-алканов

На сегодняшний день в литературе можно найти множество исследований, посвящённых применению цеолитов в качестве кислотного компонента катализаторов в процессе гидроконверсии. Для проведения селективного гидрокрекинга и/или гидроизомеризации требуются цеолиты, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами, т.к. необходимо, чтобы только парафины нормального строения свободно проходили в поры, а разветвлённые углеводороды нет. Таким образом, подбор структуры цеолитного катализатора необходимо проводить, исходя из кинетических диаметров реагентов: для n-алканов он составляет около 4,3 Å, тогда как для изоалканов, циклоалканов и ароматических молекул он превышает 5 Å [22]. Среди цеолитов, обладающих формселективностью, в роли катализаторов гидроконверсии упомянуты MFI [87,95], MTT [86,96], TON и MRE [86,97], MWW [98], а также силикоалюмофосфаты AEL [88,95] и AFO [99].

Данные структуры объединяет наличие десятичленных колец, размер которых (таблица 1.12) способствует диффузии моно- и биразветвлённых изомеров и препятствует образованию более разветвлённых изомеров, которые, в свою очередь, легко подвергаются крекингу.

Таблица 1.12 – Размер пор материалов с десятичленными кольцами

Структура	Размер каналов, Å
TON	4,6x5,7
MTT	4,5x5,2
MRE	5,6x5,6
MFI	прямые 5,3x5,6, синусоидальные 5,1x5,5
MEL	5,4x5,3
AEL	4,0x6,5
AFO	4,3x7,0

В работе [100] сравнили активность и селективность в реакции гидроизомеризации n-алканов C_{10} - C_{13} платиносодержащих цеолитов с 10- (MFI, TON, MTT) и 12-членными (BEA, MOR, MTW) порами. Стоит сразу отметить, что в работе не описаны размер и морфология кристаллов цеолитов, и их кислотные свойства, а указанные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исследованных материалах различались. Все катализаторы были активны в гидроизомеризации (рисунок 1.31).

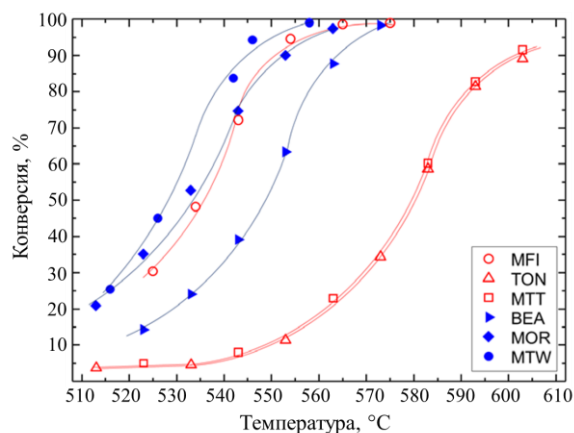


Рисунок 1.31 – Зависимость конверсии от температуры на катализаторах с различными типами структур ($p(\text{H}_2) = 4$ МПа, $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_{10}\text{--C}_{13}) = 8$ моль/моль, $\text{WHSV} = 3 \text{ ч}^{-1}$) [100].

Наибольшей активностью среди цеолитов с 10-членными порами обладал цеолит MFI, что авторы связывают с более высокой удельной поверхностью и трёхмерной системой пор (большую активность цеолитов BEA, MOR и MTW также связывают с высокой площадью поверхности). При этом более высокую конверсию цеолитов MOR и MTW по сравнению с BEA авторы связывают с более низкими отношениями Si/Al (45 и 50 для MOR и MTW, 75 для BEA), что обуславливает более высокую плотность кислотных центров на этих цеолитах. Несмотря на меньшую активность цеолитов с 10-членными порами, стоит отметить, что выходы более предпочтительных моноразветвлённых изомеров на них выше на 10-20 %.

Наиболее востребованным и доступным среди перечисленных цеолитов с 10-членными порами является цеолит MFI. Как правило, он демонстрирует высокую активность в процессах гидроконверсии [95,101,102].

Анализ научной литературы позволяет сделать вывод, что цеолиты с одномерной системой пор (TON, MTT, AEL и AFO) в процессе гидроконверсии демонстрируют большую селективность образования продуктов гидроизомеризации, чем MFI. Так, например, в работе [101] сравнили цеолиты структурных типов MFI и TON с нанесённым палладием (1 мас. %) в процессе гидроконверсии н-гексадекана ($\text{WHSV} = 10 \text{ ч}^{-1}$, $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_{16}) = 20$ моль/моль, $p = 60$ бар). Установлено, что при использовании цеолита MFI значительно преобладает вклад крекинга, из-за чего распределение продуктов реакции смещено в сторону фракции C_4 . Данное наблюдение авторы связывают с диффузионными ограничениями для разветвлённых изомеров в пересечениях каналов цеолита. Топология каналов цеолита TON одномерна, что обуславливает его большую изомеризующую активность. В другом исследовании [95] сравнили каталитические характеристики MFI и AEL в гидроизомеризации гексадекана. Разница в изомеризующей способности оказалась колоссальной: на MFI доля

продуктов изомеризации независимо от конверсии не превышала 5 %, в то время как на AEL доля изомеров составила 70 % при 97 % конверсии гексадекана. Однако стоит отметить, что при использовании цеолита MFI при температуре реакции 230 °C конверсия *n*-гексадекана составляла 40 %, в то время при использовании AEL удалось достичь 20 % конверсию лишь при 315 °C. Описаны способы уменьшения вклада крекинга на цеолите MFI путём формирования мезопор либо непосредственно в ходе кристаллизации [87], либо постсинтетической обработкой [103]. Так, например, в работе [87] цеолит MFI получали с помощью инертной углеродной матрицы, при сгорании которой образовывались кристаллы мезопористого цеолита MFI. Полученный микро-мезопористый материал сравнили с коммерчески доступным MFI в конверсии *n*-гексадекана. Конверсия гексадекана при использовании полученного материала возросла на 13 % по сравнению с микропористым, а селективность по изо-С₁₆ увеличилась в 4 раза.

1.3.3.2. Кислотные свойства катализаторов процесса гидроконверсии

Кислотные свойства бифункционального катализатора определяют его активность и селективность. В ряде работ наблюдали взаимосвязь между активностью катализатора гидроконверсии с количеством кислотных центров [104,105]. В работе [105] исследовали активность катализаторов на основе силикоалюмофосфатов AEL с различной кислотностью в реакции гидроизомеризации *n*-тетрадекана. Установлено, что активность и селективность AEL с нанесённой платиной возрастает с увеличением количества кислотных центров (КЦ). Однако стоит отметить, что различная кислотность достигалась за счёт варьирования количества темплата в реакционной смеси, из-за чего полученные силикоалюмофосфаты имели различную кристалличность: концентрация кислотных центров изменялась симбатно с кристалличностью. Увеличение активности авторы объясняют влиянием количества КЦ, а изменения селективности приписывают увеличению кристалличности. В работе [104] в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана использовали цеолит TON с различными соотношениями Si/Al от 30 до 90. В отличие от предыдущей работы, корреляция между концентрацией кислотных центров и каталитическими характеристиками была нелинейной. Наибольшую конверсию гексадекана наблюдали для цеолита с соотношением Si/Al = 45. Авторы связывают этот факт с оптимальным распределением алюминия по устьям пор цеолита, которое обеспечивает оптимальную брёнстедовскую кислотность для процесса гидроизомеризации.

Ввиду того, что в реакции гидроконверсии используют бифункциональные катализаторы, можно предположить, что на каталитические свойства оказывает влияние не сама кислотность цеолита, а эффективная величина, связывающая концентрации активных центров (металлических и

кислотных), которой отвечает соотношение C_{Me}/C_{H^+} . Так, в работе [89] исследовали каталитическую активность в гидроизомеризации н-гексадекана серии катализаторов на основе молекулярного сита AFO с нанесённой платиной с различным мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 (0,2-0,7) и содержанием палладия. Показано, что при одинаковом содержании металлических центров конверсия гексадекана растёт с увеличением общей брёнстедовской кислотности. Путём варьирования содержания палладия в катализаторе была получена серия Pd-SAPO-41 с соотношениями $C_{Pd}/C_{H^+} = 0,06-0,78$. Авторы обнаружили интересные закономерности. С одной стороны, когда значение C_{Pd}/C_{H^+} ниже 0,18, высокая плотность кислотных центров способствует крекингу изомерных продуктов; с другой стороны, если C_{Pd}/C_{H^+} больше 0,78, то частицы палладия блокируют поры AFO, что является причиной диффузионных ограничений молекул в порах. Таким образом, для максимально эффективной работы катализатора необходимо некоторое оптимальное соотношение металлических и кислотных центров. Так, в рассматриваемой работе наибольшую активность наблюдали на катализаторе с отношением $C_{Pd}/C_{H^+} = 0,58$: при конверсии гексадекана 94 % доля изо-гексадекана в продуктах реакции составила 89 %.

Также установлено влияние концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолита. Авторами [106] были получены цеолиты МТТ с различным распределением кислотных центров: один из цеолитов характеризовался равномерным распределением алюминия по кристаллу, в то время как второй – обеднённой алюминием внешней поверхностью. Каталитические свойства цеолитов с нанесённой платиной были исследованы в реакции изомеризации декана. Как видно из зависимостей на рисунке 1.32, катализатор с меньшей кислотностью на внешней поверхности демонстрирует значительно более низкую активность.

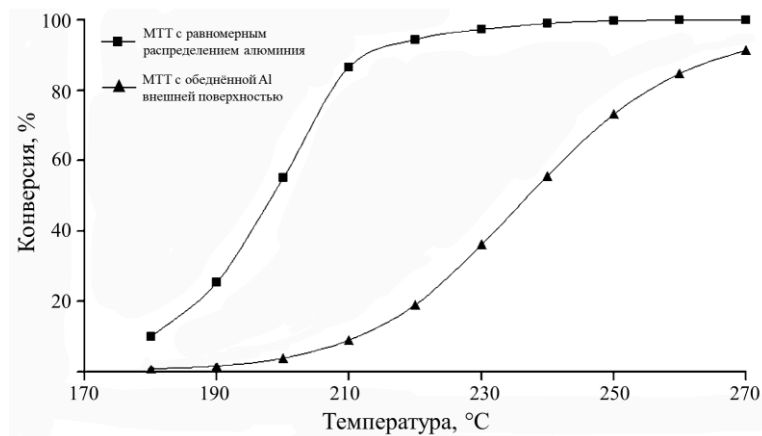


Рисунок 1.32 – Зависимость конверсии н-декана от температуры на катализаторах Pt-МТТ с различным содержанием КЦ на внешней поверхности [106].

С уменьшением количества кислотных центров на внешней поверхности также снижался выход продуктов гидроизомеризации (с 70 до 50 %). Таким образом, авторы сделали вывод, что именно концентрация кислотных центров на внешней поверхности определяет активность катализатора и способность к изомеризации/крекингу.

1.3.3.3. Цеолит MEL в гидроконверсии

Как было описано ранее в главе 1.3.1, цеолит MEL, будучи структурным аналогом цеолита MFI, нередко демонстрирует похожие каталитические свойства. Однако, несмотря на наличие множества исследований, посвящённых свойствам цеолита MEL, практически отсутствуют публикации о его применении в процессе гидроконверсии. В работах [107] и [108] проведены сравнительные исследования цеолитов MEL и MFI в реакциях гидроизомеризации и гидрокрекинга н-гептана и н-декана, соответственно. Показано, что при гидроизомеризации н-декана на MEL образуется больше продуктов изомеризации. Однако при использовании в качестве сырья н-гептана структуры не продемонстрировали различий в распределении продуктов по изомерам. Следует отметить, что сравнения каталитических свойств в этих исследованиях нельзя назвать корректными. В работе [108] цеолиты MFI и MEL хоть и обладают одинаковой общей кислотностью, но заметно различаются в распределении сильных и слабых центров, исходя из кривых ТПД NH_3 (рисунок 1.33), на кривой ТПД цеолита MEL отсутствует высокотемпературный пик десорбции NH_3 с сильных кислотных центров.

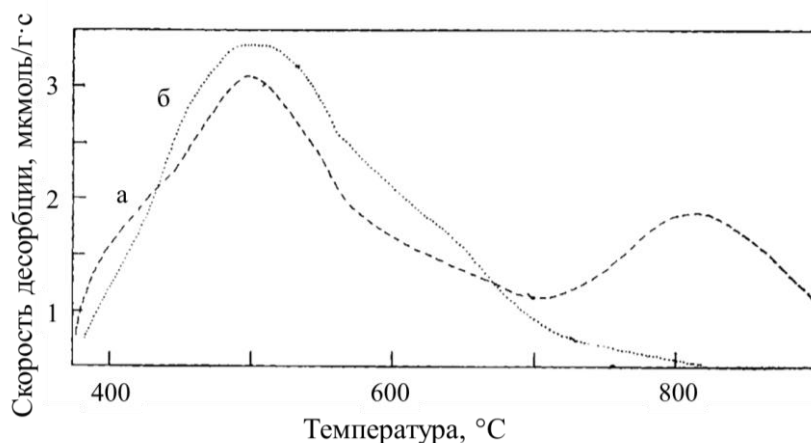


Рисунок 1.33 – Кривые ТПД аммиака цеолитов а) MEL, б) MFI

Авторы обращают на это внимание, но тем не менее сравнивают каталитические характеристики, не учитывая различное распределение кислотных центров в образцах. Полученные различия в распределении продуктов реакции, возможно, связаны с их кислотными свойствами, а не со

структурой цеолитов. А в работе [107] отсутствует описание кислотных свойств сравниваемых цеолитов, упоминается лишь одинаковое отношение Si/Al.

Таким образом, исследования по применению цеолита структурного типа MEL в процессе гидроконверсии n-алканов практически отсутствуют. Более того, имеющиеся в литературе данные противоречивы, а представленные сравнения нельзя назвать корректными.

Таким образом, анализ научной литературы позволяет сделать следующие заключения:

1. Синтез цеолита MEL осуществляется только в присутствии органического темплата. Несмотря на многообразие используемых структурообразователей, исходя из доступности и стоимости, наиболее предпочтительными являются гидроксид и галогениды тетрабутиламмония.
2. Имеющиеся в литературе данные, посвященные гидротермальной кристаллизации цеолитов со структурой MEL, не позволяют определить оптимальные условия синтеза фазово-чистого цеолита MEL с малыми размерами кристаллов.
3. Кристаллизация в две стадии является эффективным способом регулирования размеров кристаллов получаемых цеолитов, однако известные из литературы данные не позволяют установить однозначную связь между параметрами двухстадийного синтеза, составом реакционной смеси и физико-химическими свойствами получаемого цеолита MEL.
4. Сравнительный анализ каталитических свойств цеолитов MEL и MFI в различных реакциях позволяет предположить, что цеолит MEL может быть перспективным катализатором для процесса олигомеризации, однако влияние топологии каналов структурных аналогов на активность и селективность катализатора не установлено. Для получения катализатора с высокой активностью, стабильностью и селективностью требуется достичь уменьшения размеров кристаллов цеолита.
5. В литературе практически отсутствуют данные о применении цеолита MEL в качестве катализатора гидроконверсии n-алканов. Имеющиеся публикации не позволяют сделать вывод о влиянии структуры (MEL или MFI) на активность и селективность катализатора.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты и методы исследования

В работе были использованы следующие реагенты:

- шариковый силикагель, SiO_2 (Fuji Silysia Chemical Ltd.),
- шариковый силикагель, SiO_2 (технический, КСКГ, Салаватский катализаторный завод),
- гидроксид натрия, NaOH (чда, Лаверна),
- алюминат натрия, NaAlO_2 (98%, Sigma Aldrich),
- тетрабутиламмония гидроксид, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ (водный раствор 40% мас., Sigma Aldrich),
- тетрабутиламмония бромид, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ (99%, Sigma Aldrich),
- нитрат аммония, NH_4NO_3 (хч, Лаверна),
- моногидрат хлорида тетраамминплатины (II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,95 %, Alfa Aesar),
- *n*-гексадекан, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (99 %, Acros Organics),

Кроме того, в синтезах использовали дистиллированную воду.

2.2. Получение цеолита структурного типа MEL

2.2.1. Гидротермальная кристаллизация

Гидротермальную кристаллизацию из реакционных смесей различного состава проводили по следующей процедуре. В химическом стакане смешивали предварительно измельчённый силикагель и водный раствор гидроксида тетрабутиламмония (ТВАОН). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Параллельно готовили раствор алюмината натрия с щёлочью и рассчитанным количеством воды. Перемешивание продолжали до достижения гомогенного геля. Полученный гель помещали в автоклав при температурах 90-170 °C на 24-48 ч. При проведении кристаллизации в две стадии после низкотемпературного этапа автоклав с содержимым охлаждали, после чего проводили высокотемпературный этап.

После кристаллизации образцы выделяли с помощью центрифугирования или фильтрования, отмывали до pH промывных вод 8 и высушивали при 60-70 °C. Высохшие образцы подвергали термической обработке для удаления темплата в режиме: нагрев со скоростью 3 °/мин, выдерживание в токе воздуха при 550 °C в течение 16 ч. Аммонийную форму образцов получали путем

трёхкратного ионного обмена с 0,1 М раствором нитрата аммония (10 мл раствора на 1 г цеолита) в течение 3 ч при температуре 80 °С. После каждого обмена образцы промывали дистиллированной водой. Для получения Н-формы цеолитов обменённые образцы прокаливали в следующем режиме: нагрев со скоростью 3 °/мин, выдерживание в токе воздуха при 550 °С в течение 4 ч.

2.2.2. Парофазная кристаллизация

Парофазную кристаллизацию осуществляли в отсутствие свободной воды.

В химическом стакане готовили раствор рассчитанного количества щёлочи, темплата ТВАОН и алюмината натрия. Шариковый силикагель равномерно пропитывали полученным раствором по влагоёмкости и выдерживали его в течение часа под чашкой Петри. Коэффициент пропитки составлял 1,1 г раствора/ г силикагеля. Влажные прекурсоры подсушивали до заданной остаточной влажности в сушильном шкафу с конвекцией при 60 °С. После чего пропитанный силикагель помещали в автоклав и выдерживали при температуре 90-150 °С в течение 24-48 ч. При наличии второй стадии после низкотемпературного этапа реакционную смесь охлаждали, после чего проводили высокотемпературный этап.

После кристаллизации образцы промывали с помощью воронки Бюхнера при пониженном давлении до рН = 8 или отмывали центрифугированием, а затем высушивали при 60-70 °С. Для удаления темплата из полученных образцов проводили прокаливание в следующем режиме: нагрев со скоростью 3 °/мин, выдерживание в токе воздуха при 550 °С в течение 2 ч. Аммонийную форму образцов получали путем трёхкратного ионного обмена с 0,1 М раствором нитрата аммония (10 мл раствора на 1 г цеолита) в течение 3 ч при температуре 80 °С. После каждого обмена образцы промывали дистиллированной водой. Для получения Н-формы цеолитов обменённые образцы прокаливали в режиме: нагрев со скоростью 3 °/мин, выдерживание в токе воздуха при 550 °С в течение 4 ч.

2.3. Методики химического и физико-химического исследования образцов

Фазовый состав⁶

Рентгенофазовый анализ цеолитов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Tongda TD-3700 на CuK α излучении с линейным полупроводниковым детектором Mythen1D в диапазоне 4-50° с шагом 0,05° 2 θ .

⁶ Автор благодарит к.х.н. Добрякову И.В. за исследование синтезированных образцов методом РФА

Характеристики пористой структуры⁷

Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматической установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Перед регистрацией изотерм все прокалённые образцы были вакуумированы при температуре 350 °С до остаточного давления 10^{-3} Па. Адсорбцию азота проводили при температуре -196 °С. Изотермы регистрировали в виде зависимостей: $V \text{ (см}^3/\text{г)} = f(p/p_0)$, где V – объём адсорбированного азота на грамм образца. На основании полученных изотерм адсорбции азота рассчитывали удельную поверхность методом БЭТ с помощью пакета программ фирмы Micromeritics. Объём пор определяли как $V_{\text{пор}} = V_{\text{адс}}/646,9$, где 646,9 – отношение молярных объёмов газообразного и жидкого азота ($V_{\text{ж}} = 34,65 \text{ мл/моль}$, $V_{\text{г}} = 22414 \text{ мл/моль}$). Общий адсорбционный объём ($V_{\text{общ}}$) пор измеряли в точке $p/p_0 = 0,945$ из адсорбционной ветви изотермы. Для определения объёма микропор ($V_{\text{микро}}$) использовали t-метод де Бура и Липпенса; при расчёте отношения объёма микропор к объёму мезопор ($V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$) исходили из предположения, что объём макропор, определяемый по изотерме адсорбции азота, много меньше значения $V_{\text{мезо}}$, поэтому объём мезопор определяли как разницу $V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$. Погрешность метода составляет 10 % отн.

Размер и морфология кристаллов⁸

Изучение морфологии кристаллов образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), на электронном микроскопе Hitachi TM 3030 с ускоряющим напряжением 5 кВ. Перед съёмкой на поверхность образцов наносили слой золота напылением в вакууме. Размер частиц определяли из микрофотографий СЭМ с выборкой количества частиц не менее 200.

Кислотные свойства⁹

Кислотные свойства образцов были исследованы методом ИК-спектроскопии молекул-зондов. ИК-спектры были получены на приборе Nicolet Protégé 460, оснащённым DTGS детектором с 4 см^{-1} оптическим разрешением и диапазоном $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Катализаторы в виде дисков ($D=1,6 \text{ см}$, $\rho \sim 10 \text{ мг/см}^2$) активировали в ИК-ячейке (прикреплённой к ВОС Edwards турбомолекулярному насосу) при 400 °С (скорость нагрева $450 \text{ }^\circ\text{C/ч}$) в течение 1 часа и давлении 10^{-5} Торр. ИК-ячейка была оснащена окнами из оптически прозрачного на рабочих частотах KBr, которые давали возможность

⁷ Автор благодарит к.х.н. Касьянова И.А., Казенину А.Д. и Енбаева З.С. за исследование пористой структуры материалов методом низкотемпературной адсорбции азота

⁸ Автор благодарит Солопова А.Б. за снятие микроснимков образцов методом СЭМ

⁹ Автор благодарит к.х.н. Попова А.Г. за исследование синтезированных образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированных пиридиновых оснований

регистрировать спектр вплоть до 600 см^{-1} . Температуру образца в течение предобработки контролировали хромель-алюмелевой термопарой, вставленной в нагреватель. После активации катализатора проводилась адсорбция молекул зондов: пиридина или 2,5-ди-*трет*-бутилпиридина с целью изучения кислотных центров во всем объёме и на внешней поверхности цеолита соответственно. Адсорбцию проводили при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 2 Торр пиридина и 0,3 Торр 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина в течение 3 мин. После этого проводилась десорбция указанных зондов при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. Погрешность метода 15 % отн.

Химический состав¹⁰

Элементный состав полученных образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для этого 0,15-0,17 г образца и 1,5 г порошкообразной борной кислоты спрессовывали в таблетку диаметром 2 см. Измерения проводили на спектрометре ARL PERFORM'X WDXRF с родиевой трубкой мощностью 2,5 кВт. Погрешность метода 10 % отн.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ¹¹

Анализ коксовых отложений на отработанных катализаторах проводили на приборе SDT Q600 фирмы TA Instruments. Образцы подвергали отжигу в токе сухого воздуха (100 мл/мин) поднимали температуру до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, при этом в автоматическом режиме фиксировали изменения массы образцов, а также теплового потока. Погрешность метода 0,5 % отн.

2.4. Каталитические испытания

2.4.1. Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции

Состав сырья, используемого в процессе олигомеризации представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав бутан-бутиленовой фракции (ББФ)

Углеводород	Количество, мас. %
Пропан	0,08
Пропен	0,09
Изобутан	4,46
Бутан	14,02
Транс-бутен-2 и цис-бутен-2	41,80
Изобутен	5,54
Бутен-1	31,61
Пентан	2,40

¹⁰ Автор благодарит к.х.н. Сорокина С.Е. за исследование синтезированных образцов методом РФС

¹¹ Автор благодарит к.х.н. Касьянова И.А. за проведение термогравиметрического и дифференциального термического анализа образцов отработанных катализаторов

Каталитический эксперимент

В качестве катализаторов использовали цеолиты MEL в H-форме. Предварительно катализаторы прессовали в таблетки под давлением 10 МПа, после чего дробили на стальных ситах для получения фракции 0,25-1,00 мм. Олигомеризацию ББФ проводили в проточной каталитической установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Фракцию катализатора массой 0,4 г помещали в стальной реактор, реактор помещали в печь. Температуру процесса регулировали контроллером температуры; температуру в реакторе измеряли хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с цифровым датчиком. Сжиженная бутан-бутиленовая фракция хранилась в баллоне под давлением 3,0 МПа, создаваемым гелием, сырьё подавали с помощью дозирующего жидкостного насоса. Метан, который использовали как внутренний стандарт, подавали из баллона, скорость потока задавали термомассовым регулятором расхода газов 5850 S фирмы “Brooks”. После прохождения через реактор газообразные и жидкие продукты разделяли на охлаждаемом сепараторе. Анализ сырья и продуктов реакции проводили хроматографическим методом. Газообразные продукты анализировали с помощью газо-жидкостного хроматографа, а жидкие продукты собирали в приемник и затем также анализировали на газо-жидкостном хроматографе.

Условия каталитических испытаний:

- Температура 300 °С
- Давление 1,5 МПа
- Массовая скорость подачи $33,2 \text{ Г}_{\text{сырья}}/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$
- Скорость подачи метана 10 мл/ч

Тест на ускоренную дезактивацию

Для сравнения устойчивости катализаторов к дезактивации проводили эксперимент в условиях ускоренной дезактивации, моделирующий длительную эксплуатацию катализаторов в обычных условиях. Схема температурных режимов каталитических экспериментов приведена на рисунке 2.2. Сначала определяли начальную конверсию при температуре 380 °С, давлении 1,5 МПа и массовой скорости подачи $16,6 \text{ Г}_{\text{сырья}}/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Через 1,5 ч после начала подачи ББФ отбирали пробу олигомеризата и анализировали с помощью хроматографического анализа олигомеризат и газовые продукты. После чего отключали подачу ББФ, увеличивали расход метана до 100 мл/мин и увеличивали температуру в реакторе до 550 °С. После выхода установки на режим снижали расход метана до 10 мл/мин и возобновляли подачу ББФ. Выдерживали катализатор в данных условиях в течение 3 ч.

Через 3 ч отбирали пробы и анализировали олигомеризат и газообразные продукты. После чего снижали температуру в реакторе до 380 °С и определяли активность катализатора после ускоренной дезактивации.

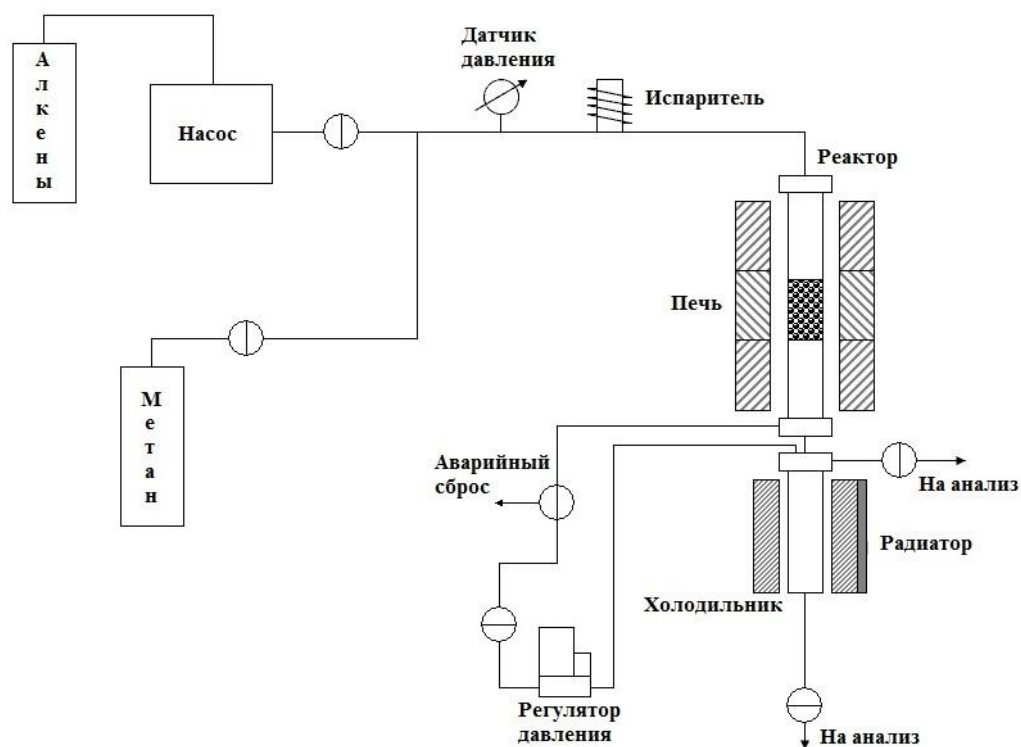


Рисунок 2.1 – Схема каталитической установки для олигомеризации алкенов при повышенном давлении.

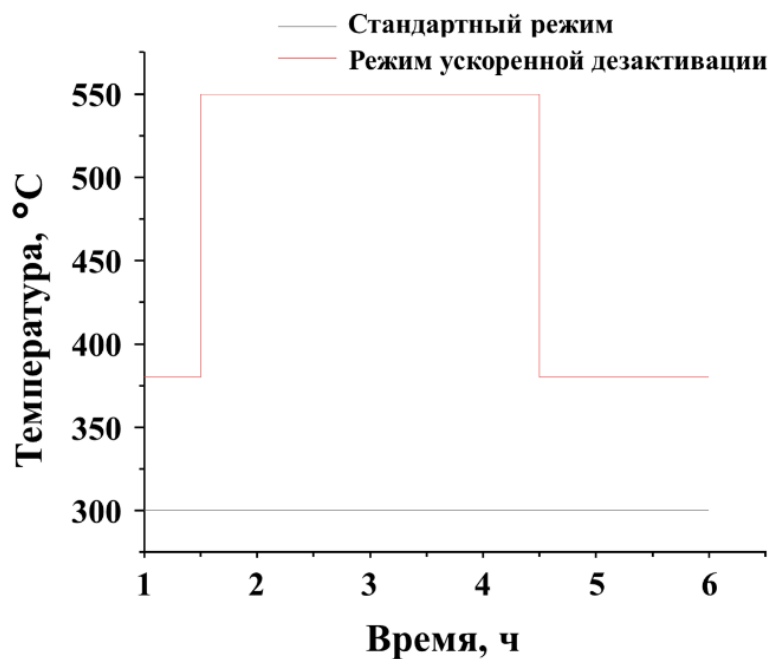


Рисунок 2.2 – Схема температурных режимов каталитических испытаний.

Анализ продуктов реакции

Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на капиллярной колонке длиной 40 м с фазой «SE-30». Анализ осуществляли на хроматографе “Кристалл 2000 М” с пламенно-ионизационным детектором. Обработку хроматограмм производили при помощи программно-аппаратного комплекса “Хроматэк Аналитик”. Идентификацию продуктов реакции проводили с помощью хроматографа HP5890 с масс-селективным детектором. Лёгкие углеводороды состава C₂-C₄ анализировали на кварцевой капиллярной колонке PLOT-Al₂O₃/KCl длиной 50 м и диаметром 0,32 мм при температуре термостата колонок 80 °С, газ-носитель – Н₂, пламенно-ионизационный детектор.

Конверсию рассчитывали по формуле:

$$x = \left(1 - \frac{\sum N_i}{\sum N_j}\right) \times 100\%,$$

где $\sum N_i$ – количество оставшихся после реакции бутенов, а $\sum N_j$ – количество исходных бутенов.

Массовую селективность по компонентам рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{m_x}{\sum m_x} \times 100\%,$$

где m_x – масса искомого продукта, $\sum m_x$ – общая масса продуктов.

2.4.2. Гидроконверсия n-гексадекана

Для исследования каталитических свойств полученных образцов, цеолиты предварительно прессовали в таблетки, после чего дробили на стальных ситах для получения фракции 0,25-0,10 мм. На поверхность цеолита наносили платину методом пропитки по влагеёмкости из водного раствора Pt(NH₃)₄Cl₂ (из расчёта 1 мас. % Pt на навеску цеолита). После высушивания образец прокаливали в токе воздуха при 550 °С в течение 8 ч. В реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора помещали 2,5 г фракции катализатора, после чего восстанавливали в токе водорода при 400 °С в течение 5 ч со скоростью нагрева 1 °С/мин.

Процесс гидроконверсии n- гексадекана проводили в каталитической установке, схема которой представлена на рисунке 2.3, с реактором проточного типа объёмом 20 мл.

Реакционная смесь состояла из гексадекана и водорода с заданным мольным отношением $\frac{n(\text{H-C}_{16})}{n(\text{H}_2)}$. Гексадекан подавали с помощью шприца дозирующего жидкостного насоса, водород – из баллона через регулятор расхода газов. После прохождения через реактор газообразные и жидкие продукты разделяли на сепараторе высокого давления, где конденсировались часть продуктов

реакции. Газообразные продукты реакции с газом-носителем проходили через сепаратор и дозирующую петлю объёмом 0,25 мл с шестиходовым краном. Отбор газовых продуктов реакции происходил после поворота шестиходового крана в режим отбора пробы. Анализ газов проводили в онлайн системе газо-жидкостного хроматографа, а жидкие продукты собирали в приёмник и затем также анализировали с помощью газо-жидкостного хроматографа. В качестве внутреннего стандарта для газообразных продуктов использовали метан, который подавали из баллона с заданной скоростью потока.

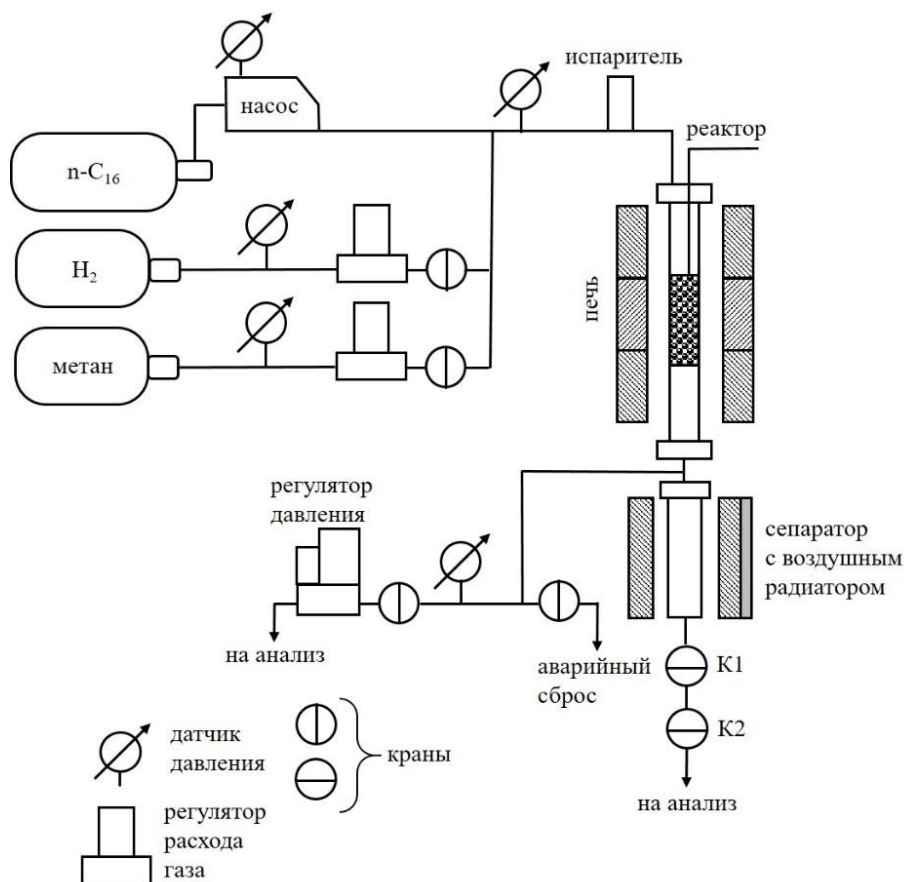


Рисунок 2.3 – Схема каталитической установки гидроконверсии n-гексадекана при повышенном давлении.

Анализ продуктов реакции

Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на капиллярных колонках длиной 50 м, содержащих фазы «SE-30» и «SE-54» соответственно. Анализ проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационными детекторами. Обработку хроматограмм производили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик 2.6».

Параметры каталитического испытания:

- Давление, создаваемое потоком водорода – 60 МПа
- Температура – 240 °С
- Скорость подачи сырья – 6,4 мл/ч
- Скорость подачи водорода в реактор – 64 мл/мин
- Масса катализатора – 2,5 г
- Скорость подачи метана – 10 мл/мин

Конверсию гексадекана определяли по формуле:

$$x = \left(1 - \frac{N_{C_{16}}}{M_{C_{16}}}\right) \times 100\%,$$

где $N_{C_{16}}$ – количество оставшегося гексадекана, $M_{C_{16}}$ – исходное количество гексадекана.

Массовую селективность по компонентам рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{m_x}{\sum m_x} \times 100\%,$$

где m_x – масса искомого продукта, $\sum m_x$ – общая масса продуктов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез и физико-химические свойства цеолита типа MEL

Результаты по выбору состава реакционной смеси и физико-химическим свойствам цеолитов MEL, полученных методом одностадийной и двухстадийной гидротермальной кристаллизации опубликованы в работах [109–111]¹².

3.1.1. Гидротермальная кристаллизация

Проведённый анализ современной научной литературы показывает, что гидротермальную кристаллизацию цеолита MEL проводят из реакционных смесей со следующими соотношениями компонентов: (0,04-0,40) Na₂O : (0,010-0,015) Al₂O₃ : (0,01-0,40) ТВАОН : (12-55) Н₂O. Поэтому для получения цеолита типа MEL в качестве базового состава были выбраны мольные отношения: Na₂O/SiO₂ = 0,06; Н₂O/SiO₂ = 15; ТВАОН/SiO₂ = 0,06; Al₂O₃/SiO₂ = 0,014.

3.1.1.1. Одностадийная кристаллизация

Для изучения особенностей влияния количества темплата в реакционной смеси на формирование цеолита MEL была получена серия из трёх образцов методом одностадийной гидротермальной кристаллизации в течение 48 ч при 170 °С. Характеристики полученных образцов представлены в таблице 3.1.

При выбранных соотношениях компонентов и условиях кристаллизации были получены образцы, характеризующиеся высокой степенью кристалличности, на что указывает отсутствие гало в области углов $2\theta = 20-30^\circ$ и высокие значения площади и объёма микропор (таблица 3.1, рисунок 3.1).

¹² При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

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 [109]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Артамоновой В.А. составил 70%.

Патент 2 712 549 РФ. Способ получения цеолита типа MEL / Е.Е. Князева, А.Г. Попов, **В.А. Воробкало**, И.И. Иванова // Бюл. – 2020. – №4 – с.18.[110]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Артамоновой В.А. составил 50%.

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. – Р. 698-706 [111]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Артамоновой В.А. составил 70%.

Таблица 3.1 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом одностадийной кристаллизации в течение двух суток

Образец	ТВАОН/SiO ₂	Кристаллическая фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры				Si/Al
				S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г	
ГТК-1	0,06	MEL>>MFI	3-5	250	118	0,12	0,21	36
ГТК-2	0,2	MEL+MFI	0,5-1,5	301	90	0,14	0,20	38
ГТК-3	0,4	MEL+MFI	1-3	212	75	0,10	0,17	30

Во всех образцах в качестве сопутствующей фазы образуется цеолит MFI. Увеличение содержания темплата в реакционной смеси приводит к увеличению примесной фазы, что согласуется с литературными данными [14]. Присутствие цеолита MFI отражается на дифрактограмме образцов по изменению симметрии рефлексов в области углов 2θ 45° и 22-25° (появление дополнительных рефлексов (051) и (151) [45]), а также появлению рефлекса с индексами hkl (133), рисунок 3.2. В образце ГТК-3 содержание примеси MFI выше, чем в образце ГТК-2, что фиксируется по наличию расщепления дифракционного максимума в области 45° на (10,0,0) и (0,10,0). Аналогичные рефлексы присутствуют на дифрактограммах цеолитов MFI [24].

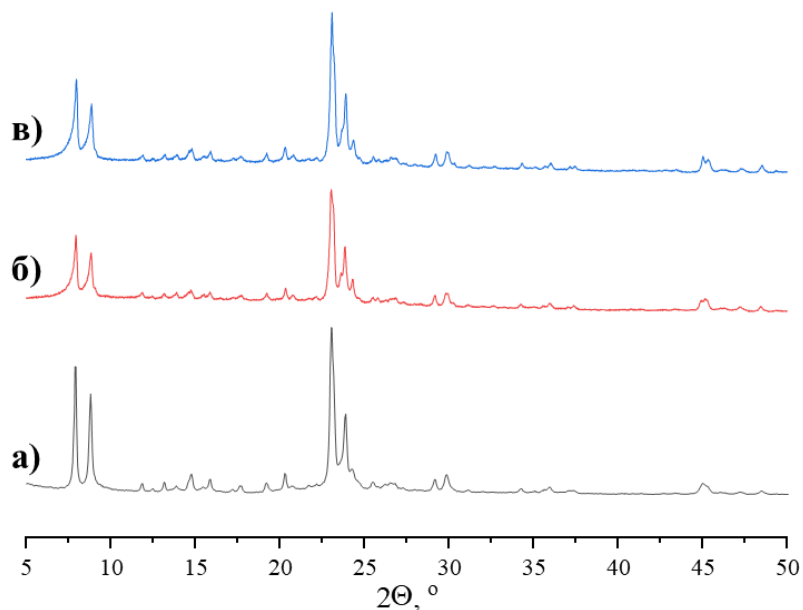


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов, полученных методом одностадийной кристаллизации в течение 48 ч а) ГТК-1 (ТВАОН/SiO₂ = 0,06), б) ГТК-2 (ТВАОН/SiO₂ = 0,2), в) ГТК-3 (ТВАОН/SiO₂ = 0,4).

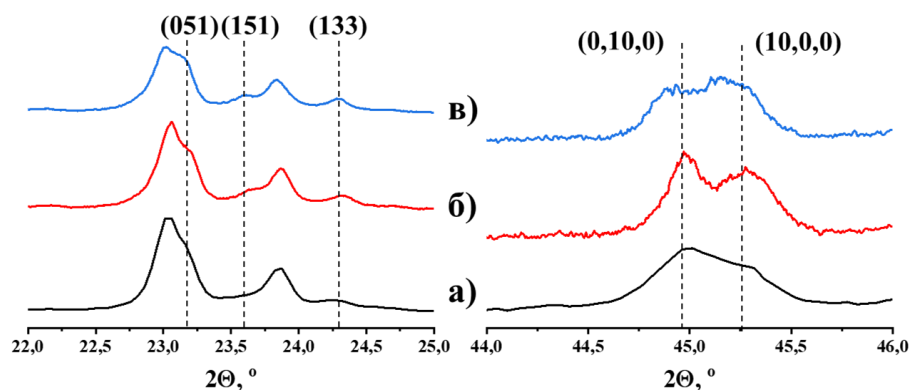


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов а) ГТК-1 (ТВАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,06$), б) ГТК-2 (ТВАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,2$), в) ГТК-3 (ТВАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,4$).

По изображениям СЭМ (рисунок 3.3) видно, что увеличение количества темплата в реакционной смеси приводит к изменению размеров и морфологии кристаллов. Цеолитные кристаллы в образце ГТК-1 представляют собой сфероидные агрегаты размером от 2 до 5 мкм, образованные игольчатыми кристаллами толщиной 300-400 нм и длиной 1-1,5 мкм (рисунок 3.3а). Стоит отметить, что морфология кристаллов в образце ГТК-1, полученном с использованием силикагеля, а также способ агрегации первичных игольчатых кристаллов и характеристики пористой структуры образца аналогичны по свойствам иерархическому цеолиту MEL, синтезированному авторами [11] на основе высокодисперсного источника SiO_2 – силиказоля (рисунок 3.3в).

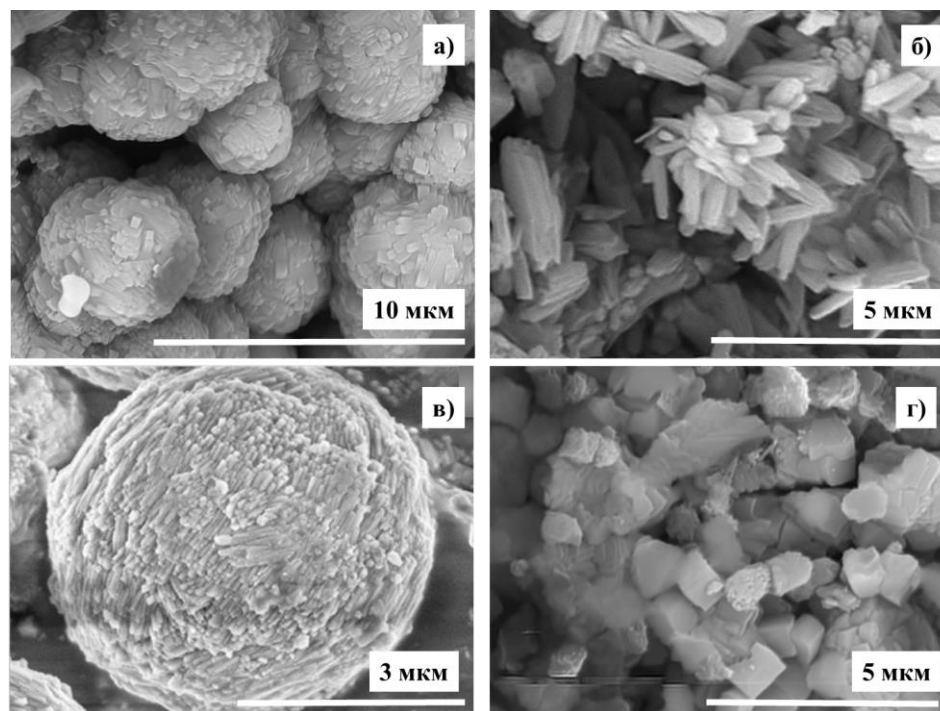


Рисунок 3.3 – Микрофотографии СЭМ образцов: а) ГТК-1 (ТВАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,06$), б) ГТК-3 (ТВАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,4$), в) иерархический цеолит MEL [11], г) ГТК-2 (ТВАОН/ $\text{SiO}_2 = 0,2$).

Увеличение содержания темплата в реакционной смеси до отношения $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2=0.4$ (образец ГТК-3) приводит к образованию вытянутых игольчатых кристаллов, поперечный размер которых составляет 300-500 нм, а длина – 1,5-2 мкм. Образец ГТК-2 представлен бесформенными плотными агрегатами размером 1-3 мкм (рисунок 3.3г).

Все цеолиты обладают развитой внешней поверхностью, составляющей 75-118 $\text{м}^2/\text{г}$ (таблица 3.1). Такие величины $S_{\text{внеш}}$ при высоких значениях поверхности микропор $S_{\text{микро}}$ соответствуют литературным данным для иерархических цеолитов MEL [11,45].

Уменьшение объёма микропор в образце ГТК-3 (до 0,1 $\text{см}^3/\text{г}$) по сравнению с другими образцами может быть связано с коррозионным действием гидроксид-ионов. Рост концентрации темплата в реакционной смеси сопровождается увеличением отношения OH/SiO_2 , составляющим для образцов ГТК-1, ГТК-2 и ГТК-3 0,15, 0,29 и 0,49 соответственно. В ходе кристаллизации образца ГТК-3 из реакционной смеси с наибольшей концентрацией гидроксид-ионов происходит частичное растворение цеолита, что приводит к уменьшению объёма микропор и снижению отношения Si/Al в этом образце до 30 (таблица 3.1) вследствие перехода оксида кремния из состава твердой фазы в раствор.

Совокупность морфологических и текстурных свойств образцов цеолитов MEL, полученных методом одностадийной кристаллизации, показывает, что их иерархическая пористая структура формируется в результате контактов и/или «сшивки» первичных нанокристаллов. Наибольшая плотность агрегатов нанокристаллов достигнута в образце ГТК-3 с внешней поверхностью 75 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким образом, использование для синтеза цеолитов MEL силикагеля в качестве источника SiO_2 и гидроксида тетрабутиламмония в качестве темплата обеспечивают получение цеолитов в виде иерархических структур. При этом в данных условиях в качестве примеси кристаллизуется цеолит MFI, наименьшая его доля наблюдается при наименьшем количестве темплата в реакционной смеси ($\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$).

Подводя итоги одностадийной кристаллизации, можно заключить, что этот метод кристаллизации не позволяет получить фазовочистый цеолит MEL. Полученные результаты согласуются с литературными данными о кристаллизации цеолита MEL в присутствии TBAOH [14].

3.1.1.2. Двухстадийная кристаллизация

Анализ литературы по двухстадийной кристаллизации цеолита MEL показывает, что проведение синтеза в две стадии приводит к уменьшению размеров кристаллов цеолита, однако нет данных о получении этим методом цеолита MEL с малыми размерами кристаллов. Сравнение составов реакционных смесей и условий синтеза (глава 1, таблица 1.3) позволяет предположить, что

эффективными параметрами двухстадийной кристаллизации, влияющими на размер и морфологию кристаллов, являются количество темплата и длительность низкотемпературной стадии. Однако в литературе не изучено влияние длительности и температуры второй стадии, отношение OH^-/SiO_2 и наличия перемешивания в процессе кристаллизации. Именно эти параметры были выбраны для изучения закономерностей формирования цеолита типа MEL в условиях двухстадийной кристаллизации.

3.1.1.2.1. Влияние введения низкотемпературной стадии

Влияние введения низкотемпературной стадии исследовали на тех же составах реакционных смесей, что и в одностадийной кристаллизации. Температура первого этапа была выбрана исходя из литературных данных [11]. Кристаллизацию проводили согласно режиму: 90 °C 24 ч, охлаждение, 170 °C 48 ч. Таким образом, двухстадийной кристаллизацией были получены ГТК-4 (аналог ГТК-1), ГТК-5 (аналог ГТК-2), ГТК-6 (аналог ГТК-3).

Таблица 3.2 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом двухстадийной кристаллизации

Образец	ТВАОН/ SiO ₂	Кристаллическая фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры				Si/Al
				S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г	
ГТК-4	0,06	MEL>>MFI	1,5-2	290	70	0,13	0,21	46
ГТК-5	0,2	MEL	0,2-0,3	298	83	0,14	0,23	42
ГТК-6	0,4	MEL+MFI	0,5-1,5	290	70	0,14	0,19	46

Для реакционного состава с наибольшим содержанием темплата (ГТК-6) кристаллизация в две стадии не повлияла на фазовый состав: продукт представляет собой фазу цеолита MEL с примесью MFI (рисунок 3.4а). Для образца ГТК-5 введение низкотемпературной стадии позволило получить чистую фазу цеолита MEL (рисунок. 3.4б). В образце ГТК-4 также присутствует незначительная примесь цеолита MFI (рисунок 3.4в).

Образование примеси цеолита MFI в образцах ГТК-4 и ГТК-6 говорит о том, что селективность кристаллизации цеолита MEL в двухстадийном синтезе можно регулировать в определённом интервале концентраций темплата в реакционной смеси. При высоких количествах темплата формирование структуры происходит как в одностадийном синтезе.

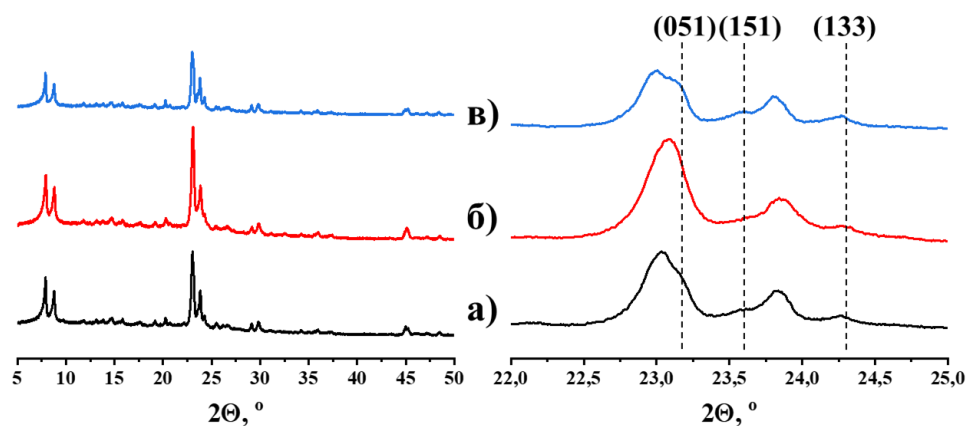


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы образцов, полученные двухстадийной кристаллизацией а) ГТК-4 (ТВАОН/SiO₂ = 0,06), б) ГТК-5 (ТВАОН/SiO₂ = 0,2), в) ГТК-6 (ТВАОН/SiO₂ = 0,4).

Для всех трёх реакционных смесей введение низкотемпературной стадии привело к уменьшению размера кристаллов (рисунок 3.5).

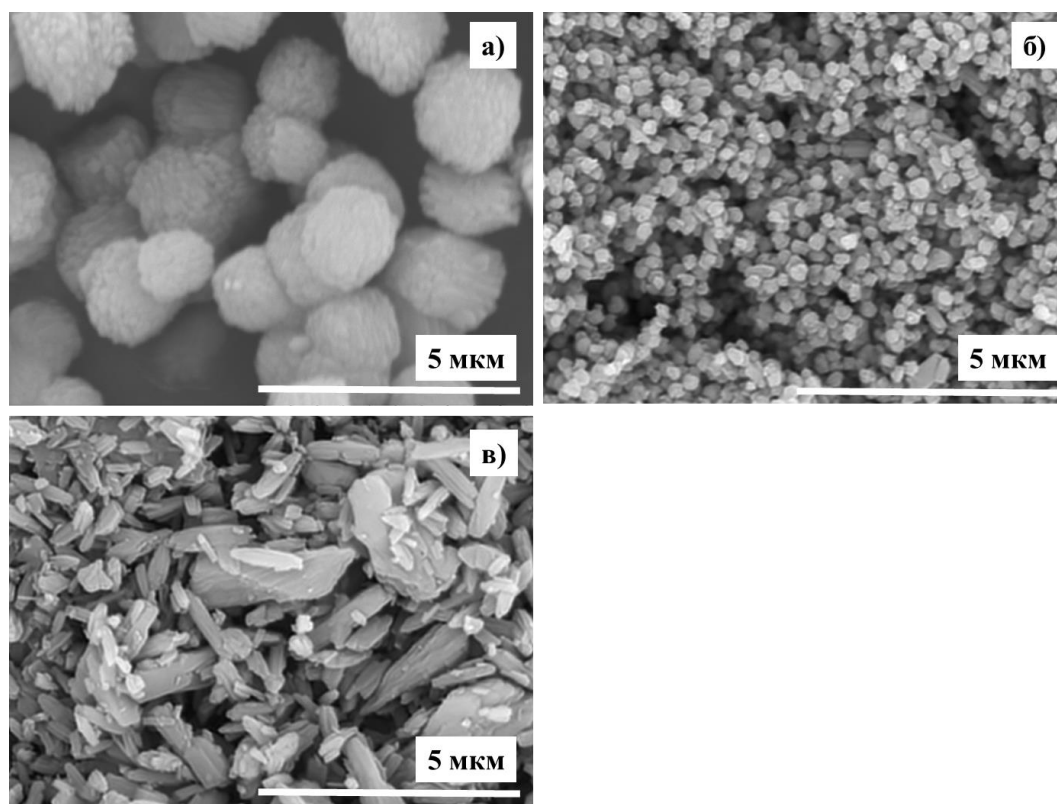


Рисунок 3.5 – Микрофотографии СЭМ образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией а) ГТК-4 (ТВАОН/SiO₂ = 0,06), б) ГТК-5 (ТВАОН/SiO₂ = 0,2), в) ГТК-6 (ТВАОН/SiO₂ = 0,4).

Кристаллы образца ГТК-4, как и его одностадийного аналога ГТК-1, представляют собой сфероидные агрегаты (рисунок 3.5а). При этом образование агрегатов меньшего, по сравнению с

образцом ГТК-1 (2-5 мкм), размера (1,5-2 мкм, таблица 3.2) сопровождалось уплотнением структуры, на что указывает уменьшение внешней поверхности образцов от 117 до 70 м².

Если в образцах, полученных из реакционной смеси с отношением ТВАОН/SiO₂ = 0,06, введение низкотемпературной стадии позволило уменьшить размер кристаллов в 2-2,5 раза, то для образцов с мольным соотношением ТВАОН/SiO₂ = 0,2 размер кристаллов уменьшился на порядок. Как показывают микрофотографии, представленные на рисунке 3.5, двухстадийная кристаллизация позволила получить образец ГТК-5 в виде частиц размером 200-300 нм. В образце ГТК-6 уменьшение размера кристаллов происходило, вероятно, за счет поперечной фрагментации вытянутых агрегатов нанокристаллов (рисунок 3.3б и 3.5в), т.к. поперечный размер частиц, присутствующих в этом образце, аналогичен образцу ГТК-3 и составляет 300-500 нм, а длина агрегатов уменьшилась от 1-3 мкм до 0,5-1,5 мкм.

Для более детального понимания различий в характеристиках пористой структуры полученных образцов рассмотрим изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, представленные на рисунке 3.6.

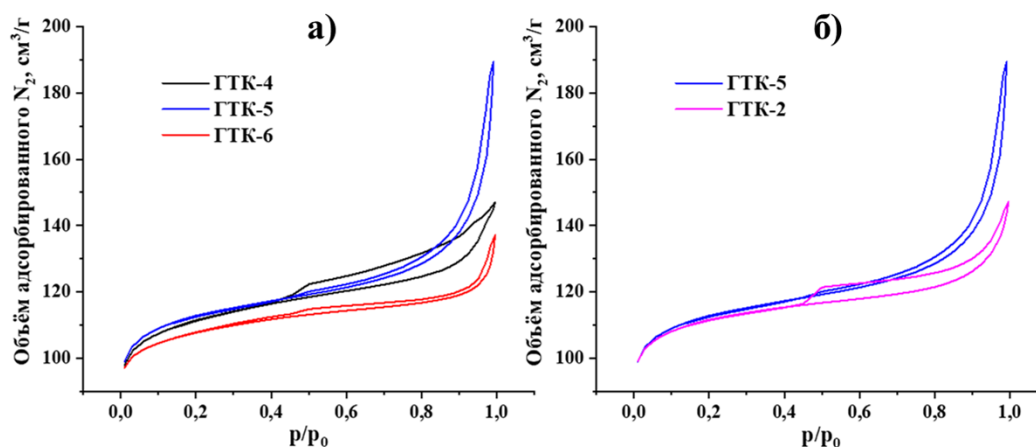


Рисунок 3.6 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов цеолитов MEL, полученных: а) в две стадии, б) в одну (ГТК-2) и две стадии (ГТК-5) из реакционной смеси с мольным отношением ТВАОН/SiO₂ = 0,2.

Крупнокристаллический образец ГТК-5 имеет изотерму с петлей гистерезиса Н₄, характеризующуюся понижением адсорбированного объема азота при относительном давлении p/p_0 , равном 0,42, типичную для мезопористых материалов [112]. Аналогичную форму имеет изотерма образца ГТК-2, полученного в одну стадию из реакционной смеси с мольным отношением ТВАОН/SiO₂ = 0,2 (рисунок 3.6б). В то же время у образцов ГТК-5 и ГТК-6 с меньшими размерами кристаллов (рисунок 3.5б и в) изотермы адсорбции демонстрируют резкий подъем объема

адсорбированного азота при высоком относительном давлении, что связано с капиллярной конденсацией в мезопорах, которые образуются между кристаллами.

Как было упомянуто в главе 1, проведение кристаллизации высококремнистых цеолитов MFI, MEL, BEA при температуре не более 100 °С позволяет получать цеолиты в виде однородных кристаллов размером не более 100 нм. Можно предположить, что полученные таким образом нанокристаллы в ходе высокотемпературной стадии кристаллизации могут выступать в роли затравки, влияющей на свойства продуктов кристаллизации. Эффект уменьшения размеров кристаллов цеолитов MEL, полученных в присутствии затравки описан в литературе [45,47]. Таким образом, на низкотемпературной стадии формируется большое количество зародышей, что является причиной уменьшения размеров кристаллов по сравнению с одностадийным синтезом.

Формирование зародышей в ходе низкотемпературной стадии подтвердили методом ИК-спектроскопии образца, полученного из реакционной смеси с отношением $\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06$. ИК-спектры ГТК-4 после стадии 90 °С и после 170 °С представлены на рисунке 3.6.

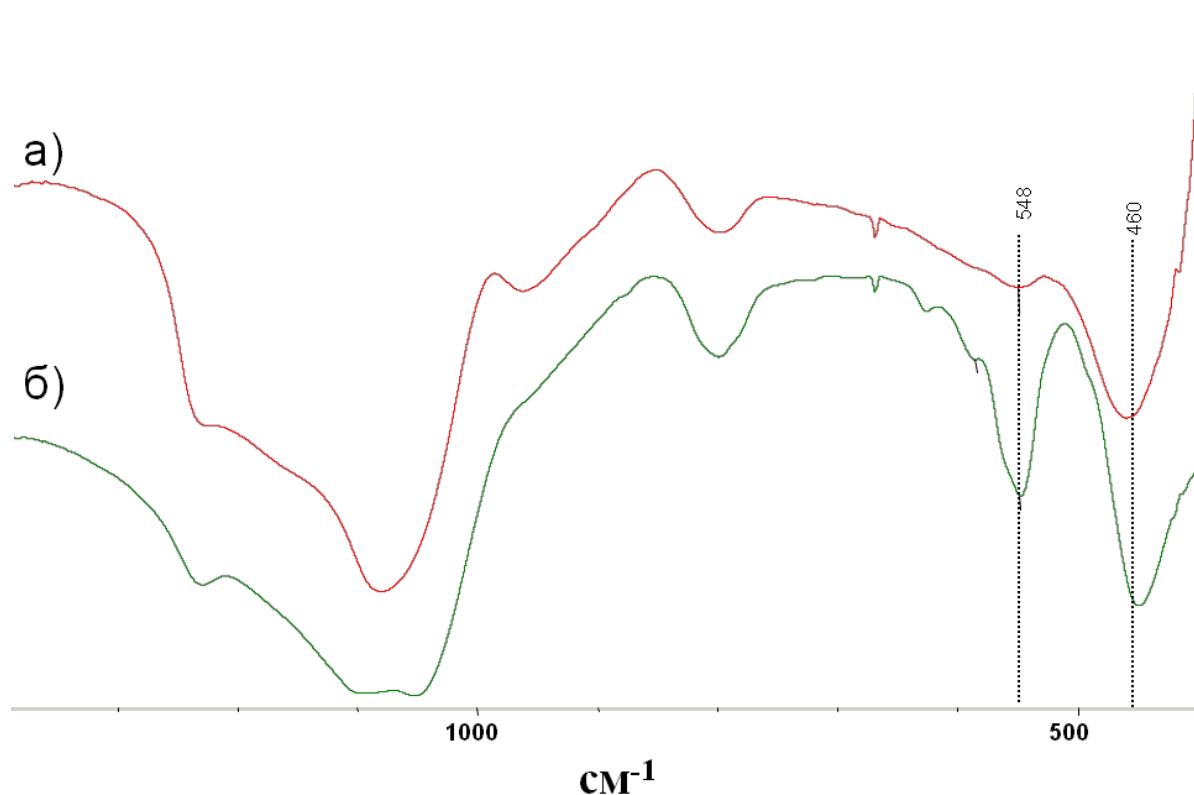


Рисунок 3.7 – ИК-спектры образца ГТК-4, полученного из реакционной смеси с отношением $\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06$ после стадии а) 90 °С в течение 24 ч, б) 170 °С в течение 48 ч.

Полоса поглощения при 550 см^{-1} обусловлена присутствием сдвоенных пятичленных колец в каркасе цеолита и указывает на принадлежность данного цеолита к семейству пентасилов. Полоса поглощения 460 см^{-1} соответствует колебаниям связи Т-О, где Т – атом Si или Al в тетраэдрическом окружении [113]. Поскольку как в аморфной фазе, так и в составе цеолита атомы Si и Al преимущественно четырехкоординированы, интенсивность полосы 460 см^{-1} изменяется незначительно. При увеличении времени кристаллизации количество цеолитной фазы, а значит и соединенных пятичленных колец, возрастает, что отражается в увеличении интенсивности полосы поглощения 550 см^{-1} .

Совокупный анализ данных таблиц 3.1 и 3.2 демонстрирует интересный факт: проведение кристаллизации в две стадии нивелирует разницу в величинах объемов микропор (которая присутствовала в характеристиках пористой структуры образцов, полученных в одну стадию, таблица 3.1) и приводит к увеличению соотношения Si/Al. Наблюдаемый факт может быть обусловлен ростом степени превращения исходного сырья за счет присутствия в реакционной смеси зародышей, образованных на первой стадии синтеза.

3.1.1.2.2. Влияние длительности высокотемпературной стадии

Для исследования влияния длительности высокотемпературной стадии кристаллизацию проводили из реакционных смесей того же состава ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06; 0,2; 0,4$), сократив продолжительность выдерживания при $170\text{ }^\circ\text{C}$ до 24 ч. Характеристики полученных образцов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом двухстадийной кристаллизации в течение 24 ч при $90\text{ }^\circ\text{C}$ и 24 ч при $170\text{ }^\circ\text{C}$

Образец	ТБАОН/SiO ₂	Кристаллическая фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			
				S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г
ГТК-7	0,06	MEL	1,5-2	302	70	0,14	0,20
ГТК-8	0,2	MEL>>MFI	0,2-0,3	274	100	0,13	0,23
ГТК-9	0,4	MFI+MOR	3-5	161	30	0,08	0,09

Дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 3.8. В области углов $2\theta = 22\text{-}25^\circ$ для образца с наименьшим количеством темплата в реакционной смеси (ГТК-7) два синглета: $23,1$ и $23,9^\circ$, характерные для чистой фазы MEL [52]. Появление дифракционного максимума (133) свидетельствует о незначительной примеси MFI. При повышении отношения ТБАОН/SiO₂ также

появляются дополнительные рефлексы в области (051) и (151), характерные для фазы MFI. Интенсивность этих рефлексов возрастает при увеличении отношения ТВАОН/SiO₂ от 0,2 до 0,4, что говорит об увеличении доли MFI в полученных образцах. Кроме того, с увеличением отношения ТВАОН/SiO₂ до 0.4 появляется примесь морденита, о чём свидетельствует появление рефлекса (200) [114].

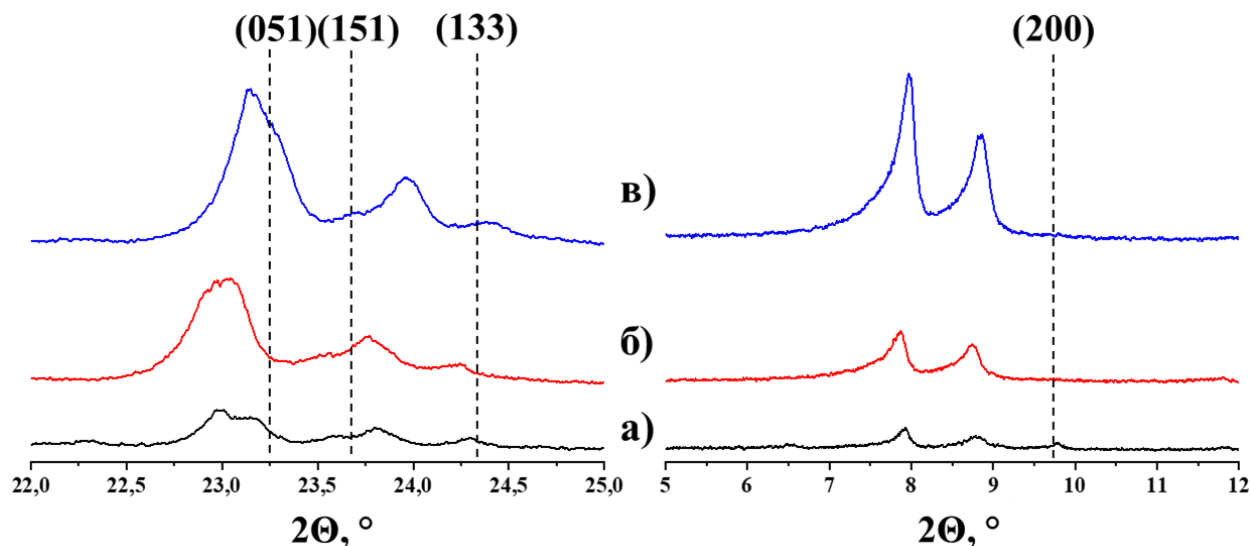


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией за 24 ч высокотемпературной стадии а) ГТК-9 (ТВАОН/SiO₂ = 0,4), б) ГТК-8 (ТВАОН/SiO₂ = 0,2), в) ГТК-7 (ТВАОН/SiO₂ = 0,06).

Уменьшение длительности второй стадии для образцов ГТК-7 и ГТК-8 не изменило размер и морфологию кристаллов (рисунок 3.9а и б). В то же время для образца с отношением ТВАОН/SiO₂ = 0,4 морфология и размер кристаллов претерпели существенные изменения: при наибольшем отношении ТВАОН/SiO₂ = 0,4 (ГТК-9) сформировались призматические кристаллы размером порядка нескольких микрон (рисунок 3.9в). Согласно данным рентгенофазового анализа, ГТК-9 представляет собой цеолит MFI; однако по текстурным характеристикам (таблица 3.3) можно заключить, что его кристаллизация прошла не в полной мере. Из литературы известно, что при высокой концентрации темплата в реакционной смеси цеолит MFI кристаллизуется в виде крупных призматических кристаллов размером несколько мкм [115,116], что коррелирует с полученными данными сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.9в).

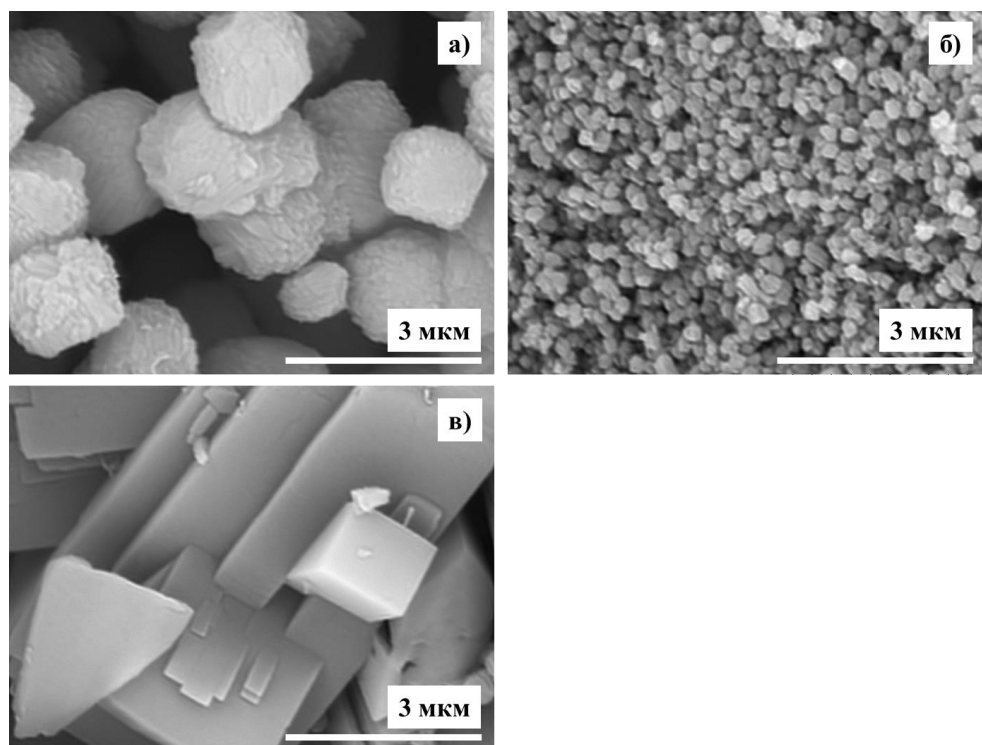


Рисунок 3.9 – Микрофотографии СЭМ образцов: а) ГТК-7 ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06$), б) ГТК-8 ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,2$), в) ГТК-9 ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,4$).

Как видно из данных таблиц 3.3 и 3.2, образцы ГТК-7 и ГТК-8 обладают теми же характеристиками пористой структуры, что и их аналоги ГТК-4 и ГТК-5, полученные при длительности второй стадии 48 ч. Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях двухстадийной кристаллизации из реакционных смесей с соотношениями $\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06$ и $0,2$ достаточно продолжительности высокотемпературной стадии 24 ч. В то же время, значения пористых характеристик образца ГТК-9 (таблица 3.3) существенно ниже, чем образцов ГТК-7 и ГТК-8, а также его одностадийного аналога ГТК-6 (таблица 3.2). Таким образом, для кристаллизации цеолита MEL из реакционной смеси с отношением $\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,4$ необходима более продолжительная высокотемпературная стадия. Исходя из данных рентгеновской дифракции, можно предположить, что при высокой концентрации темплата формирование цеолита типа MEL в ходе двухстадийной кристаллизации происходит через промежуточное образование цеолитов типа MFI и MOR. С увеличением длительности высокотемпературной стадии до 48 ч кристалличность образца возрастает и начинает формироваться фаза цеолита типа MEL, что согласуется с данными о кажущейся энергии активации зародышеобразования цеолитов MEL и MFI [14].

3.1.1.2.3. Влияние перемешивания

Соотношение скоростей зародышеобразования и роста кристаллов определяют размер кристаллов получаемого гидротермальной кристаллизацией цеолита. Рост кристаллов может протекать в диффузионном и кинетическом режимах. Если рост кристаллов происходит в диффузионном режиме, тогда на размер кристаллов влияет перемешивание реакционной смеси. Для установления режима роста кристаллов (диффузионный или кинетический) был синтезирован образец из реакционной смеси с отношением $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$. Проводили двухстадийную кристаллизацию в таких условиях: 24 ч при 90 °С, 24 ч при 170 °С с перемешиванием. Полученный образец ГТК-10 сравнивали с соответствующим аналогом, полученным без перемешивания ГТК-7.

Таблица 3.4 – Влияние перемешивания на свойства цеолитов MEL, полученных методом двухстадийной кристаллизации

Образец	Перемешивание	ТВАОН/ SiO ₂	Кристаллическая фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			
					S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г
ГТК-10	+	0,06	MEL>>MFI	1,5-2	292	77	0,14	0,20
ГТК-7	-	0,06	MEL>>MFI	1,5-2	302	70	0,14	0,20

По данным таблицы 3.4 можно сравнить текстурные характеристики ГТК-7 и ГТК-10. Как видно из данных таблицы, характеристики пористой структуры данных цеолитов одинаковы. На рисунке 3.10 представлены дифрактограммы образцов, которые идентичны по положению дифракционных максимумов.

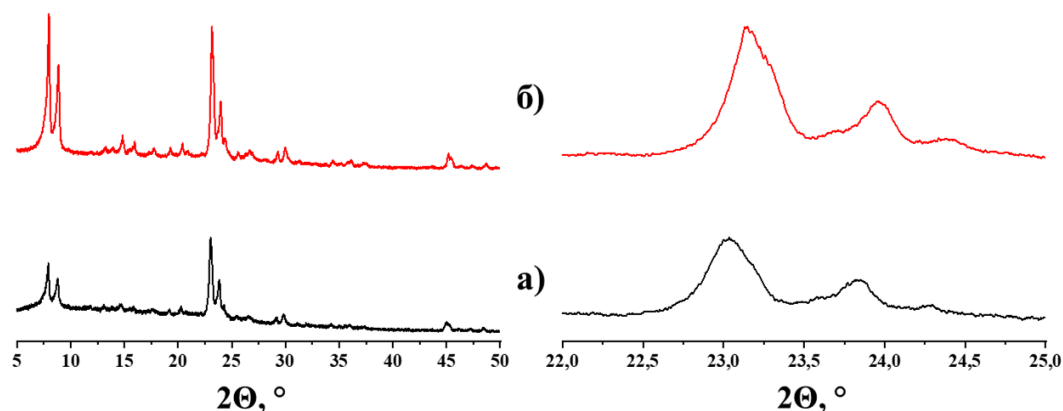


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией а) ГТК-7 без перемешивания, б) ГТК-10 с перемешиванием.

По данным СЭМ перемешивание не оказывает влияния на размер и форму образующихся кристаллов (рисунок 3.11).

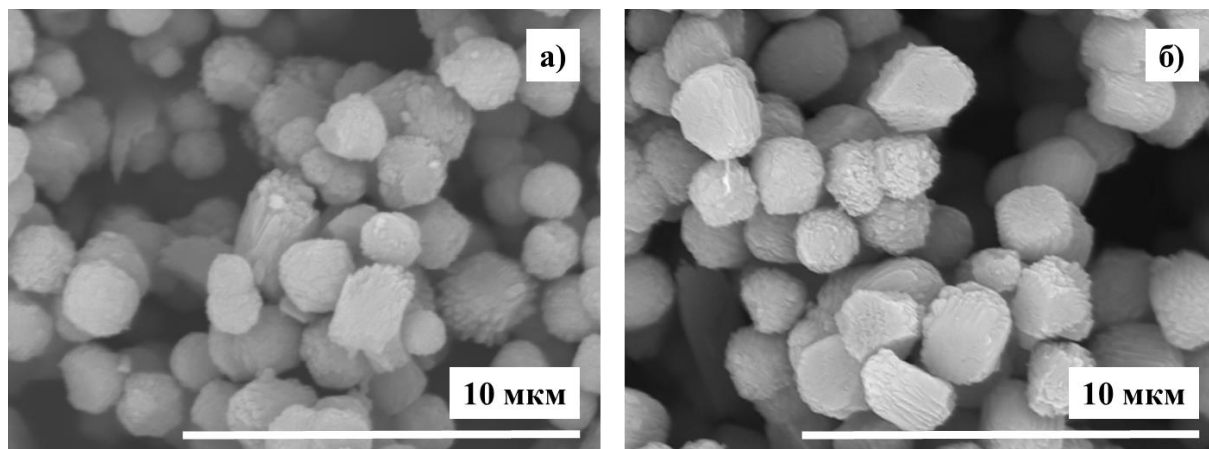


Рисунок 3.11 - Микрофотографии СЭМ образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией а) ГТК-10 с перемешиванием, б) ГТК-7 без перемешивания.

Таким образом, совокупность характеристик полученных материалов позволяет сделать вывод, что перемешивание не повлияло на процесс кристаллизации, следовательно, рост кристаллов происходит в кинетическом режиме.

3.1.1.2.4. *Влияние мольного отношения $\text{TBA}^+/\text{SiO}_2$ при фиксированном отношении OH^-/SiO_2*

При более детальном рассмотрении становится очевидным, что увеличение количества темплат в реакционной смеси сопровождается также и увеличением количества гидроксид ионов. Таким образом, для более корректного определения влияния именно структурообразующего агента необходимо получить серию образцов с одинаковым количеством гидроксид ионов при варьировании количества катионов TBA^+ . Этого можно достичь частичной заменой гидроксида тетрабутиламмония на бромид. Таким образом, была получена серия образцов при фиксированном соотношении $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$ из реакционных смесей с отношениями $\text{TBABr}/\text{SiO}_2 = 0$ (ГТК-4); 0,14 (ГТК-11) и 0,34 (ГТК-12). Таким образом, кристаллизацию проводили при одинаковом соотношении $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,15$ и разных соотношениях $\text{TBA}^+/\text{SiO}_2 = 0,06, 0,2$ и $0,4$, соответственно. Кристаллизацию проводили в 2 стадии. В таблице 3.5 приведены характеристики полученных образцов.

Таблица 3.5 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом двухстадийной кристаллизации в течение 24 ч при 90 °С и 48 ч при 170 °С с различным количеством темплата при одинаковом отношении OH^-/SiO_2

Образец	TBABr/SiO ₂	TBA ⁺ /SiO ₂	Кристаллическая фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			
					S _{микро} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г
ГТК-4	0	0,06	MEL>>MFI	1,5-2,0	290	70	0,13	0,21
ГТК-11	0,14	0,2	MEL	~1,0	303	81	0,14	0,21
ГТК-12	0,34	0,4	MEL	0,5-1,5	287	78	0,13	0,20

Дифрактограммы образцов ГТК-11 и ГТК-12 идентичны (рисунок 3.12а и б). Отсутствие рефлексов с индексами hkl (051), (151) и (133) свидетельствует о формировании фазово чистого цеолита MEL. В то же время на дифрактограмме образца ГТК-4 (рисунок 3.12в) они присутствуют в виде плеч, что говорит о незначительной примеси цеолита MFI. Таким образом, при одинаковом соотношении OH^-/SiO_2 с уменьшением соотношения TBA⁺/SiO₂ возрастает количество сопутствующей фазы цеолита MFI.

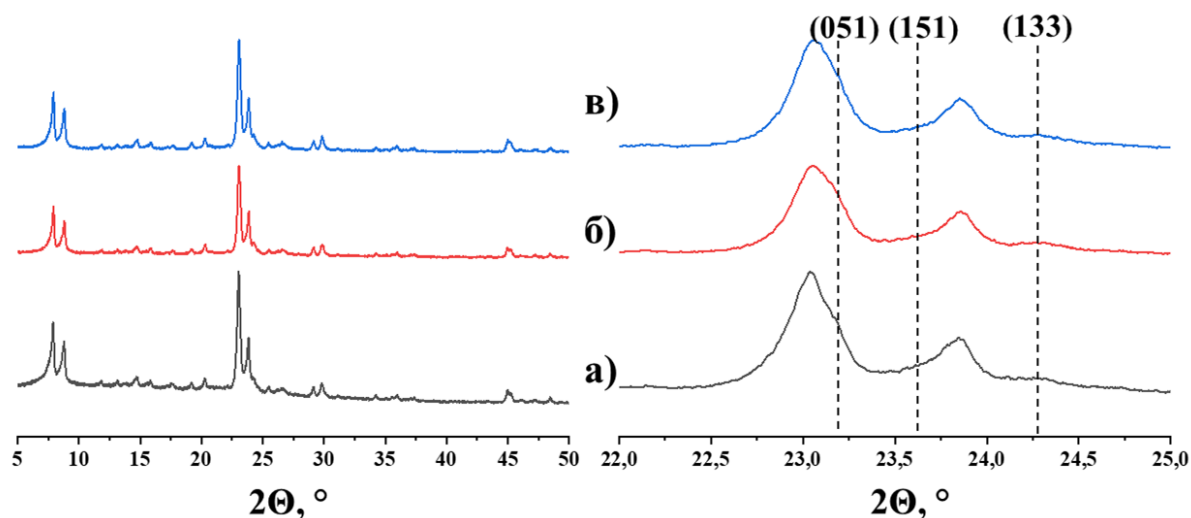


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы образцов, полученных методом двухстадийной кристаллизации с различным отношением TBA⁺/SiO₂ а) ГТК-12 (TBA⁺/SiO₂ = 0,4), б) ГТК-11 (TBA⁺/SiO₂) = 0,2, в) ГТК-4 (TBA⁺/SiO₂ = 0,06).

Сравнение текстурных данных полученных цеолитов (таблица 3.5) показывает, что пористые характеристики образцов с различным содержанием TBA⁺ в реакционной смеси практически не различаются. Цеолиты обладают развитой внешней поверхностью (порядка 70-80 м²/г) при высоких значениях площади поверхности микропор (290-300 м²/г). На снимках СЭМ видно (рисунок 3.13а-

в), что во всей серии образцов были получены агрегаты, состоящие из большого числа наноразмерных сросшихся кристаллов. При увеличении количества TBA^+ кристаллы приобретают более вытянутую форму и немного уменьшается их размер, однако это не так явно выражено, как при увеличении количества TBAOH в серии ГТК-4, 5, 6 (рисунок 3.5).

Сравнение размера кристаллов образцов ГТК-11 и ГТК-5 (рисунок 3.13а и 3.13г), полученных в реакционной смеси с одинаковым соотношением $\text{TBA}^+/\text{SiO}_2$, но различным отношением OH^-/SiO_2 (0,15 и 0,29, соответственно), показало, что размеры их кристаллов различаются почти в 3 раза (1 мкм и 300 нм), что, очевидно, обусловлено именно различием количества гидроксид-ионов в реакционной смеси.

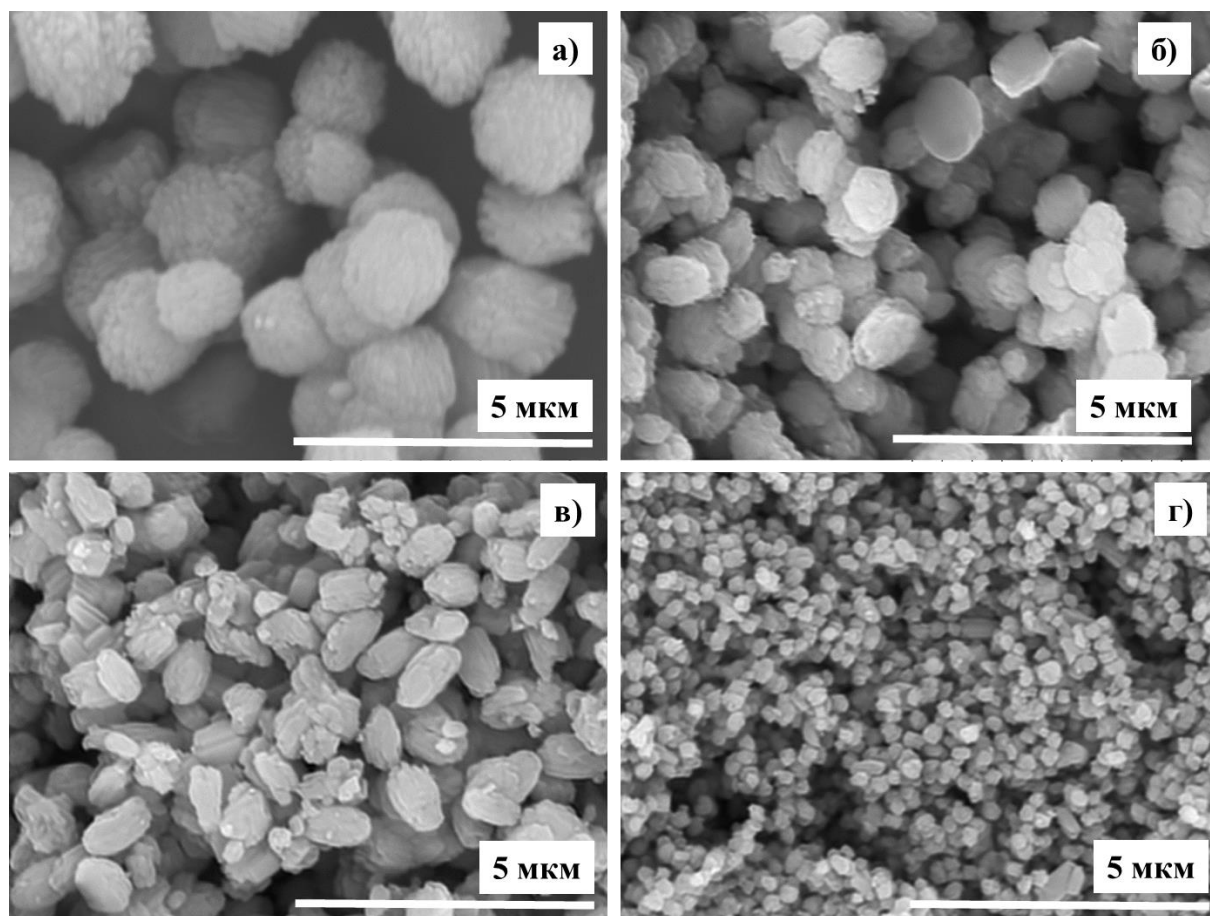


Рисунок 3.13 – Микрофотографии СЭМ образцов а) ГТК-4 ($\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,15$), б) ГТК-11 ($\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,15$), в) ГТК-12 ($\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,4$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,15$), г) ГТК-5 ($\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,29$).

Таким образом, из сопоставления свойств синтезированных образцов можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим морфологию и пористую структуру получаемых цеолитов,

является, в первую очередь, соотношение OH^-/SiO_2 , а не количество ионов TBA^+ в реакционной смеси. Вместе с тем, соотношение $\text{TBA}^+/\text{SiO}_2$ влияет на фазовый состав получаемых цеолитов.

3.1.1.2.5. Влияние температуры высокотемпературной стадии

Для промышленного производства цеолитов большое значение имеет температура кристаллизации. Понижение температуры способствует значительному уменьшению энергозатрат. Однако, как было выяснено из анализа литературы, одностадийную гидротермальную кристаллизацию цеолита типа MEL проводят при высоких температурах, так как при низких температурах, как правило, образуется примесь MFI, остается незакристаллизованная аморфная фаза или требуется дорогостоящий темплат и длительная кристаллизация [15,35].

Для изучения влияния температуры в условиях двухстадийной кристаллизации были синтезированы образцы из реакционной смеси с мольным отношением $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$ в режиме кристаллизации: 90 °С в течении 24 ч для всех образцов, 48 ч при 170 °С (ГТК-5), 160 °С (ГТК-13), 150 °С (ГТК-14). Характеристики пористой структуры полученных цеолитов приведены в таблице 3.6, дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 3.14.

Таблица 3.6 – Свойства образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией при разных температурах второй стадии

Образец	Температура, °С	Кристаллическая фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			
				$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внеш}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$
ГТК-5	170	MEL	0,2-0,3	298	83	0,14	0,23
ГТК-13	160	MEL	0,2-0,3	276	105	0,13	0,25
ГТК-14	150	MEL	0,2-0,3	263	115	0,12	0,28

Анализ области $2\theta = 22-25^\circ$ показывает, что фазовый состав с понижением температуры не меняется (образуется фаза цеолита типа MEL), однако интенсивность рефлексов уменьшается. Этот факт может говорить о снижении кристалличности продукта, но величины площади и объёма микропор уменьшаются незначительно: для ГТК-14 на 15 % ниже относительно ГТК-5. Но, тем не менее, образцы ГТК-13 и ГТК-14 обладают развитой поверхностью.

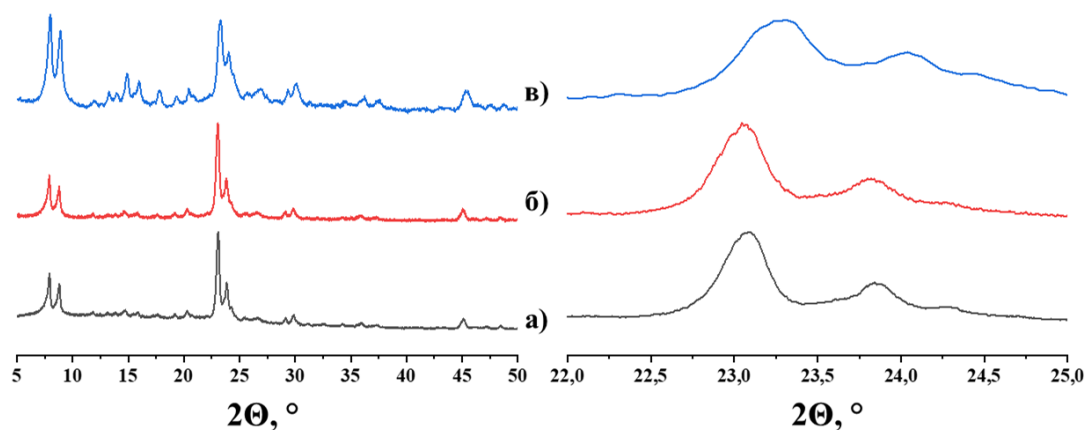


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией при различных температурах второй стадии а) ГТК-5 (170 °С), б) ГТК-13 (160 °С), в) ГТК-14 (150 °С).

Изображения СЭМ полученных цеолитов представлены на рисунке 3.15. Изменение температуры второй стадии никак не повлияло на размер и морфологию кристаллов. Все цеолиты получены в виде изолированных кристаллов с размерами 200-300 нм.

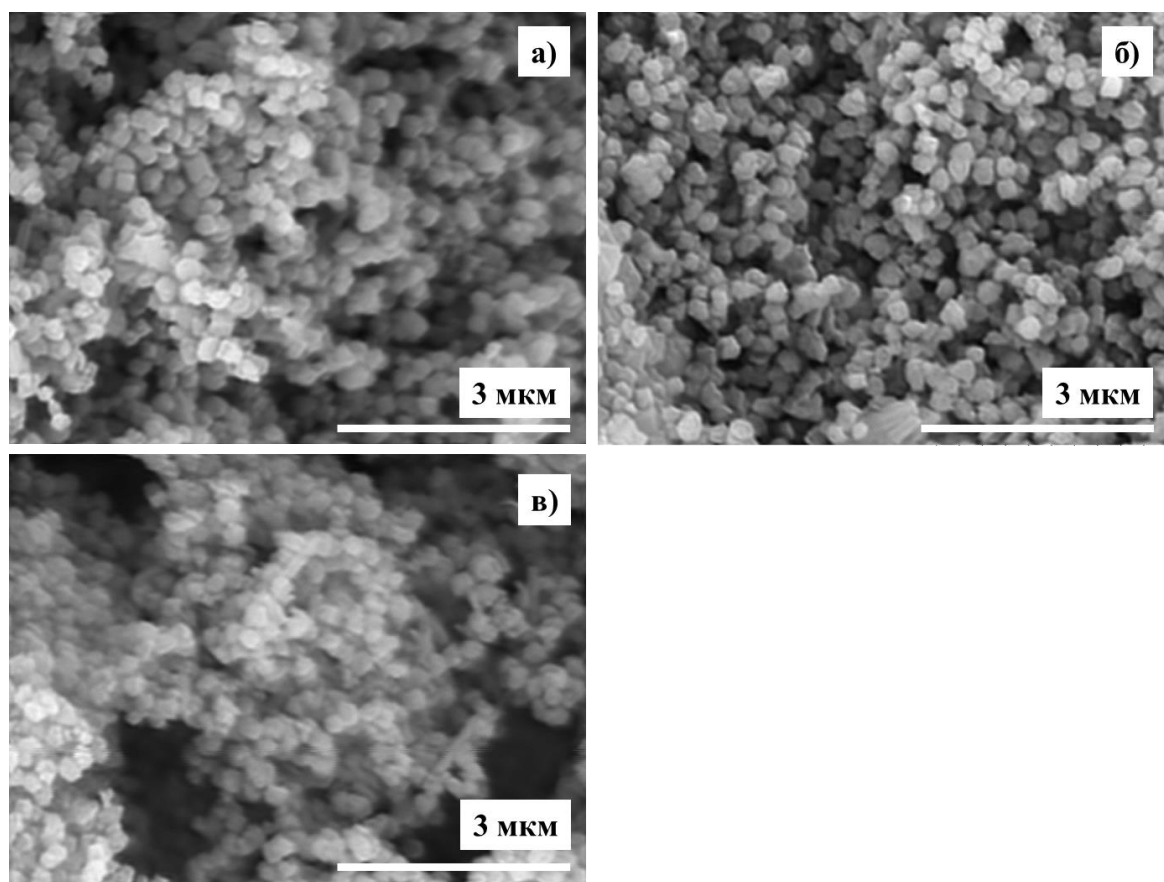


Рисунок 3.15 – Микрофотографии СЭМ образцов, полученных двухстадийной кристаллизацией при различных температурах второй стадии а) ГТК-5 (170 °С), б) ГТК-13 (160 °С), в) ГТК-14 (150 °С).

На основании представленных данных можно заключить, что путём двухстадийной кристаллизации реакционной смеси данного состава при температуре второй стадии 150 °С можно получать цеолит MEL в виде кристаллов размерами 200-300 нм с развитой поверхностью.

Таким образом, было исследовано влияние различных параметров на процесс гидротермальной кристаллизации. Установлено, что гидротермальная кристаллизация в две стадии (24 ч при 90 °С и 48 ч при 170 °С) позволяет получать фазовочистый цеолит MEL из реакционной смеси состава $0,06\text{Na}_2\text{O} : (0,06-0,2)\text{TBAOH} : 1\text{SiO}_2 : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{H}_2\text{O}$. Впервые получен методом двухстадийной гидротермальной кристаллизации фазовочистый цеолит MEL в виде изолированных кристаллов размерами 200-300 нм. Показано, что размер кристаллов можно регулировать путём изменения мольного соотношения $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2$. Для получения иерархического цеолита MEL в виде агрегатов размерами 1,5-2 мкм требуется соотношение $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$, а для формирования изолированных кристаллов MEL с размерами 200-300 нм – $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$. Показано, что размер и морфологию кристаллов в первую очередь определяет соотношение OH^-/SiO_2 в реакционной смеси.

3.1.2. *Парофазная кристаллизация*

Исходя из анализа образцов, полученных методом гидротермальной кристаллизации, в качестве отправной точки для проведения парофазного синтеза был выбран режим кристаллизации при 150 °С в течение 48 ч. В качестве варьируемых параметров, как и в гидротермальном синтезе, были выбраны: влияние относительного количества темплата, длительность кристаллизации, наличие второй стадии. Кроме того, ввиду особенностей парофазной кристаллизации было исследовано влияние влажности прекурсора, количество NaOH в реакционной смеси и источника кремния на особенности кристаллизации MEL. За базовый состав были взяты мольные отношения: $0,06\text{Na}_2\text{O} : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,06\text{TBAOH} : 2,8\text{H}_2\text{O}$.

3.1.2.1. Влияние мольного отношения $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2$

Методом одностадийной парофазной кристаллизации при 150 °С в течение 48 ч была получена серия из трёх образцов. В качестве источника кремния использовали шариковый силикагель Fuji Silysia Chemical Ltd (Q40). Характеристики полученных образцов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом одностадийной парофазной кристаллизации в течение 48 ч

Образец	ТВАОН/SiO ₂	Фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры				Si/Al
				S _{БЭТ} , м ² /г	S _{микро} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г	
ПФК-1	0,06	MEL	3-5	290	213	0,10	0,16	44
ПФК-2	0,045	MEL	3-5	176	128	0,06	0,10	44
ПФК-3	0,03	MEL	3-5	92	68	0,03	0,05	44

На дифрактограммах полученных образцов (рис. 3.16) отсутствует расщепление дифракционных максимумов в области углов $2\theta = 22-25^\circ$, что говорит о том, что при выбранных соотношениях компонентов реакционной смеси, температуре и длительности кристаллизации были получены фазово-чистые цеолиты MEL. С уменьшением содержания темплата в реакционной смеси кристалличность получаемых продуктов уменьшается, о чём можно судить по появлению аморфного гало в области $2\theta = 22-25^\circ$ (рис. 3.16). Данные рентгенофазового анализа согласуются с характеристиками пористой структуры: с уменьшением мольного отношения ТВАОН/SiO₂ уменьшаются как площадь поверхности, так и объём микропор (таблица 3.7).

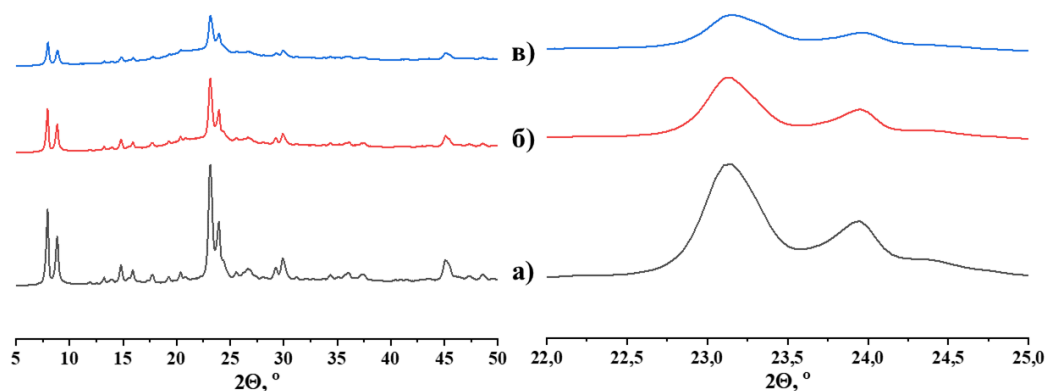


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы образцов а) ПФК-1 (ТВАОН/SiO₂ = 0,06), б) ПФК-2 (ТВАОН/SiO₂ = 0,045), в) ПФК-3 (ТВАОН/SiO₂ = 0,03).

Изменение количества темплата в реакционной смеси не приводило к заметному изменению морфологии и размеров кристаллов (рисунок 3.17). Все три образца представляли собой плотные сфероидные агрегаты размером 3-5 мкм.

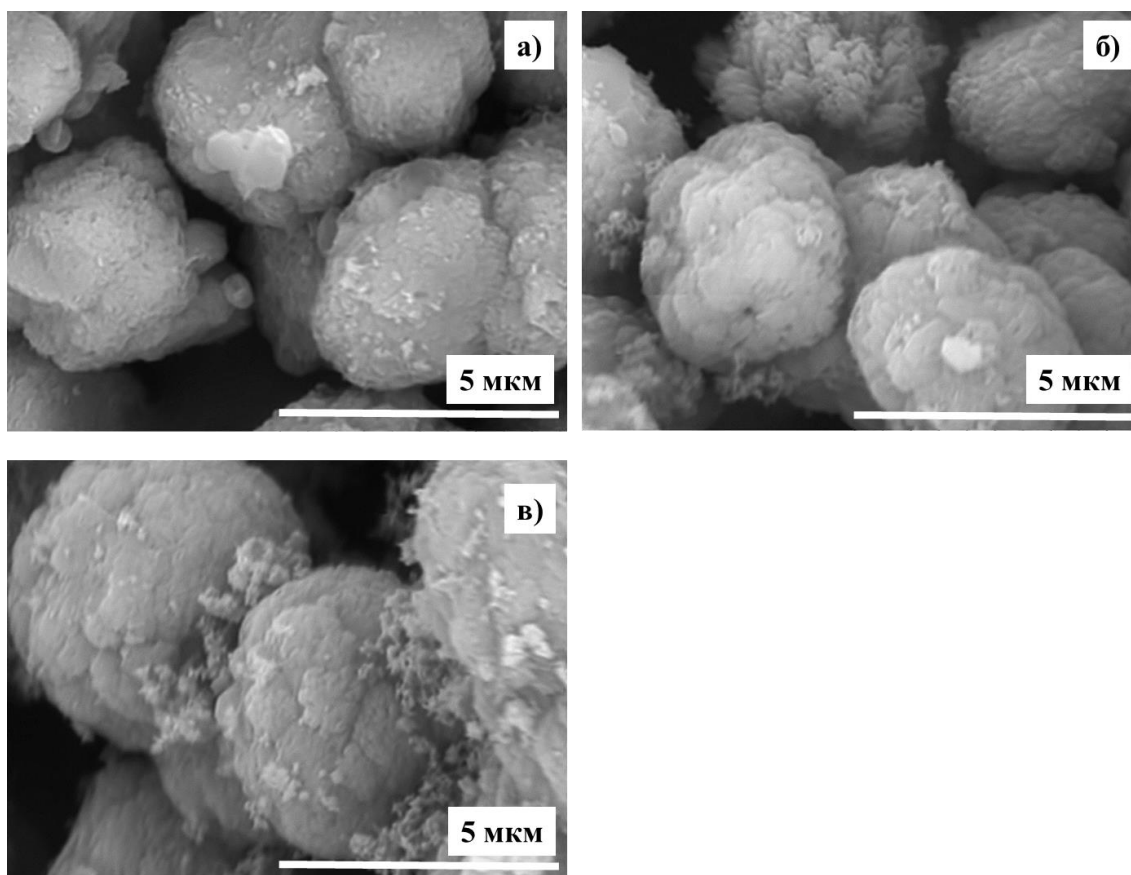


Рисунок 3.17 – Микрофотографии СЭМ образцов а) ПФК-1 ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06$), б) ПФК-2 ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,045$), в) ПФК-3 ($\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,03$).

При гидротермальной кристаллизации реакционной смеси с мольным отношением $\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,06$ в течение двух суток были также получены крупные сферические кристаллы, однако они обладали выраженной текстурой: сфероидные агрегаты размером 2-5 мкм были образованы игольчатыми кристаллами толщиной 300-400 нм и длиной 1-1,5 мкм (образец ГТК-1, рисунок 3.1а). Данное явление можно объяснить частичной сменой механизма от парофазного к гидротермальному при высокой остаточной влажности прекурсора.

Мольное соотношение Si/Al во всех продуктах составило 44, что заметно выше заложенного в реакционную смесь. Из литературы известно, что метод парофазной кристаллизации позволяет сократить время кристаллизации по сравнению с гидротермальной кристаллизацией. Можно предположить, что за двое суток выдерживания реакционной смеси при 150 °С происходит частичное разрушение кристаллической фазы цеолита, о чём косвенно свидетельствуют невысокий объём микропор во всех образцах (таблица 3.7).

3.1.2.2. Влияние длительности кристаллизации

Полагая, что выдерживание в течение двух суток при 150 °С приводит к частичному разрушению цеолитной фазы, сократили время кристаллизации с 48 ч до 24 ч. Для сравнения был выбран образец с наилучшими характеристиками пористой структуры с относительным содержанием темплата в реакционной смеси 0,06. Характеристики полученного образца приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом одностадийной парофазной кристаллизации в течение 24 и 48 ч

Образец	Время кристаллизации, ч	Фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			Si/Al
				$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{ см}^3/\text{г}$	
ПФК-1	48	MEL	3-5	213	0,10	0,16	44
ПФК-4	24	MEL	2-3	264	0,12	0,20	33

За 24 ч кристаллизации был получен фазово чистый цеолит MEL (рис. 3.18а и б).

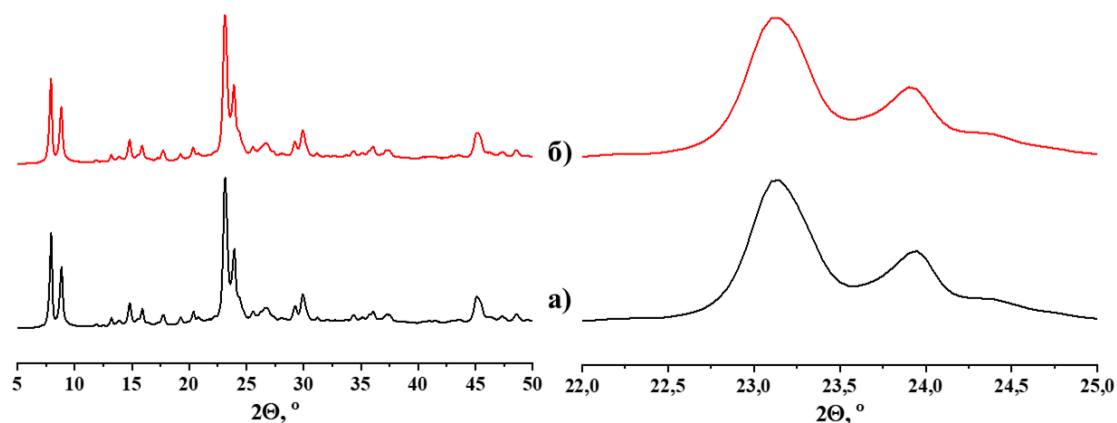


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы образцов за время кристаллизации 48 и 24 ч а) ПФК-1, б) ПФК-4.

Уменьшение времени кристаллизации привело к увеличению кристалличности, о чём свидетельствует увеличение площади поверхности и объёма микропор (таблица 3.8, рисунок 3.19а).

Как видно из сравнения изотерм на рисунке 3.19а, уменьшение длительности парофазного синтеза с 48 ч до 24 ч не влияет на вид изотерм: обе изотермы имеют петлю гистерезиса типа H_4 , характерную для микро-мезопористых материалов. При этом изотерма образца ПФК-4 схожа с изотермой образца ГТК-1 (рисунок 3.19б), полученного за 48 ч при 170 °С методом одностадийной гидротермальной кристаллизации из реакционной смеси того же мольного состава, но с большим количеством воды. Также близки и значения площадей и объёмов микропор (таблицы 3.8 и 3.1). Таким

образом, метод парофазной кристаллизации позволил получить фазово чистый цеолит MEL с развитой системой микропор при более низкой температуре, сократив время кристаллизации в 2 раза.

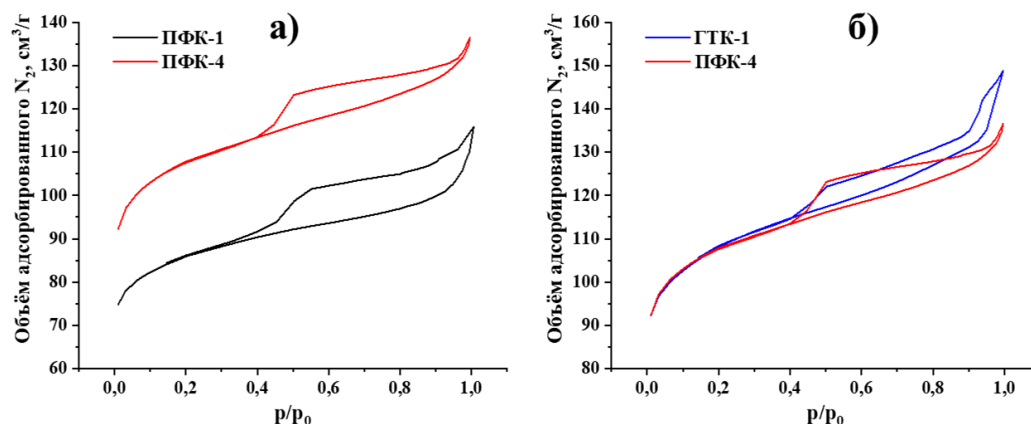


Рисунок 3.19 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота цеолитов MEL а) ПФК-1 и ПФК-4 (24 и 48 ч), б) ПФК-4 и ГТК-1.

Образец ПФК-4 обладает развитой поверхностью, при этом мольное отношение Si/Al было близко к заложенному в реакционную смесь (33 и 36, соответственно). Таким образом, можно заключить, что весь алюминий вошел в структуру.

Изображения СЭМ образцов представлены на рис. 3.20. Уменьшение времени кристаллизации способствовало уменьшению агрегации кристаллов: размер агрегатов уменьшился почти в два раза: с 3-5 мкм до 2-3 мкм.

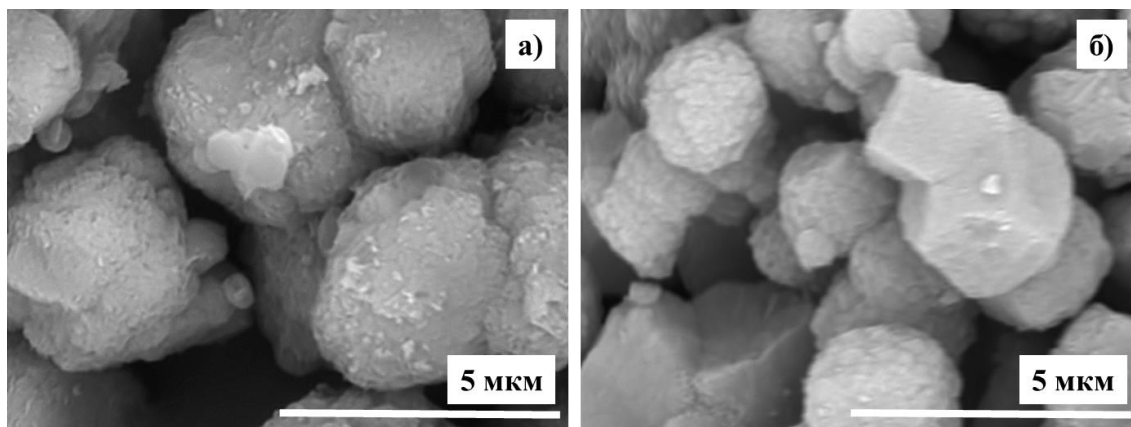


Рисунок 3.20 – Микрофотографии СЭМ образцов за время кристаллизации 48 и 24 ч а) ПФК-1, б) ПФК-4.

Таким образом, кристаллизация при температуре 150 °С проходит за 24 ч полностью, при этом образуются кристаллы меньшего размера.

3.1.2.3. Влияние влажности прекурсора

При гидротермальной кристаллизации уменьшение количества воды (т.е. концентрирование) в реакционной смеси приводит к уменьшению размеров кристаллов [117,118]. В случае парофазной кристаллизации в отсутствие свободной воды количество воды в реакционной смеси определяется влажностью прекурсора. За основу для исследования был взят образец состава $0,06\text{Na}_2\text{O} : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,06\text{TBAOH}$. Прекурсоры пропитывали одинаковым раствором, содержащим темплат, воду, щёлочь и алюминат натрия; после чего высушивали до различной остаточной влажности при 60°C и проводили кристаллизацию при 150°C в течение 24 ч. Характеристики полученных образцов приведены в таблице 3.9. Образцу без сушки соответствует влажность 42 %.

Таблица 3.9 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом одностадийной кристаллизации в течение 24 ч из прекурсоров с разной остаточной влажностью

Образец	Влажность прекурсора, %	Фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			Si/Al
				$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$	
ПФК-4	42	MEL	2-3	264	0,12	0,20	33
ПФК-5	15	MEL	< 1	252	0,12	0,22	39
ПФК-6	20	MEL	< 0,6	230	0,11	0,21	35
ПФК-7	25	MEL	< 1,5	175	0,08	0,16	35

На дифрактограммах всех образцов отсутствует расщепление максимумов в области углов $22\text{--}25^\circ$, что говорит о том, что были получены фазово чистые цеолиты MEL (рис. 3.21).

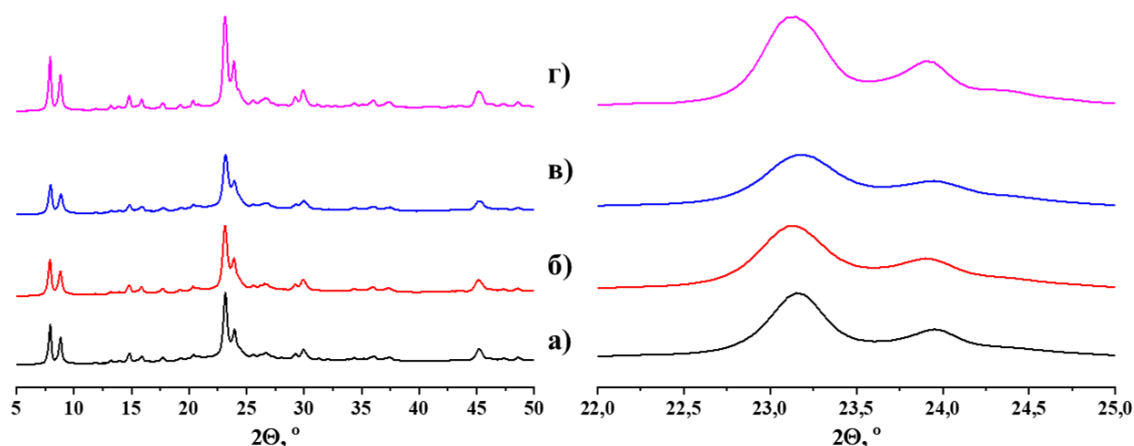


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы образцов, полученные из прекурсоров с различной остаточной влажностью а) ПФК-5 (15 %), б) ПФК-6 (20 %), в) ПФК-7 (25 %), г) ПФК-4 (42 %).

Из данных низкотемпературной адсорбции азота (таблица 3.9) можно сделать вывод, что с увеличением остаточной влажности прекурсора от 15 до 25% кристалличность цеолитов уменьшается, о чём свидетельствует уменьшение площади и объёма микропор. 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 образца.

Влияние остаточной влажности прекурсора на размер и морфологию кристаллов можно обнаружить при рассмотрении микрофотографий СЭМ образцов (рисунок 3.22).

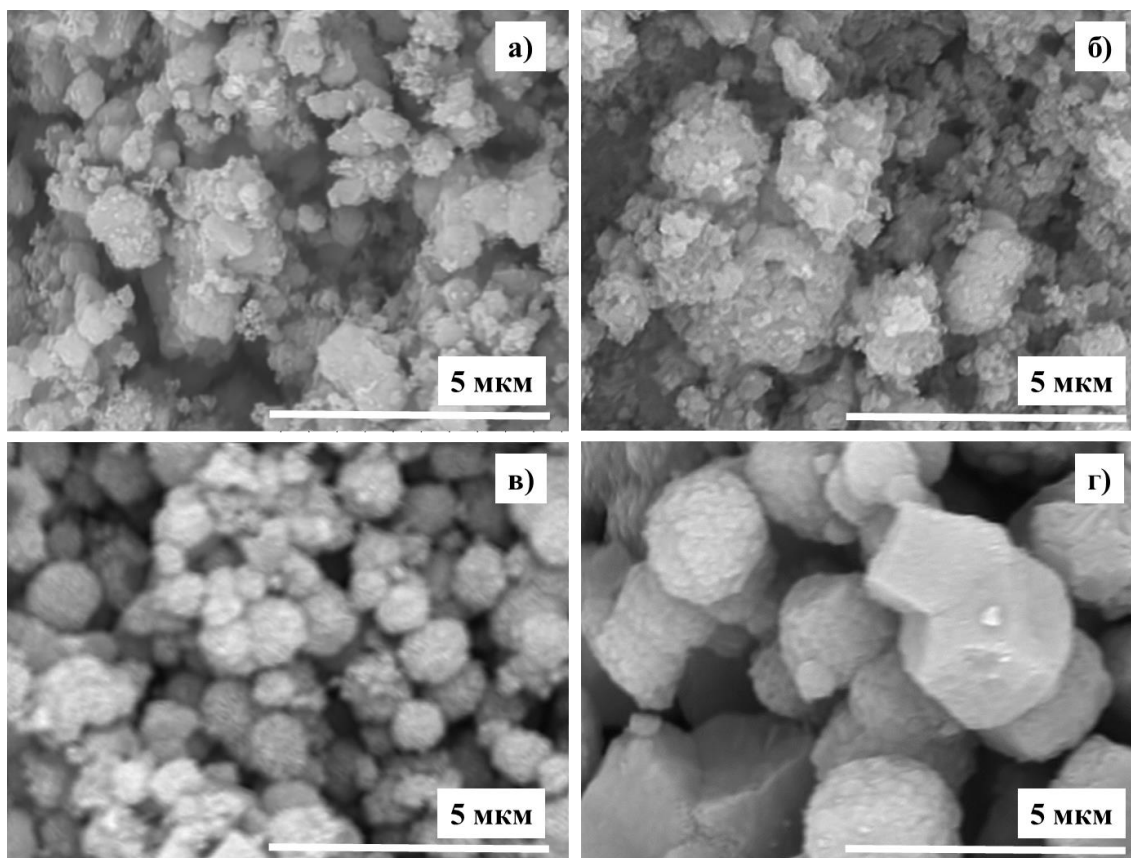


Рисунок 3.22 – Микрофотографии СЭМ образцов а) ПФК-5 (15 %), б) ПФК-6 (20 %), в) ПФК-7 (25 %), г) ПФК-4 (42 %).

Подсушивание прекурсора приводит к уменьшению размеров кристаллов во всех случаях. Уменьшение содержания воды в прекурсорах препятствует агрегации кристаллов, как следствие, размеры кристаллов уменьшаются. В то же время влажный прекурсор характеризуется размерами кристаллов 2-3 мкм. Скорее всего, это связано с тем, что в данном случае механизм кристаллизации ближе к гидротермальному. Размер кристаллов изменяется с увеличением влажности нелинейно: при 15% размер кристаллов составляет до 1 мкм, при 20% – до 0.6 мкм, а при 25% – до 1.5 мкм.

Таким образом, есть оптимальное значение 15-20 % остаточной влажности прекурсора, при котором достигается наименьший размер кристаллов.

3.1.2.4. Влияние мольного отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Для исследования влияния содержания щёлочи в реакционной смеси на кристаллизацию был выбран состав $x\text{Na}_2\text{O} : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,06\text{TBAOH}$, где $x = 0,01, 0,03, 0,06, 0,08$. В пропиточный гель для состава с мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,01$ щёлочь не добавляли. Прекурсоры высушивали до остаточной влажности 20%, кристаллизацию проводили при 150 °С в течение 24 ч. Характеристики полученных образцов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом одностадийной кристаллизации в течение 24 ч из прекурсоров с различным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Образец	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			Si/Al
				$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$	
ПФК-8	0,01	MEL+аморф	1-2	163	0,08	0,16	41
ПФК-9	0,03	MEL	1-2	238	0,11	0,28	32
ПФК-6	0,06	MEL	< 0,6	230	0,11	0,21	35
ПФК-10	0,08	MEL	< 0,6	243	0,11	0,30	21

По дифрактограммам образцов, представленным на рис. 3.23, можно сделать вывод, что мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ не влияет на фазовый состав получаемого материала, во всех случаях был получен фазово чистый цеолит MEL. Однако от количества щёлочи в реакционной смеси зависит кристалличность: при мольном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,01$ кристалличность заметно ниже, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (таблица 3.10), что также коррелирует с завышенным мольным отношением Si/Al в цеолите по сравнению с заложенным (41 и 36, соответственно).

При мольном отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,03 0,06 и 0,08 кристаллизуются цеолиты с развитой пористой структурой (таблица 3.10), однако в образце с наибольшим отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ мольное отношение Si/Al заметно ниже заложенного (21 и 36 соответственно), что можно связать с коррозионным действием гидроксид-ионов в реакционной смеси и переходом оксида кремния из твёрдой фазы в раствор. Данное объяснение коррелирует с увеличением объёма мезопор по сравнению с образцом ПФК-6.

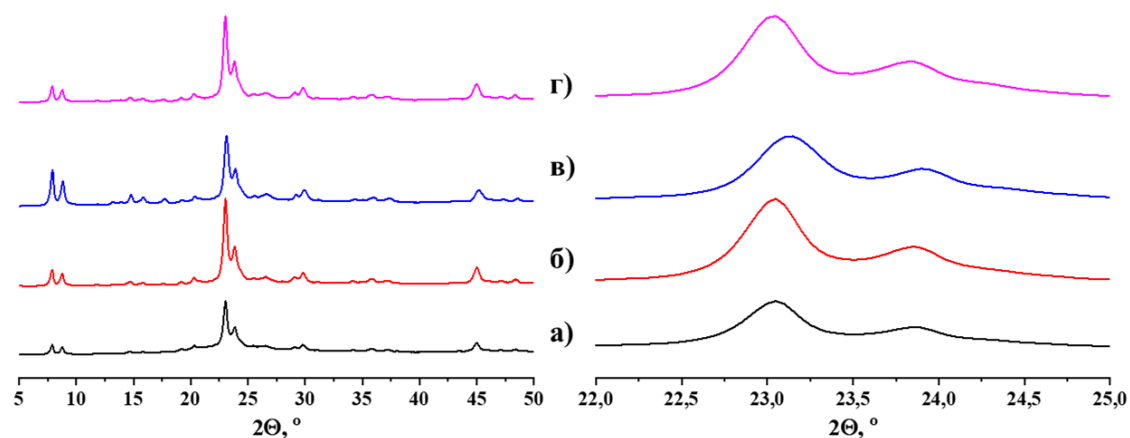


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы образцов с различным мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ а) ПФК-8 (0,01), б) ПФК-9 (0,03), в) ПФК-6 (0,06), г) ПФК-10 (0,08).

Увеличение количества щёлочи в реакционной смеси способствует уменьшению размера кристаллов, как видно из изображений СЭМ (рис. 3.24). В то же время при увеличении отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 0,06 до 0,08 заметного изменения в размерах и морфологии кристаллов нет, а при переходе от 0,03 до 0,06 размер кристаллов уменьшается в несколько раз (от 1-2 мкм до 600 нм).

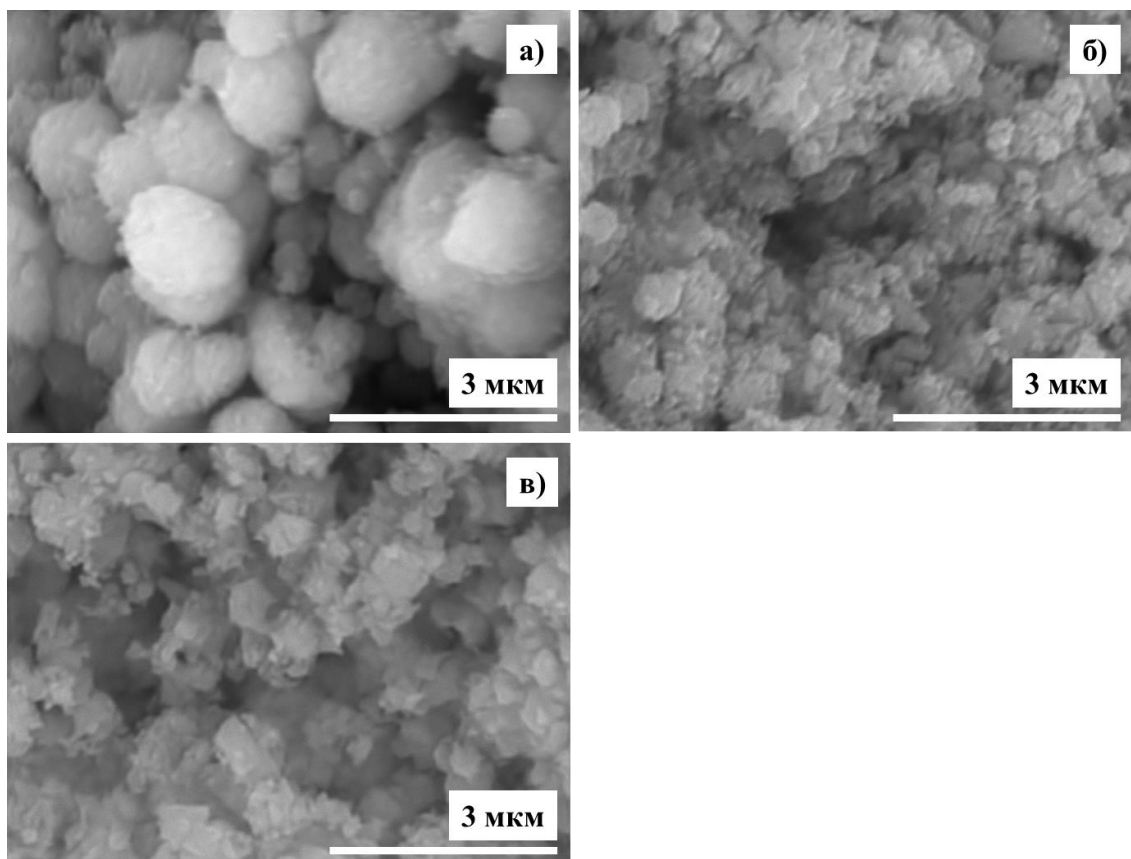


Рисунок 3.24 – Микрофотографии СЭМ образцов с разным мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ а) ПФК-9 (0,03), б) ПФК-6 (0,06), в) ПФК-10 (0,08).

3.1.2.5. Влияние источника кремния

В описанных ранее сериях в качестве источника кремния был использован импортный шариковый силикагель. На сегодняшний день наиболее актуально и целесообразно использование сырьевых источников отечественных производителей. С этой целью были синтезированы серии образцов на основе силикагеля производства Салаватского катализаторного завода. В качестве отправной точки был выбран состав реакционной смеси и условия кристаллизации, подобранные из анализа серий образцов, полученных из силикагеля Q40: $0,06\text{Na}_2\text{O} : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,06\text{TBAOH}$, высушивание до 20 % остаточной влажности, кристаллизация при 150°C в течение 24 ч. Сравнение свойств образцов, полученных с использованием различных источников кремния, представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Свойства цеолитов MEL, полученных методом одностадийной кристаллизации в течение 24 ч из разных источников кремния

Образец	Источник кремния	Фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			Si/Al
				$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$	
ПФК-6	Q40	MEL	$< 0,6$	230	0,10	0,21	35
ПФК-11	Салаватский силикагель	MEL	0,1-0,3	285	0,13	0,25	35

При смене источника кремния в данных условиях также кристаллизуется фазово чистый цеолит MEL, рис. 3.25.

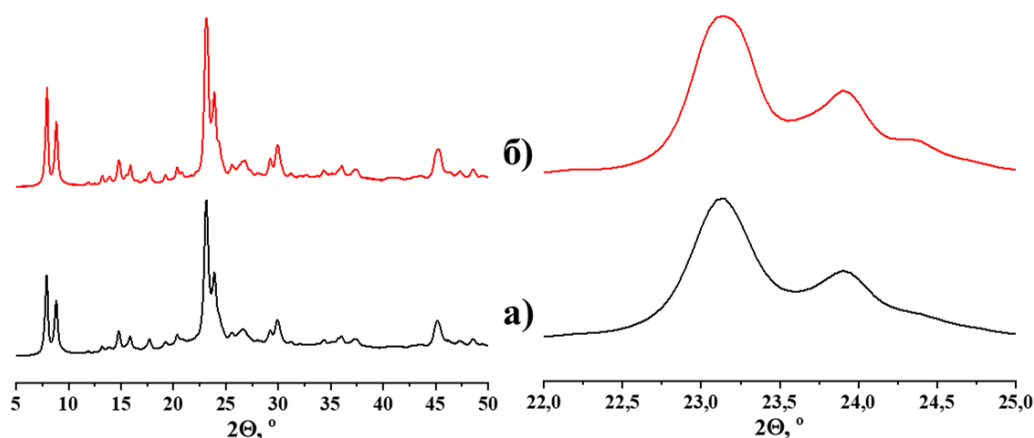


Рисунок 3.25 – Дифрактограммы образцов с различным источником кремния а) ПФК-6 (Q40), б) ПФК-11 (салаватский силикагель).

При этом площадь и объём микропор у ПКФ-11 возросли на 30 % по сравнению с ПКФ-6 (таблица 3.11). Полученные данные свидетельствуют от том, что в этих условиях кристаллизации степень превращения сырья выше при использовании салаватского силикагеля, т.е. он обладает большей реакционной способностью. Для проверки данного предположения, стоит более подробно рассмотреть текстурные характеристики силикагелей, которые представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Пористые характеристики силикагелей

Силикагель	Характеристики пористой структуры		
	$S_{\text{вет}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$
Q-40	70	15	0,10
Салаватский	400	20	0,10

Площадь поверхности салаватского силикагеля в 5 раз превышает площадь силикагеля Q40. Разница в площадях, видимо, обусловлена дефектами структуры силикагеля, которые, в свою очередь, связаны с различной технологией производства. Скорее всего, дефекты поверхности салаватского силикагеля связаны с большим количеством силанольных групп (которые и обуславливают высокую реакционную способность силикагеля).

Более высокая реакционная способность салаватского силикагеля способствует уменьшению размера кристаллов, что видно из сопоставления изображений СЭМ ПКФ-6 и ПКФ-11 (рис. 3.26). При смене источника кремния кристаллы уменьшились в размерах в два раза: с 600 до 300 нм.

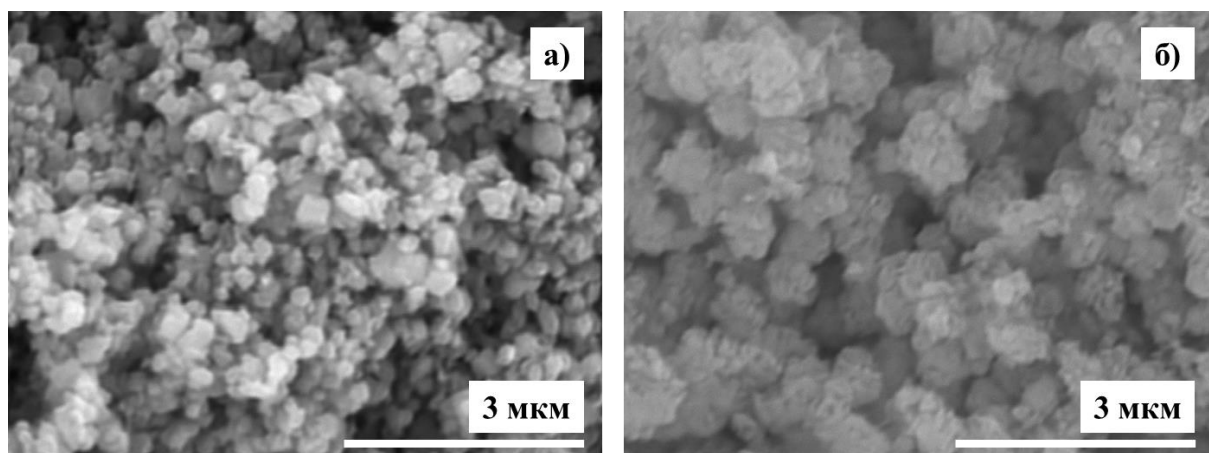


Рисунок 3.26 – Микрофотографии СЭМ цеолитов MEL, полученных из разных источников кремния а) ПКФ-11 (салаватский силикагель), б) ПКФ-6 (Q40).

3.1.2.6. Влияние введения низкотемпературной стадии

Ранее было показано, что введение низкотемпературной стадии в гидротермальной кристаллизации позволяет заметно уменьшить размер кристаллов получаемого цеолита. Для того, чтобы проверить, оказывает ли влияние введение низкотемпературной стадии на процесс парофазной кристаллизации, был получен образцы ПФК-12 и ПФК-13 из реакционной смеси состава $0,06\text{Na}_2\text{O} : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,06\text{TBAOH}$, прекурсоры были высушены до влажности 25 %, в качестве источника кремния был использован силикагель салаватского катализаторного завода. Кристаллизацию проводили согласно температурному режиму: 90 °С в течение 24 ч и 150 °С в течение 24 ч. Свойства полученных цеолитов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Характеристики цеолитов MEL, полученных одно- и двухстадийным синтезом

Образец	Стадии	Фаза	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры			Si/Al
				$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{см}^3/\text{г}$	
ПФК-12	1	MEL	< 0,6	241	0,11	0,25	32
ПФК-13	2	MEL	< 0,1	249	0,12	0,32	34

Кристаллизация в две стадии также приводит к образованию фазово чистого цеолита MEL, характеризующегося развитой поверхностью (таблица 4.13 и рис. 4.26).

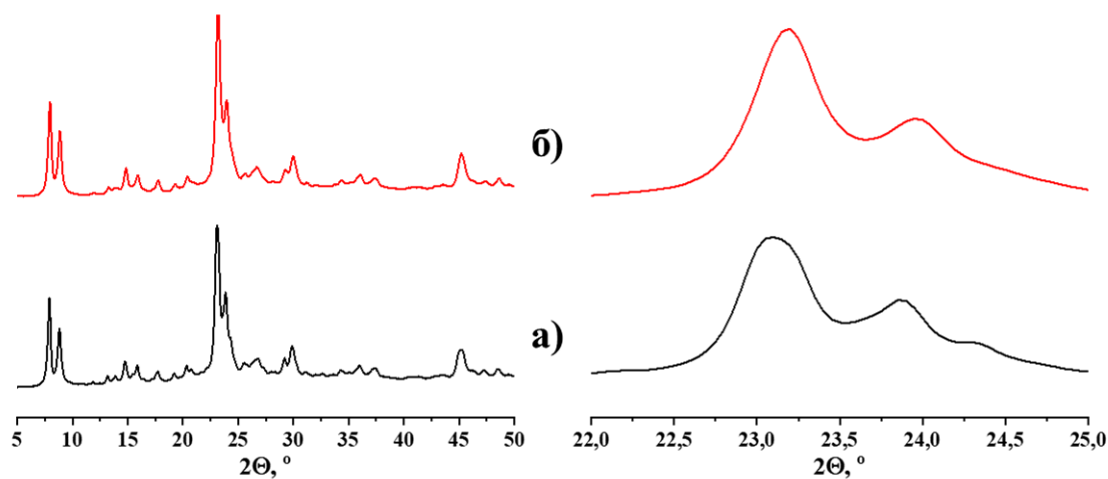


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы цеолитов MEL, полученных в одну и в две стадии а) ПФК-12, б) ПФК-13.

Кроме того, как видно из таблицы 3.13, при кристаллизации в две стадии заметно возрастает общий объем пор. Данный факт можно связать с капиллярной конденсацией между кристаллами

очень малого размера, что согласуется резким подъёмом изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 3.28).

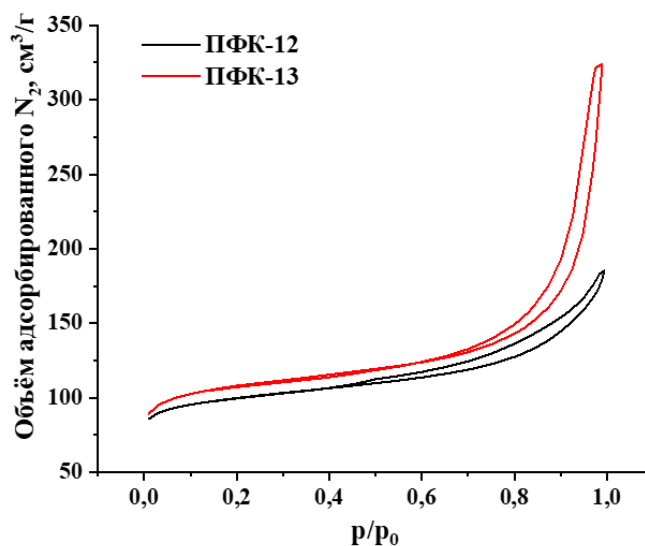


Рисунок 3.28 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для образцов, полученных в одну (ПФК-12) и в две (ПФК-13) стадии.

Как видно из изображений СЭМ цеолитов, кристаллизация в две стадии привела к значительному уменьшению размеров кристаллов, что и подтверждает это предположение (рисунок 3.29).

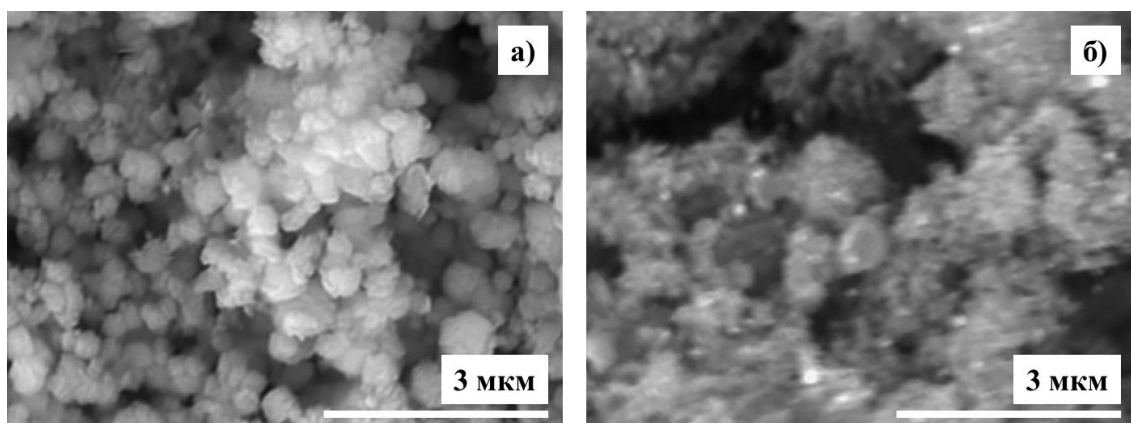


Рисунок 3.29 – Микрофотографии СЭМ цеолитов MEL, полученных в одно- и в двухстадийном синтезе а) ПФК-12, б) ПФК-13.

Таким образом, независимо от механизма (парофазный или гидротермальный), проведение кристаллизации в две стадии позволяет получить фазово-чистый цеолит типа MEL с большим объёмом микропор, а также приводит к значительному уменьшению размера кристаллов.

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 проведение синтеза в 2 стадии, низкотемпературной и высокотемпературной, при этом основные параметры синтеза должны удовлетворять следующим условиям: мольные соотношения реагентов $0,06\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,014 \text{Al}_2\text{O}_3 : (0,06-0,2)\text{TBAOH} : 15\text{H}_2\text{O}$; первая стадия 24 ч при 90 °С, вторая стадия 24-48 ч при 150-170 °С. Размер кристаллов можно регулировать путём изменения количества темплата. Для получения кристаллов малого размера (200-300 нм) необходимо взять соотношение $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$. Для получения более крупных кристаллов 1,5-2 мкм требуется соотношение $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$.

Проведение кристаллизации в парофазных условиях позволяет расширить область получения фазовочистого цеолита MEL. При этом параметры синтеза должны удовлетворять следующим условиям: состав пропиточного раствора $(0,03-0,08)\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,014 \text{Al}_2\text{O}_3 : (0,03-0,06)\text{TBAOH} : 2,8\text{H}_2\text{O}$, остаточная влажность прекурсора 15-42 %. Варьирование размеров кристаллов возможно путём изменения количества щёлочи, остаточной влажности прекурсора, типа силикагеля и введения низкотемпературной стадии. Можно получить фазовочистый цеолит MEL в виде изолированных кристаллов 100-300 нм в одну стадию при температуре 150 °С в течение 24 ч из прекурсора с влажностью 20 %.

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 загрузку кристаллизатора в 3 раза, снизить расход дорогостоящего темплата в 3 раза, а также снизить время кристаллизации с 48 с до 24 ч.

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 в две стадии. Образцы обладают близкими значениями объёма микропор и мольных соотношений Si/Al (42 и 40, соответственно), но отличаются размером кристаллов (0,2-0,3 мкм и 1,5-2 мкм, соответственно). Из образцов, полученных парофазным способом выбран образец ПФК-11, обладающий близким размером кристаллов к ГТК-5.

3.1.3. Влияние способа синтеза на кислотные свойства цеолита MEL

Кислотные свойства полученных образцов цеолитов MEL исследовали методом ИК-спектроскопии молекул-зондов. Данный метод позволяет получить информацию как о брэнстедовских кислотных центрах (БКЦ), так и о льюисовских (ЛКЦ). Концентрацию льюисовских кислотных центров рассчитывают по полосе 1455 см^{-1} . Полоса 1490 см^{-1} отвечает колебаниям пиридина, адсорбированного как на льюисовских кислотных центрах, так и на брэнстедовских. Полоса поглощения 1545 см^{-1} отвечает колебания протонированного пиридина, адсорбированного на брэнстедовских кислотных центрах [119]. Для анализа кислотных центров на внешней поверхности в качестве молекулы-зонда использовали 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин. Объёмные трет-бутильные группы имеют больший размер, что препятствует проникновению зонда внутрь микропор цеолитов и адсорбции на льюисовских кислотных центрах. Таким образом, с помощью данного зонда по полосе поглощения 1615 см^{-1} можно определить концентрацию брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности.

Для того, чтобы установить влияние параметров гидротермального синтеза на кислотные свойства, были выбраны образцы ГТК-5 и ГТК-7, полученные методом двухстадийной гидротермальной кристаллизации при соотношении $\text{TBAOH/SiO}_2 = 0,2$ и $0,06$, соответственно. Рассчитанные концентрации кислотных центров приведены в таблице 3.14. ИК-спектры цеолитов представлены на рисунках 3.30 и 3.31.

Как следует из данных таблицы 3.14, концентрация брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) в образцах ГТК-5 и ГТК-7 одинакова. Вместе с тем, концентрация БКЦ на внешней поверхности ГТК-7 почти в два раза больше (рисунок 3.31 и таблица 3.14). Различие, возможно, обусловлено более высокой концентрацией алюминия в приповерхностном слое образца ГТК-7.

Таблица 3.14 – Кислотные характеристики образцов, полученных разными методами

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

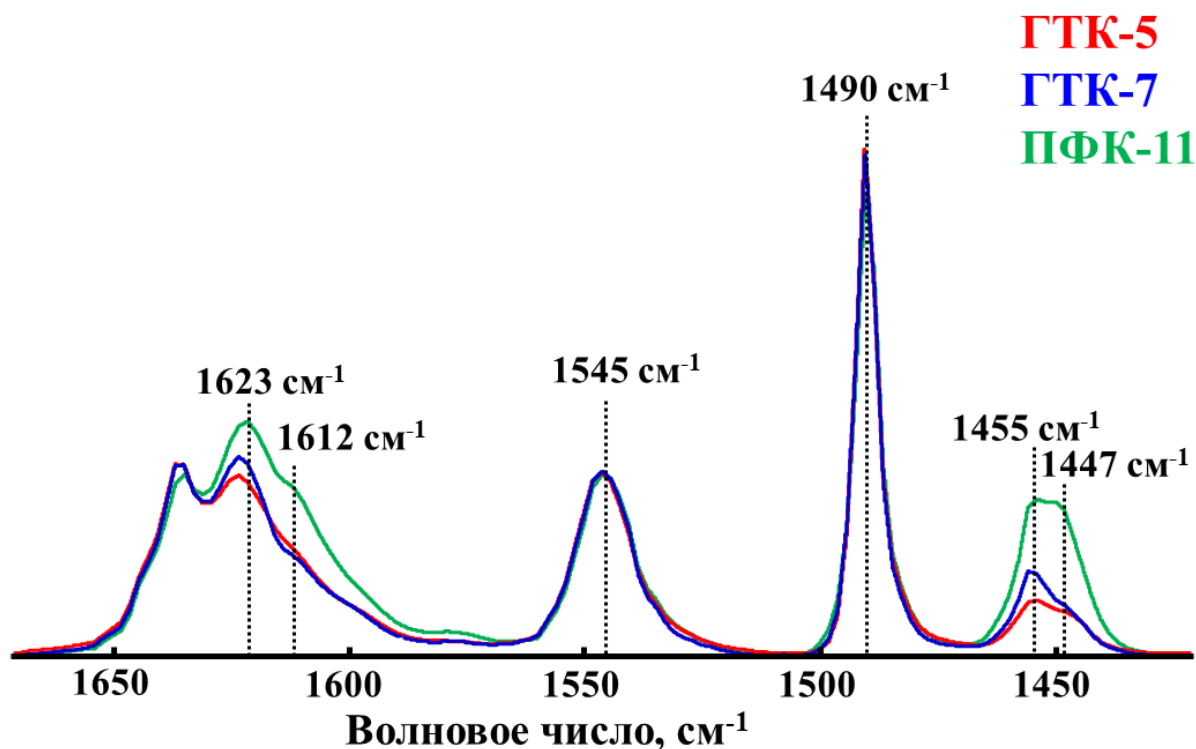


Рисунок 3.30 – ИК-спектры адсорбированного пиридина на цеолитах MEL, полученных разными способами.

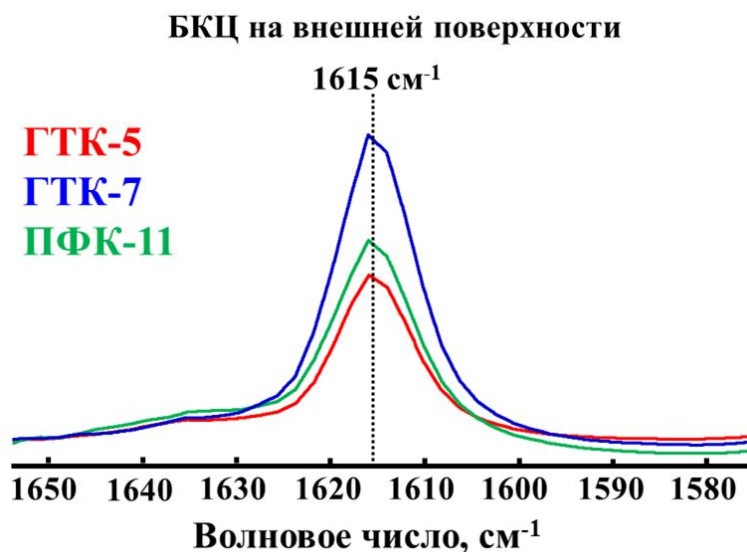


Рисунок 3.31 – ИК-спектры адсорбированного 2,6- ди-*трет*-бутилпиридина на цеолитах MEL, полученных разными способами.

Из литературы известно, что при синтезе цеолита MFI распределение алюминия по кристаллу зависит от его размера [120,121]. В крупных кристаллах цеолита MFI алюминий распределяется

таким образом, что вокруг обогащённого кремнием ядра формируется слой, обогащённый алюминием. Можно предположить, что для близкого по структуре цеолита MEL характерно аналогичное распределение алюминия. Таким образом, поверхность крупных кристаллов ГТК-7 обогащена алюминием. Вместе с тем, большее количество темплата в образце ГТК-5 способствует формированию более мелких кристаллов и, как следствие, более равномерному распределению алюминия внутри кристалла. Совокупность этих факторов объясняет более низкую концентрацию брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности образца ГТК-5.

Переход к парофазной кристаллизации значительно влияет на кислотные свойства цеолита MEL. Как видно из таблицы 3.14, общая концентрация БКЦ для всех трёх цеолитов MEL одинаковая, в то время как концентрация льюисовских кислотных центров в образце ПФК-11 превосходит в несколько раз эту величину для образцов, полученных гидротермально. Это может быть связано с наличием алюминия, не встроенного в структуру цеолита. Для определения состояния алюминия стоит подробнее рассмотреть структуру полос 1623 и 1455 см^{-1} адсорбированного пиридина. Эти полосы соответствуют колебаниям пиридина, адсорбированного на сильных кислотных центрах Льюиса, которым отвечает тетраэдрический алюминий. Однако по ним нельзя сказать, находится ли этот алюминий в структуре. В то же время, как видно из спектров (рисунок 3.30), обе полосы характеризуются выраженным наличием плеч 1612 и 1447 см^{-1} , что говорит о наличии шестикоординированного вне решёточного алюминия. Таким образом, меньшее соотношение Si/Al и большая концентрация льюисовских кислотных центров в образце ПФК-11 по сравнению с образцами, полученными гидротермальной кристаллизацией, обусловлены наличием внеструктурного 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 в отсутствие свободной воды алюминий остаётся на растущих кристаллах цеолита.

Таким образом, способ и параметры кристаллизации позволяют направленно регулировать тип кислотных центров, их количество и распределение по кристаллу цеолита.

3.2. Каталитические свойства цеолитов типа MEL

Каталитические свойства цеолитов ГТК-5, ГТК-7 и ПФК-11 были испытаны в процессах олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (ББФ) и гидроконверсии *n*-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.

Результаты исследования каталитических свойств катализаторов на основе цеолитов типа MEL в процессах олигомеризации бутан-бутиленовой фракции и гидроконверсии н-гексадекана представлены в работах [109,111,122]¹³.

3.2.1. Олигомеризация бутан-бутиленовой фракции

Олигомеризация лёгких алкенов является важным промышленным процессом, направленным на получение фракции C₅-C₁₃₊. Схема процесса олигомеризации отображена на рисунке 3.32. Первичной реакцией является димеризация, затем происходит превращение димеров в тримеры. Продукты этих реакции могут крекироваться и вновь олигомеризоваться.

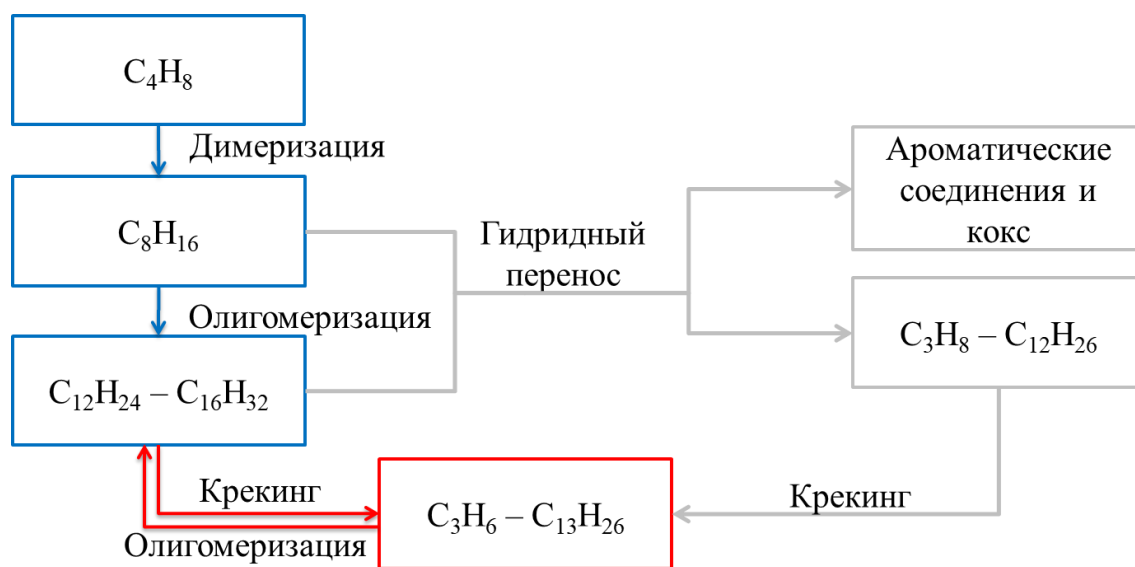


Рисунок 3.32 – Схема процесса олигомеризации бутенов.

¹³ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Воробкало, В.А. Влияние условий синтеза цеолитов MEL на физико-химические и каталитические свойства в реакции олигомеризации бутенов / В.А. Воробкало, А.Г. Попов, Л.И. Родионова, Е.Е. Князева, И.И. Иванова // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – №. 6. – С. 690-699 [109]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Артамоновой В.А. составил 70 %.

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 [111]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Артамоновой В.А. составил 70 %.

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 [122]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Воробкало В.А. составил 60 %.

Помимо указанных реакций протекают и побочные, способствующие образованию кокса, такие как гидридный перенос и ароматизация. Они протекают на брэнстедовских кислотных центрах, в связи с чем особую важность имеют характеристики брэнстедовской кислотности синтезированных цеолитов. Льюисовские кислотные центры в выбранных условиях каталитических испытаний в реакциях процесса олигомеризации не участвуют.

Характеристики катализаторов олигомеризации на основе цеолитов MEL приведены в таблицах 3.2 и 3.3. Исследование катализаторов в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции осуществляли в двух режимах, позволяющих сравнить активности катализаторов и их стабильность работы. Для сравнения стабильности работы катализаторов каталитические испытания проводили в режиме так называемой ускоренной дезактивации, которые подобраны таким образом, чтобы смоделировать процесс образования кокса в длительном классическом эксперименте на определение ресурса катализатора.

Эксперимент по ускоренной дезактивации состоит из следующих этапов:

- 1) определение начальной каталитической активности катализатора при 380 °С,
- 2) ускоренная дезактивация образца в жёстких условиях (550 °С), чтобы смоделировать коксообразование в течение длительного эксперимента,
- 3) возврат к начальным условиям для определения падения активности катализатора.

3.2.1.1. Влияние размера кристаллов

Сравнение активности катализаторов цеолитов MEL с различными размерами кристаллов

Данные по конверсии ББФ на цеолитах ГТК-5 и ГТК-7 представлены на рисунке 3.33.

Оба цеолита дезактивируются с течением времени. Однако катализатор ГТК-5 при одинаковой общей концентрации БКЦ (таблица 3.14), показывает более высокую активность, чем ГТК-7: начальная конверсия бутилена на них составляет 84 и 57 %, соответственно. Наблюдаемое отличие может быть обусловлено тем, что размер кристаллов у образцов ГТК-7 и ГТК-5 различается в 6-7 раз (1,5-2 и 0,2-0,3 мкм соответственно). Аналогичный эффект, наблюдавшийся и для цеолита MFI в олигомеризации бутиленовой фракции, был объяснен авторами [5] диффузионными ограничениями в больших поликристаллах.

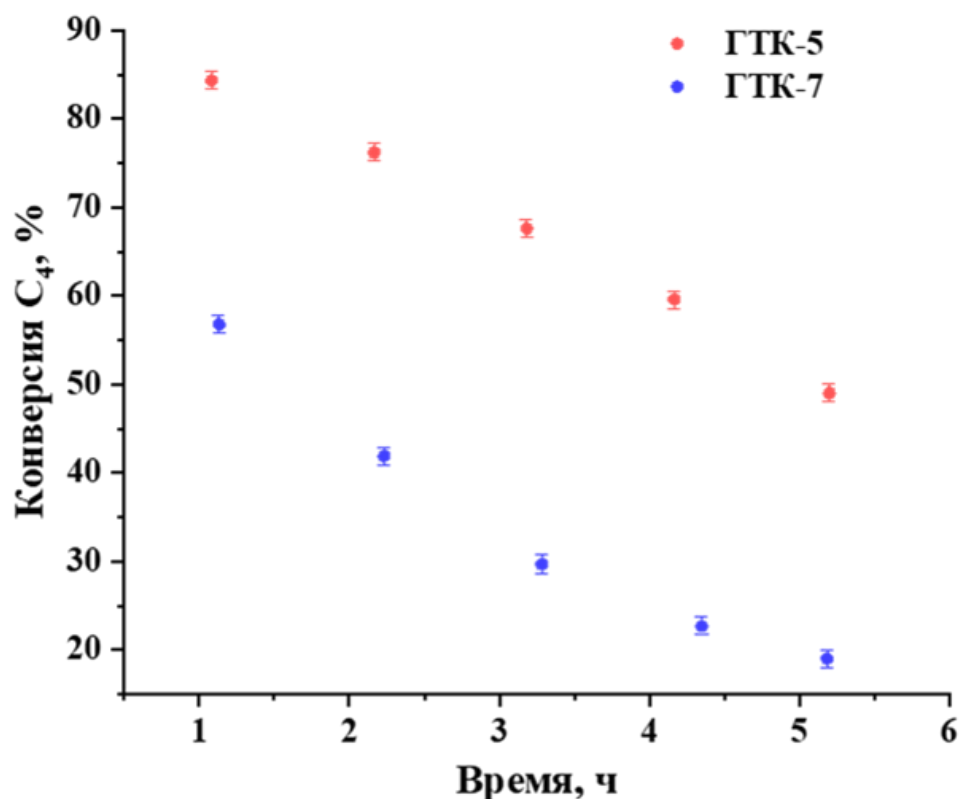


Рисунок 3.33 – Зависимость конверсии ББФ от времени реакции на цеолитах MEL с кристаллами разного размера.

Сравнение селективности катализаторов не проводили, так как при столь различных степенях конверсии это было бы некорректным. Первичными продуктами реакции олигомеризации являются углеводороды C₈ и C₁₂ (рисунок 3.32), которые могут подвергаться крекингу с образованием алкенов C₃-C₉, которые также могут вступать в реакцию олигомеризации. Таким образом, при увеличении конверсии распределение продуктов может смещаться от преимущественно димеров и тримеров (при низкой конверсии) в сторону углеводородов, с числом атомов, некратных 4 (при высокой конверсии).

Сравнение стабильности работы катализаторов цеолитов MEL с различными размерами кристаллов

Сопоставление результатов каталитических экспериментов в режиме ускоренной дезактивации представлено на диаграмме (рисунок 3.34). После проведения каталитических испытаний проанализировали содержание кокса по данным термогравиметрического анализа.

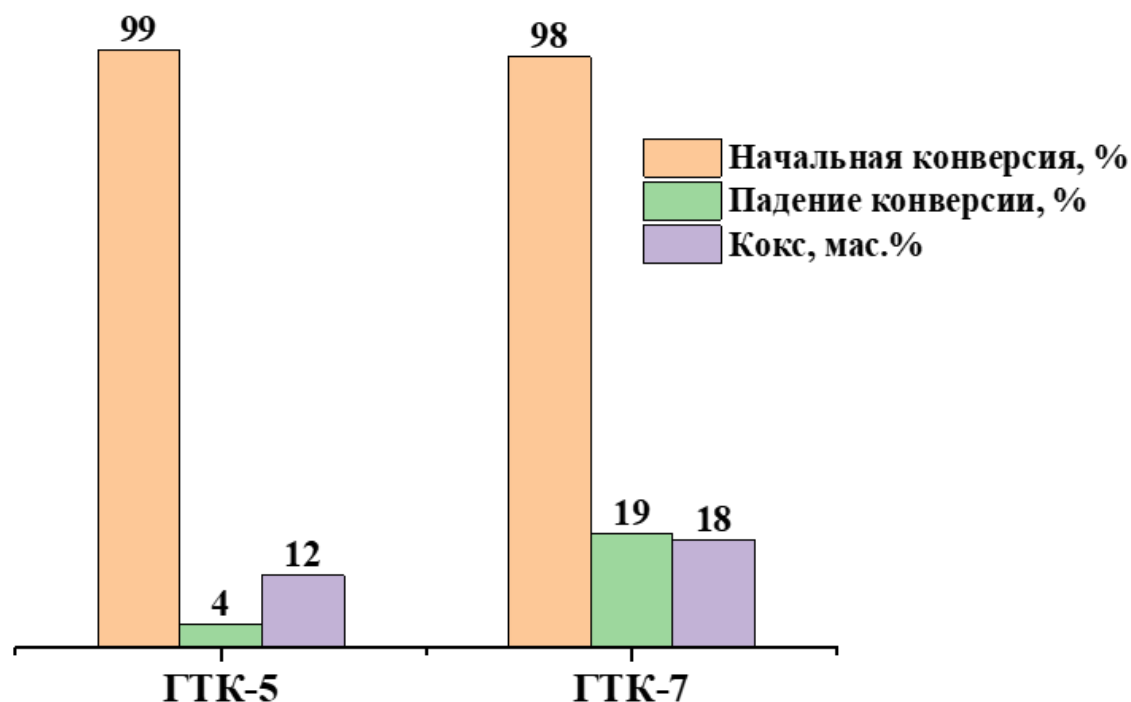


Рисунок 3.34 – Характеристики работы катализаторов на основе цеолитов MEL с разными размерами кристаллов в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции в условиях ускоренной дезактивации.

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 %, 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.

3.2.1.2. Влияние способа синтеза

Как было показано ранее в разделах 3.1.1 и 3.1.2, парофазная кристаллизация позволяет получить высококристаллический фазовоочищенный цеолит MEL при меньшей температуре за вдвое меньшее время, что делает её более перспективной для промышленности. В связи с чем интересно сравнить каталитические характеристики цеолитов MEL, полученных разными способами.

Сравнение активности катализаторов цеолитов MEL, полученных методами парофазной и гидротермальной кристаллизации

На рисунке 3.35 представлены зависимости конверсии от времени для цеолитов ГТК-5 и ПФК-11, полученных методами гидротермальной и парофазной кристаллизации, соответственно.

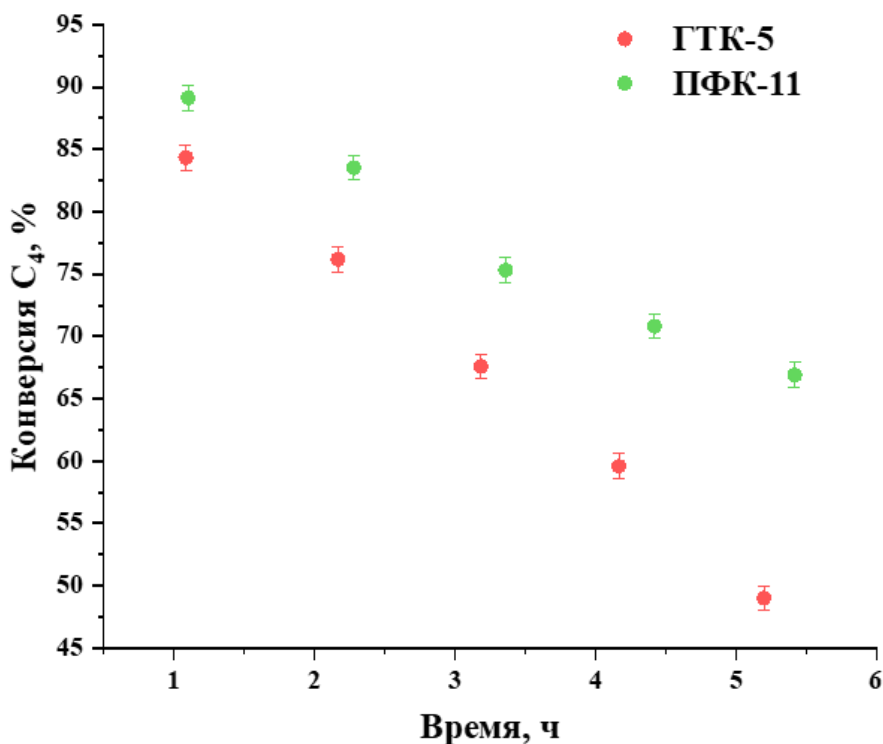


Рисунок 3.35 – Зависимость конверсии ББФ от времени реакции на цеолитах MEL, полученных разными способами.

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. 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 (таблицы 3.2 и 3.11): 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.

Таким образом, при близких размерах кристаллов цеолит MEL, полученный методом парофазной кристаллизации демонстрирует большую активность в олигомеризации ББФ.

Сравнение стабильности работы цеолитов MEL, полученных парофазной и гидротермальной кристаллизацией

Сопоставление результатов работы катализаторов в режиме ускоренной дезактивации представлено на столбчатой диаграмме (рисунок 3.36).



Рисунок 3.36 – Характеристики работы катализаторов на основе цеолитов MEL, полученных разными способами в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции в условиях ускоренной дезактивации.

Для образца ГТК-5 снижение конверсии составило только 4 %, в то время для ПФК-11 – 6 %, 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 различие мало. Ввиду большей технологичности парофазной кристаллизации по сравнению с гидротермальной, цеолит MEL, полученный данным методом, является перспективным катализатором процесса олигомеризации.

3.2.1.3. Сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI

Из литературы известно, что катализаторы на основе цеолита MFI активно применяются в процессах олигомеризации олефинов (раздел 1.3.2.2). В данном разделе представлено сравнение

каталитических характеристик коммерчески доступного цеолита MFI и цеолита MEL, полученного методом парофазной кристаллизации (ПФК-11) в процессе олигомеризации ББФ.

Сравнение активности цеолитов MEL, полученного методом парофазной кристаллизации, и MFI

На рисунке 3.37 представлены зависимости конверсии C_4 от времени для ПФК-11 и MFI.

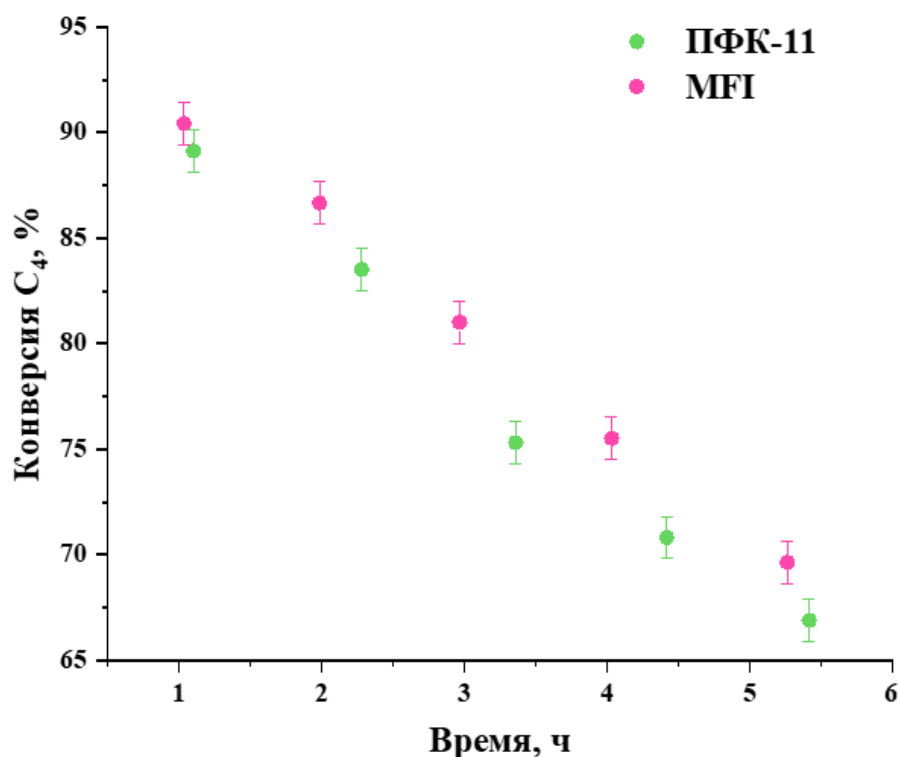


Рисунок 3.37 – Зависимость конверсии ББФ от времени реакции на коммерчески доступном цеолите MFI и цеолите MEL, полученном методом парофазной кристаллизации.

Оба катализатора демонстрируют высокую начальную конверсию (89 % для ПФК-11 и 90 % для MFI). Скорость падения конверсии на этих двух катализаторах также совпадает. Таким образом, Цеолит MEL, полученный методом парофазной кристаллизации не уступает по активности цеолиту MFI, применяемому в промышленности.

Сравнение стабильности работы цеолитов MEL, полученного методом парофазной кристаллизации, и MFI

Сопоставление результатов каталитических экспериментов в процессе ускоренной дезактивации представлено на диаграмме на рисунке 3.38.

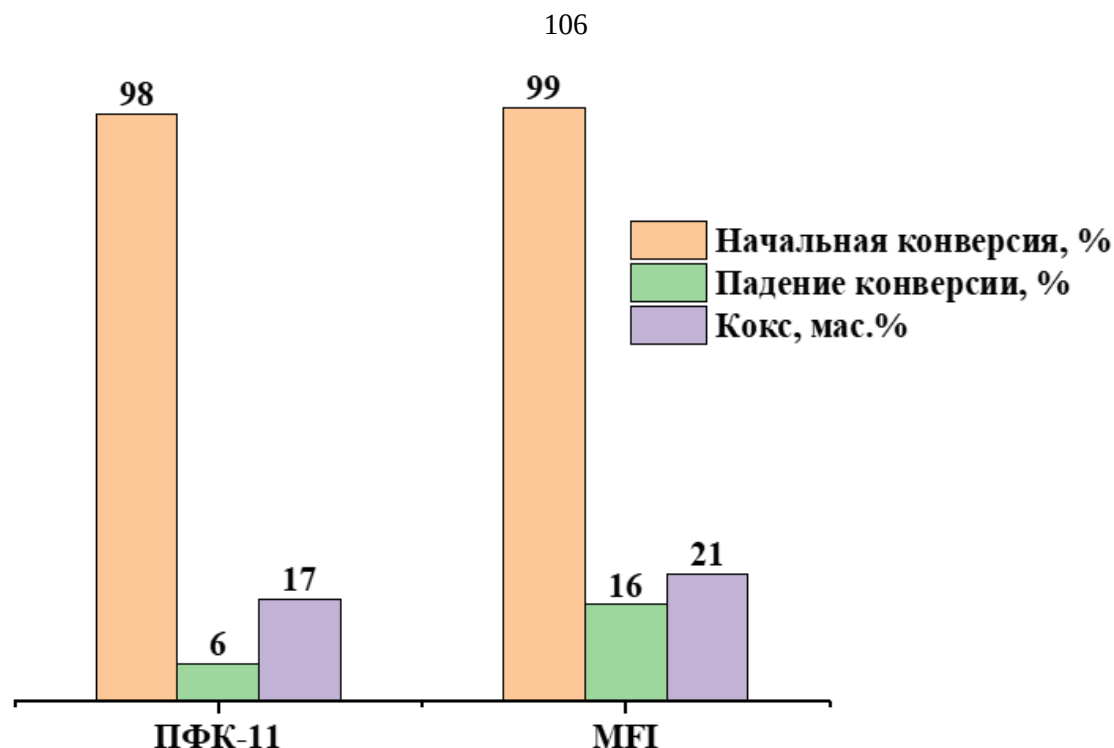


Рис. 3.38 – Характеристики работы катализаторов на основе цеолитов ПФК-11 и MFI в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции в условиях ускоренной дезактивации.

Оба катализатора показали высокую начальную конверсию на уровне 98-99%, что связано с высокой общей концентрацией БКЦ (235 и 203 мкмоль/г для MFI и ПФК-11, соответственно), а также со значительной долей в образцах транспортных мезопор (объем мезопор составляет 0,13 и 0,12 см³/г для MFI и ПФК-11, соответственно). 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 меньшей концентрацией БКЦ на внешней поверхности (5,2 и 7,1 мкмоль/г для ПФК-11 и MFI, соответственно).

Сравнение селективности цеолита MEL, полученного методом парофазной кристаллизации, и MFI

Для катализаторов на основе ПФК-11 и MFI, которые продемонстрировали близкие конверсии, был проанализирован состав продуктов олигомеризации. Данные по распределению продуктов реакции представлены на столбчатой диаграмме на рисунке 3.39а.

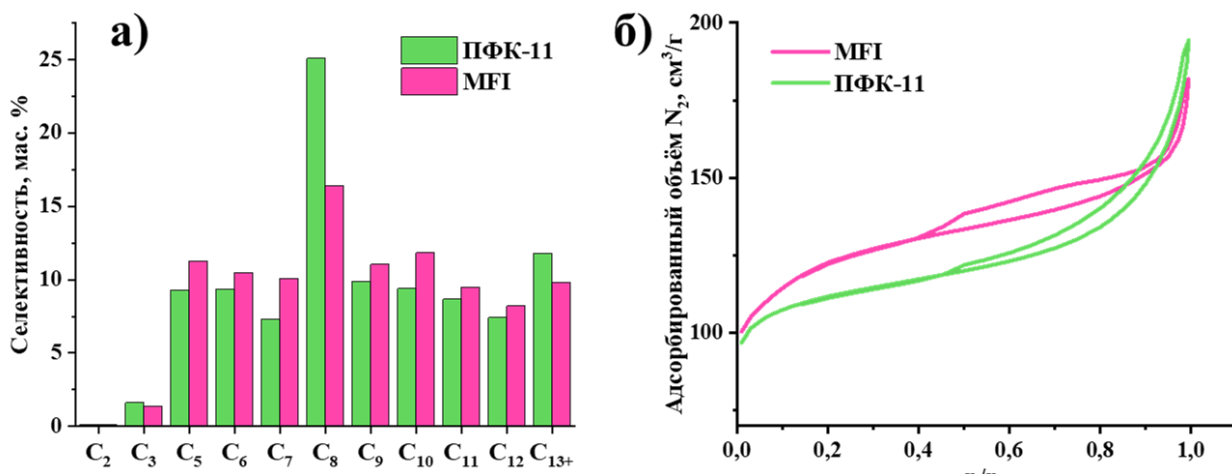


Рисунок 3.39 – а) селективность по основным продуктам олигомеризации на цеолитах ПФК-11 и MFI, б) изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота цеолитов ПФК-11 и MFI.

Как видно из диаграммы, при одинаковой конверсии на ПФК-11 преобладают первичные продукты олигомеризации: димеры C₈. Для объяснения этого факта стоит подробнее рассмотреть характеристики пористой структуры цеолитов. По форме гистерезиса изотермы адсорбции исследуемого цеолита MFI (рис. 3.39б) можно сделать вывод о том, что в этом образце присутствуют сростки цеолитных кристаллов, которые образуют мезопоры, суженные на входе [112]. Наличие таких пор, в свою очередь, 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 брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности.

3.2.2. Гидроконверсия *n*-гексадекана

Для испытания цеолитов структурного типа MEL в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана были получены бифункциональные катализаторы, содержащие платину. Модифицирование Pt проводили методом пропитки по влагеёмкости водным раствором Pt(NH₃)₄Cl₂. Для восстановления платины катализаторы нагревали в токе водорода со скоростью нагрева 1 °С/мин до 400 °С 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. %.

3.2.2.1. Влияние размера кристаллов

В таблице 3.15 приведены показатели процесса гидроконверсии $C_{16}H_{34}$ на платиносодержащих цеолитах MEL, полученных двухстадийной гидротермальной кристаллизацией, с различными размерами кристаллов (ГТК-5 и ГТК-7, физико-химические свойства цеолитов представлены в таблицах 3.2 и 3.3). Сопоставление величин конверсии спустя 2 ч от начала эксперимента показывает, что на крупных кристаллах (Pt-ГТК-7) конверсия значительно меньше, чем на мелкодисперсном Pt-ГТК-5 (46 и 87 %, соответственно). Данный факт связан с диффузионными ограничениями в больших поликристаллах цеолита.

Таблица 3.15 – Каталитические характеристики катализаторов на основе цеолитов MEL, полученных гидротермальной кристаллизацией

Катализатор	Конверсия гексадекана, %	Селективность по $\Sigma i-C_{16}$, мас. %	Селективность по продуктам крекинга, мас. %	Масс. отно- шение $\Sigma C_4/\Sigma C_{12}$	Масс. от- ношение $\Sigma C_5/\Sigma C_{11}$
Pt-ГТК-5	87	5	95	4.4	5.2
Pt-ГТК-7	46	12	88	2.3	1.9

Для оценки изомеризующей и крекирующей способностей катализаторов рассчитаны значения селективностей по сумме изомеров гексадекана и продуктов крекинга. На обоих катализаторах наблюдается высокая селективность по продуктам крекинга (95 и 88% для Pt-ГТК-5 и Pt-ГТК-7, соответственно). Таким образом, независимо от размеров кристаллов, процесс крекинга преобладает над изомеризацией. Стоит отметить большую крекирующую способность катализатора Pt-ГТК-5, что, скорее всего, обусловлено большой разницей в конверсии *n*-гексадекана по сравнению с Pt-ГТК-7. Также это может быть связано и с кислотными свойствами. Нами уже установлен факт, что цеолит ГТК-5 при прочих близких характеристиках отличается от ГТК-7 более низкой концентрацией брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности (3,8 и 7,2 мкмоль/г, соответственно). Таким образом, стоит отдельно рассмотреть вопрос силы этих кислотных центров. В работе [81] с помощью ионного обмена нитратом натрия была получена серия образцов цеолита H,Na-MFI с одинаковой морфологией, но разной концентрацией брэнстедовских кислотных центров. Для определения концентрации брэнстедовских кислотных центров на внешней поверхности использовали ИК-спектроскопию адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина. Установлено, что снижение концентрации кислотных центров на внешней поверхности не превышает 40 % даже для образца с максимальной степенью ионного обмена, тогда как общая концентрация сильных брэнстедовских кислотных центров уменьшилась почти в 10 раз. Этот эффект связывают с тем, что брэнстедовские кислотные

центры на внешней поверхности кристаллов слабее классических мостиковых групп в микропорах цеолита. Для процесса крекинга требуются наиболее сильные кислотные центры, в то время как процесс изомеризации протекает на более слабых центрах. В совокупности эти данные позволяют объяснить меньший вклад изомеризации на цеолите Pt-ГТК-5. Молекулы реагента, подходя к внешней поверхности катализатора с низкой концентрацией брэнстедовских кислотных центров, меньше подвергаются изомеризации, чем на катализаторе Pt-ГТК-7.

Селективности по продуктам крекинга н-гексадекана для рассматриваемых катализаторов приведены на рисунке 3.40. Как видно из диаграммы, селективности по продуктам крекинга различаются: на Pt-ГТК-5 распределение заметно смещено в сторону образования лёгких (C_4 - C_7) алканов.

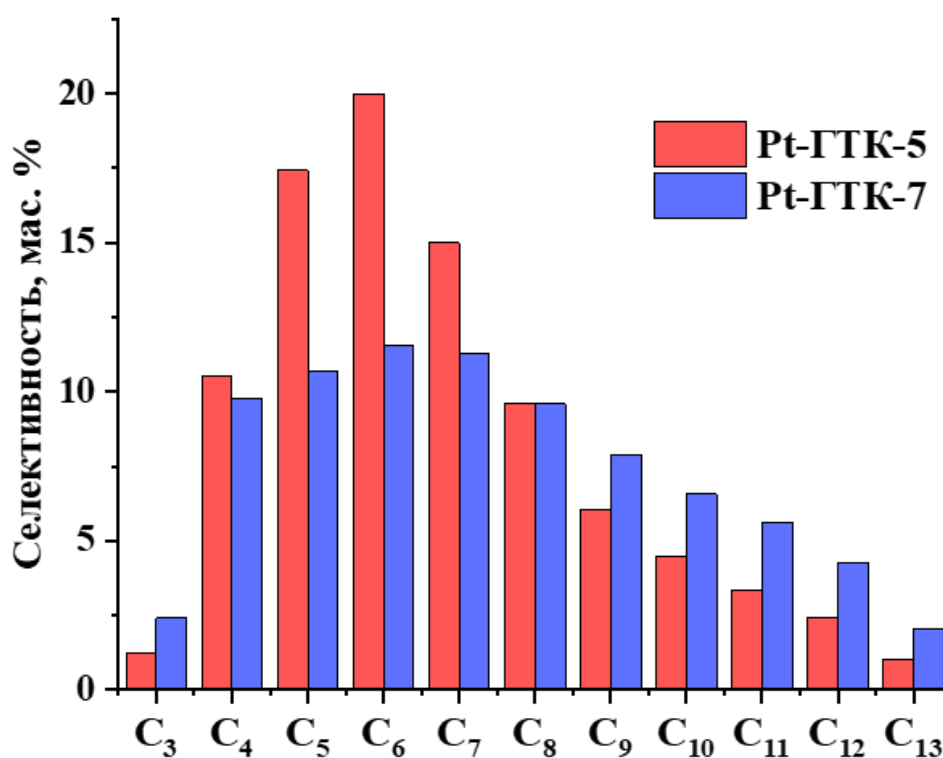


Рисунок 3.40 – Селективность по основным продуктам крекинга гексадекана на цеолитах MEL, полученных гидротермальной кристаллизацией, с различными размерами кристаллов.

Увеличение количества лёгких алканов в продуктах реакции можно объяснить преобладанием вторичных процессов, в частности, крекинга. Для количественной оценки вторичного крекинга в реакции гидроизомеризации используют отношение $\Sigma C_4 / \Sigma C_{12}$ и $\Sigma C_5 / \Sigma C_{11}$ [123], где ΣC_n – сумма всех продуктов с длиной цепи n. Для катализатора Pt-ГТК-5 эти величины равны 4,4 и 5,2, соответственно, в то время как для Pt-ГТК-7 они в 2 раза меньше – 2,3 и 1,9. Таким образом, на Pt-ГТК-5 сырьё больше подвергается вторичному крекингу, что коррелирует как с распределением по продуктам крекинга (рисунок 3.37), так и с более низкой изомеризующей активностью (таблица 3.15).

Одной из причин преобладания вторичных процессов на катализаторе Pt-ГТК-5 является более высокая конверсия по сравнению с Pt-ГТК-7 (87 и 46%, соответственно). Другая причина, вероятно, связана с тем, что изомеризованные на внешней поверхности цеолитов Pt-ГТК-7 алканы из-за диффузионных затруднений не могут эффективно проникать в поры цеолита, из-за чего разветвлённые изомеры меньше подвергаются крекингу. В то же время, на Pt-ГТК-5 *n*-гексадекан свободно диффундирует в поры, где подвергается изомеризации и дальнейшему многократному крекингу. Увеличение вклада крекинга на цеолите с обеднённой алюминием внешней поверхностью также наблюдали в работе [106].

3.2.2.2. Влияние способа синтеза

Для установления влияния способа синтеза на каталитические характеристики цеолита MEL в процессе гидроконверсии сравнили каталитические свойства образцов Pt-ГТК-5 и Pt-ПФК-11. Характеристики цеолитов приведены в таблицах 3.2 и 3.11.

Результаты каталитических экспериментов отображены в таблице 3.16. На цеолите MEL, полученном парофазной кристаллизацией, конверсия на 11 % выше, чем на цеолите, полученном гидротермально. Данное явление можно связать с характеристиками пористой структуры образцов ГТК-5 и ПФК-11 (таблицы 3.2 и 3.11): объём мезопор ПФК-11 больше на 0,03 см³/г, что обуславливает большую транспортную доступность пор в цеолите ПФК-11.

Таблица 3.16 – Каталитические свойства цеолитов MEL, полученных разными способами

Катализатор	Конверсия гексадекана, %	Селективность по $\Sigma i-C_{16}$, мас. %	Селективность по продуктам крекинга, мас. %	Масс. отношение $\Sigma C_4/\Sigma C_{12}$	Масс. отношение $\Sigma C_5/\Sigma C_{11}$
Pt-ГТК-5	87	5	95	4,4	5,2
Pt-ПФК-11	98	2	98	10,0	8,3

Селективность по продуктам крекинга коррелирует с оценкой вторичного крекинга (рисунок 3.41 и таблица 3.16).

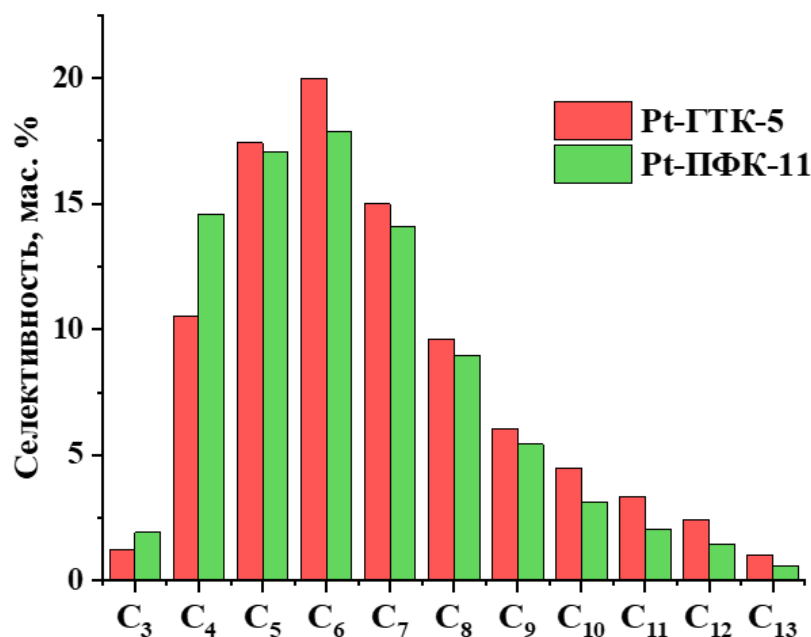


Рисунок 3.41 – Селективность по основным продуктам крекинга *n*-гексадекана на цеолитах MEL, полученных разными способами.

Скорее всего, при экстремально высоких конверсиях селективность процесса начинает зависеть от конверсии, из-за чего доля вторичного крекинга на катализаторе Pt-ПФК-11 выше, чем на Pt-ГТК-5.

3.2.2.3. Сравнение с коммерчески доступным цеолитом MFI

Чтобы установить влияние топологии каналов цеолитов MEL и MFI на каталитические свойства в процессе гидроконверсии *n*-гексадекана, провели каталитические испытания цеолитов ПФК-11 и коммерчески доступного цеолита MFI. Катализаторы с нанесённой платиной названы Pt-ПФК-11 и Pt-MFI, соответственно. Каталитические характеристики катализаторов приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Каталитические характеристики Pt-ПФК-11 и Pt-MFI процессе гидроконверсии *n*-гексадекана

Катализатор	Конверсия гексадекана, %	Селективность по $\Sigma i-C_{16}$, мас. %	Селективность по продуктам крекинга, мас. %	Масс. отношение $\Sigma C_4/\Sigma C_{12}$	Масс. отношение $\Sigma C_5/\Sigma C_{11}$
Pt-ПФК-11	98	2	98	10,0	8,3
Pt-MFI	74	18	82	1,3	1,3

Каталитическая активность катализаторов заметно различается. На катализаторе Pt-ПФК-11 эта величина значительно выше, чем на Pt-MFI (98 и 74 %, соответственно). Также интересно отметить заметно большую крекирующую активность Pt-ПФК-11: селективность по продуктам крекинга составляет 98 %. Этот факт может быть связан с большим вкладом вторичного крекинга, для количественной оценки которого использовали отношение $\Sigma C_4/\Sigma C_{12}$ и $\Sigma C_5/\Sigma C_{11}$ (таблица 3.17). Из анализа этих можно сделать вывод, что наибольшему вторичному крекингу сырьё подвергается именно на Pt-ПФК-11, что также наглядно можно видеть на диаграмме распределения по продуктам крекинга на рисунке 3.42.

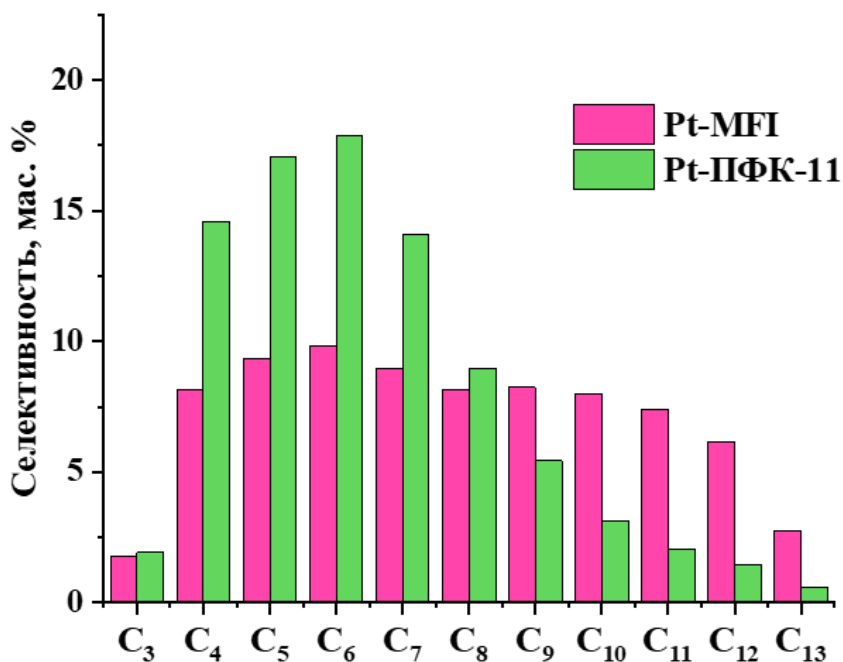


Рисунок 3.42 – Селективность по основным продуктам крекинга *n*-гексадекана на цеолитах MEL и MFI.

Как уже было описано ранее, в цеолите MFI присутствуют сростки цеолитных кристаллов, которые образуют мезопоры, суженные на входе (рисунок 3.39б), что снижает диффузионную доступность микропор цеолита, в то время как в цеолите MEL такого эффекта нет. Кроме того, прямые каналы цеолита MEL могут способствовать более лёгкой диффузии по сравнению с синусоидальными каналами цеолита MFI. В совокупности это объясняет более низкую конверсию на катализаторе Pt-MFI. Различия в конверсии образцов Pt-MFI и Pt-ПФК-11, вероятно, является основной причиной разной селективности по продуктам крекинга и изомеризации: при высокой конверсии 98% на Pt-ПФК-11 превалируют вторичные процессы крекинга, а на Pt-MFI больший вклад вносит изомеризация гексадекана на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Ранее нами было показано, что меньшая концентрация БКЦ на внешней поверхности цеолита MEL способствует увеличению вклада вторичного крекинга, т.к. изомеризация преимущественно происходит на внешней поверхности цеолита, но разница в концентрации БКЦ на внешней поверхности цеолитов MEL и MFI не так велика (1,9 мкмоль/г), однако в совокупности с фактором разной конверсии на образцах хорошо коррелирует с образованием большого количества лёгких алканов на катализаторе Pt-ПФК-11 и большим вкладом изомеризации на Pt-MFI.

Таким образом, в результате каталитических испытаний в реакции гидроконверсии *n*-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 *n*-гексадекана катализатору на основе цеолита MFI.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги работы, стоит отметить, что все поставленные в диссертационной работе задачи выполнены. На основании проведённого исследования можно сформулировать следующие основные результаты работы 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^-/SiO_2 .

2. Разработан новый способ парофазной кристаллизации цеолита MEL, позволяющий получать фазовоочищенный 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 *n*-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 100-300 нм, 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 *n*-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.

Рекомендации

Исследование параметров гидротермальной кристаллизации цеолита MEL показало, что двухстадийная гидротермальная кристаллизация является эффективным инструментом регулирования размеров и морфологии кристаллов цеолита MEL. Данный способ синтеза приводит к формированию иерархического цеолита MEL в виде агрегатов размерами 1,5-2 мкм или изолированных кристаллов размерами 200-300 нм. Для гидротермальной кристаллизации фазовочистого цеолита MEL необходимо проведение синтеза в 2 стадии, при этом основные параметры синтеза должны удовлетворять следующим условиям: мольные соотношения реагентов $0,06\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : (0,06-0,2)\text{TBAOH} : 15\text{H}_2\text{O}$, 1 стадия 24 ч при 90 °С, 2 стадия 24-48 ч при 150-170 °С. Для получения кристаллов малого размера (200-300 нм) необходимо использовать соотношение $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,2$, для получения агрегатов иерархической структурой размером 1,5-2 мкм требуется соотношение $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0,06$.

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 °С в течение 24 ч. При этом параметры синтеза должны удовлетворять следующим условиям: состав пропиточного раствора $(0,03-0,06)\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2 : 0,014\text{Al}_2\text{O}_3 : (0,03-0,06)\text{TBAOH} : 2,8\text{H}_2\text{O}$, остаточная влажность прекурсора 15-42 %. Сравнение методов гидротермальной и парофазной кристаллизации цеолитов структурного типа MEL показало, что метод парофазной кристаллизации обладает рядом существенных технологических преимуществ: приводит к увеличению выхода цеолита на 20 %, увеличению производительности автоклава в 3 раза, снижению расхода дорогостоящего темплата в 3 раза, уменьшению длительности кристаллизации с 48 до 24 ч, а также позволяет избежать жидких отходов кристаллизации. Совокупность этих факторов позволяет рекомендовать метод парофазной кристаллизации в отсутствие свободной воды для промышленного применения.

Проведённые исследования показали, что парофазная кристаллизация цеолитов MEL является предпочтительным способом получения эффективных катализаторов олигомеризации бутан-бутиленовой фракции и гидроконверсии *n*-гексадекана.

Перспективы дальнейшей разработки

Установленные в работе закономерности по влиянию параметров синтеза на физико-химические и каталитические свойства получаемых цеолитов MEL могут быть использованы для создания научных основ получения цеолитов структурного типа MEL и приготовления эффективных

катализаторов на их основе. Дальнейшие перспективы автор связывает с детальным изучением механизма парофазной кристаллизации цеолита MEL. В частности, исследование кинетики кристаллизации и механизма формирования кислотных центров в ходе синтеза может составить научную основу для направленного синтеза цеолитных катализаторов с необходимыми кислотными свойствами для конкретных каталитических процессов.

Разработанный способ парофазной кристаллизации в отсутствие свободной воды обладает значительными технологическими преимуществами, в связи с чем может быть использован для разработки промышленной технологии получения мелкодисперсного цеолита MEL.

5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jung, J.S. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites / J.S. Jung, J. W. Park, G. Seo // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – V. 288. – №. 1-2. – P. 149-157.
2. Al-Khattaf, S. Catalytic cracking of light crude oil to light olefins and naphtha over E-Cat and MFI: Microactivity test versus advanced cracking evaluation and the effect of high reaction temperature / S. Al-Khattaf, M.R. Saeed, A. Aitani, M.T. Klein // *Energy & Fuels*. – 2018. – V. 32. – №. 5. – P. 6189-6199.
3. Verheyen, E. Molecular shape-selectivity of MFI zeolite nanosheets in n-decane isomerization and hydrocracking / E. Verheyen, Ch. Jo, M. Kurttepel, G. Vanbutsele, E. Gobechiya, T.I. Korányi, S. Bals, G. Tendeloo, R. Ryoo, Ch.E.A. Kirschhock, J.A. Martens // *Journal of catalysis*. – 2013. – V. 300. – P 70-80.
4. Zhang L. Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization / L. Zhang, H. Liu, X. Li, S. Xie, Y. Wang, W. Xin, Sh. Liu, L. Xu // *Fuel processing technology*. – 2010. – V. 91. – №. 5. – P. 449-455.
5. Popov, A.G. Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts / A.G. Popov, V.S. Pavlov, I.I. Ivanova // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 335. – P. 155-164.
6. Monama, W. Oligomerization of lower olefins to fuel range hydrocarbons over texturally enhanced ZSM-5 catalyst / W. Monama, E. Mohiuddin, B. Thangaraj, M.M. Mdeleleni, D. Key // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 342. – P. 167-177.
7. Nishi, K. Structure and catalytic properties of Ga-MFI in propane aromatization / K. Nishi, S.I. Komai, K. Inagaki, A. Satsuma, T. Hattori // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 223. – №. 1-2. – P. 187-193.
8. Zhou, F. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization / F. Zhou, Y. Gao, G. Wu, F. Ma, C. Liu // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V. 240. – P. 96-107.
9. Lukyanov, D. B. Selective and stable benzene alkylation with methane into toluene over PtH-MFI bifunctional catalyst / D.B. Lukyanov, T. Vazhnova // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – V. 305. – №. 1-2. – P. 95-99.
10. Mitsuyoshi, D. Shape selectivity in toluene disproportionation into para-xylene generated by chemical vapor deposition of tetramethoxysilane on MFI zeolite catalyst / D. Mitsuyoshi K. Kuroiwa., Yu. Kataoka, T. Nakagawa, M. Kosaka, K. Nakamura, S. Suganuma, Ya. Araki, N. Katada // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V. 242. – P. 118-126.

11. Yu, Q. Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: Synthesis, characterization and catalytic properties / Q. Yu, Ch. Cui, Q. Zhang, J. Chen, Y. Li, J. Sun, Ch. Li, Q. Cui, Ch. Yang, H. Shan // *Journal of energy chemistry*. – 2013. – V. 22. – №. 5. – P. 761-768.
12. Meng, X. Enhanced propene/ethene selectivity for methanol conversion over pure silica zeolite: Role of hydrogen-bonded silanol groups / X. Meng, Q. Yu, Y. Gao, Q. Zhang, Ch. Li, Q. Cui // *Catalysis Communications*. – 2015. – V. 61. – P. 67-71.
13. Gu, Y. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts / Y. Gu, N. Cui, Q. Yu, Ch. Li, Q. Cui // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 429. – P. 9-16.
14. Martens, J. A., Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites / J.A. Martens, P.A. Jacobs. – V. 33. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – 147-166.
15. Piccione, P. M. A new structure-directing agent for the synthesis of pure-phase ZSM-11 / P.M. Piccione, M.E. Davis // *Microporous and mesoporous materials*. – 2001. – V. 49. – №. 1-3. – P. 163-169.
16. 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.
17. Olson, D. H. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 / D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1981. – V. 85. – №. 15. – P. 2238-2243.
18. Fyfe, C.A. Detailed investigation of the lattice structure of zeolite ZSM-11 by a combination of solid-state NMR and synchrotron x-ray diffraction techniques / C.A. Fyfe, H. Gies, G.T. Kokotailo, C. Pasztor, H. Strobl, D.E. Cox // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – V. 111. – №. 7. – P. 2470-2474.
19. Kokotailo, G. T. Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11 / G.T. Kokotailo, P. Chu, S.L. Lawton, W.M. Meier // *Nature*. – 1978. – V. 275. – №. 5676. – P. 119-120.
20. Ohsuna, T. Electron microscopic study of intergrowth of MFI and MEL: Crystal faults in B-MEL / T. Ohsuna, O. Terasaki, Y. Nakagawa, S.I. Zones, K. Hiraga. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – №. 48. – P. 9881-9885.
21. Terasaki, O. Role of high-resolution electron microscopy in the identification and characterization of new crystalline, microporous materials: "reading off" the structure and symmetry elements of pentasil molecular sieves / O. Terasaki, J.M. Thomas, G.R. Millward, D. Watanabe // *Chemistry of Materials*. – 1989. – V. 1. – №. 1. – P. 158-162.

22. Xu, R. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure / R. Xu, W. Pang, J. Yu., Q. Huo, J. Chen – Singapore: John Wiley & Sons. – 2007. – 43-47.
23. Jablonski, G. A. Synthesis and identification of ZSM-5/ZSM-11 pentasil intergrowth structures / G.A. Jablonski, L. B. Sand, J.A. Gard // *Zeolites*. – 1986. – V. 6. – №. 5. – P. 396-402.\
24. Gonzalez, G. Effect of Al content on phase transitions of zeolite MEL / G. Gonzalez, M.E. Gomes, G. Vitale, G.R. Castro // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 121. – №. 1-3. – P. 26-33.
25. Matsukata, M. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase / M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.R. Hari Prasad Rao, M. Nomura, E. Kikuchi // *Topics in Catalysis*. – 1999. –V. 9. – P. 77-92.
26. Патент 2640236 РФ. Способ получения цеолита MFI / И.И. Иванова, Е.Е. Князева // *Бюл.* – 2017. – №36 – с.16.
27. Патент 2675018 РФ. Гранулированный без связующего кристаллический цеолит MFI и способ его получения / И.И. Иванова, Е.Е. Князева // *Бюл.* – 2018. – №35 – с.22.
28. Narayanan, S. A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites / S. Narayanan, A. Sultana, Q.T. Le, A. Auroux // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – V. 168. – №. 2. – P. 373-384.
29. Razavian, M. Seed-assisted OSDA-free synthesis of ZSM-5 zeolite and its application in dehydrogenation of propane / M. Razavian, S. Fatemi, M. Komasi // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 65. – P. 253-259.
30. Патент 3 306 922 США. Molecular sieve adsorbents / R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen. Оpubл. 28.02.1967.
31. Патент 3 702 886 США. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same / R.J. Argauer, G.R. Landolt. Оpubл. 14.11.1972.
32. Патент 3 709 979 США. Crystalline zeolite ZSM-11 / P. Chu, N.J. Woodbury. Оpubл. 09.01.1973.
33. Njo, S.L. Molecular mechanics calculations on the N, N-diethyl-3, 5-dimethylpiperidinium ions in MEL and MFI / S.L. Njo, J.H. Koegler, H. van Koningsveld, B. van de Graaf // *Microporous materials*. – 1997. – V. 8. – №. 5-6. – P. 223-229.
34. Патент 5 645 812 США. Zeolite ZSM-11 and a process for preparing zeolite ZSM-11 using a 3,5-dimethylpiperidinium templating agent / Y. Nakagawa. Оpubл. 08.07.1997.
35. Valyocsik E. W., Rollmann L. D. Diamines as templates in zeolite crystallization // *Zeolites*. – 1985. – V. 5. – №. 2. – P. 123-125.

36. Dyballa, M. Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22 / M. Dyballa, P. Becker, D. Trefz, E. Klemm, A. Fischer, H. Jakob, M. Hunger // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 510. – P. 233-243.
37. Shen, Y. Optimized Synthesis of ZSM-11 Catalysts using 1, 8-Diaminooctane as a Structure-Directing Agent / Y. Shen, T.T. Le, R. Li, J.D. Rimer // *ChemPhysChem*. – 2018. – V. 19. – №. 4. – P. 529-537.
38. Na, K. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites / K. Na, M. Choi, R. Ryoo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 166. – P. 3-19.
39. Li, H. J. et al. Effect of Si-ATP/CTAB ratio on crystal morphology, pore structure and adsorption performance of hierarchical (H) ZSM-11 zeolite / H.J. Li., X.D. Zhou, Y.H. Di, J.M. Zhang, Y. Zhang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – V. 271. – P. 146-155.
40. Chen, H. L One-step synthesis of mesoporous ZSM-11 composites through a dual-template method / H.L. Chen, J. Ding, Y.M. Wang // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 38. – №. 1. – P. 308-316.
41. Liu, H. Synthesis, characterization, and catalytic performance of hierarchical ZSM-11 zeolite synthesized via dual-template route / H. Liu, S. Zhang, S. Xie, W. Zhang, W. Xin, S. Liu, L. Xu // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2018. – V. 39. – №. 1. – P. 167-180.
42. Itabashi, K. A working hypothesis for broadening framework types of zeolites in seed-assisted synthesis without organic structure-directing agent / K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – №. 28. – P. 11542-11549.
43. Shen, K. Seed-induced and additive-free synthesis of oriented nanorod-assembled meso/macroporous zeolites: toward efficient and cost-effective catalysts for the MTA reaction / K. Shen, N. Wang, X. Chen, Zh. Chen, Y. Li, J. Chen, W. Qian, F. Wei // *Catalysis Science & Technology*. – 2017. – V. 7. – №. 21. – P. 5143-5153.
44. Jain, R. Seed-Assisted zeolite synthesis: The impact of seeding conditions and interzeolite transformations on crystal structure and morphology / R. Jain, J.D. Rimer // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – V. 300. – P. 110174.
45. Yu, Q. Micron ZSM-11 microspheres seed-assisted synthesis of hierarchical submicron ZSM-11 with intergrowth morphology / Q. Yu, J. Chen, Q. Zhang, C. Li, Q. Cui // *Materials Letters*. – 2014. – V. 120. – P. 97-100.
46. Kalvachev, Y. Recent Progress in synthesis and application of nanosized and hierarchical mor-denite—A Short Review / Y. Kalvachev, T. Todorova, C. Popov // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – №. 3. – P. 308.

47. Zhang, L. Synthesis of hierarchical nano-MEL zeolites with controlled sizes using template-free BEA seeds for oligomerization of butene to liquid fuel with high conversion efficiency / L. Zhang, W. Shan, M. Ke, Z. Song // *Catalysis Communications*. – 2019. – V. 124. – P. 36-40.
48. Mintova, S. Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study / S. Mintova, V. Valtchev // *Microporous and mesoporous materials*. – 2002. – V. 55. – №. 2. – P. 171-179.
49. Mintova, S. Transformation of amorphous silica colloids to nanosized MEL zeolite / S. Mintova, N. Petkov, K. Karaghiosoff, T. Bein // *Microporous and mesoporous materials*. – 2001. – V. 50. – №. 2-3. – P. 121-128.
50. Mintova, S. Crystallization of nanosized MEL-type zeolite from colloidal precursors / S. Mintova, N. Petkov, K. Karaghiosoff, T. Bein // *Materials Science and Engineering: C*. – 2002. – V. 19. – №. 1-2. – P. 111-114.
51. Yu Q. Studies on the dual-templating function of TBA for the formation of ZSM-11 intergrowth morphology / Q. Yu, C. Li, X. Tang, H. Yi // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – V. 54. – №. 7. – P. 2120-2128.
52. Yu, Q. Fabrication of ZSM-11 (5) particles with nanorods oriented-stacking morphology by an in-situ feeding method / Q. Yu, X. Tang, H. Yi // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 314. – P. 212-222.
53. Haghighi, M. Enhanced catalytic cracking of tetradecane over nano-structure porous ZSM-5 and ZSM-11 catalysts / M. Haghighi, S. Bakhshi, S. Gooneh-Farahani // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – V. 263. – P. 114894.
54. Cundy, C. S. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time / C.S. Cundy, P.A. Cox // *Chemical reviews*. – 2003. – V. 103. – №. 3. – P. 663-702.
55. Erdem, A. Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the $(\text{TPA})_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system / A. Erdem, L.B. Sand // *Journal of Catalysis*. – 1979. – V. 60. – №. 2. – P. 241-256.
56. Song, W. A solvent evaporation route towards fabrication of hierarchically porous ZSM-11 with highly accessible mesopores / W. Song, Zh. Liu, L. Liu, A. Ladegaard Skov, N. Song, G. Xiong, K. Zhu, X. Zhou // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – №. 39. – P. 31195-31204.
57. Wei Z. Steam-assisted transformation of natural kaolin to hierarchical ZSM-11 using tetrabutylphosphonium hydroxide as structure-directing agent: synthesis, structural characterization and catalytic

- performance in the methanol-to-aromatics reaction / Z. Wei, K. Zhu, L. Xing, F. Yang, Y. Li, Y. Xu, X. Zhu // RSC advances. – 2017. – V. 7. – №. 39. – P. 24015-24021.
58. Varvarin, A.M. Conversion of n-butanol to hydrocarbons over H-ZSM-5, H-ZSM-11, HL and HY zeolites / A.M. Varvarin, K.M. Khomenko, V.V. Brei // Fuel. – 2013. – V. 106. – P. 617-620.
59. Liu, D. Catalytic conversion of ethanol over ZSM-11 based catalysts / D. Liu, Y. Liu, E.Y.L. Goh, C.J.Y. Chu, C.G. Gwie, J. Chang, A. Borgna // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V. 523. – P. 118-129.
60. Jing, B. Comparative study of methanol to olefins over ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22 and EU-1: Dependence of catalytic performance on the zeolite framework structure / B. Jing, J. Li, Z. Li, S. Wang, Z. Qin, W. Fan, J. Wang // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. – V. 17. – №. 6. – P. 3680-3688.
61. Bleken, F. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5 / F. Bleken, W. Skistad, K. Barbera, M. Kustova, S. Bordiga, P. Beato, K. Petter Lillerud, S. Svelle, U. Olsbye // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – V. 13. – №. 7. – P. 2539-2549.
62. Derouane, E.G. Molecular shape selectivity of ZSM-5, modified ZSM-5 and ZSM-11 type zeolites / E.G. Derouane, P. Dejaifve, Z. Gabelica, J.C. Védrine // Faraday Discussions of the Chemical Society. – 1981. – V. 72. – P. 331-344.
63. Kubů, M. Three-dimensional 10-ring zeolites: The activities in toluene alkylation and disproportionation / M. Kubů, N. Žilková, S.I. Zones, C.Y. Chen, S. Al-Khattaf, J. Čejka // Catalysis Today. – 2016. – V. 259. – P. 97-106.
64. Hu, P. Comparative study of direct methylation of benzene with methane on cobalt-exchanged ZSM-5 and ZSM-11 zeolites / P. Hu, K. Nakamura, H. Matsubara, K. Iyoki, Y. Yanaba, K. Okumura, T. Okubo, N. Katada, T. Wakihara // Applied Catalysis A: General. – 2020. – V. 601. – P. 117661.
65. Rees, L.V.C. Ion exchange in zeolites: Detergency and catalytic systems // Progress in Ion Exchange. – Woodhead Publishing, 1997. – P. 393-402.
66. Mlinar, A.N. Selective propene oligomerization with nickel (II)-based metal-organic frameworks / A.N. Mlinar, B.K. Keitz, D. Gygi, E.D. Bloch, J.R. Long, A.T. Bell // ACS Catalysis. – 2014. – V. 4. – №. 3. – P. 717-721.
67. Liu, B. Postsynthetic modification of mixed-linker metal-organic frameworks for ethylene oligomerization / B. Liu, S. Jie, Z. Bu, B.G. Li // RSC advances. – 2014. – V. 4. – №. 107. – P. 62343-62346.

68. Heveling, J. Activity and selectivity of nickel-exchanged silica-alumina catalysts for the oligomerization of propene and 1-butene into distillate-range products / J. Heveling, C.P. Nicolaides, M.S. Scurrall // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 248. – №. 1-2. – P. 239-248.
69. Wang, C. Quantitative relationship between activity and acid site distribution in the oligomerization of ethylene over MCM-41 catalyst / C. Wang, L. Wang, G. Wu, F. Jin, X. Zhan, Y. Ding // *Catalysis Letters*. – 2020. – V. 150. – P. 429-437.
70. Gu, Y., SO₃H-functionalized ionic liquid as efficient, green and reusable acidic catalyst system for oligomerization of olefins / Y. Gu, F. Shi, Y. Deng // *Catalysis Communications*. – 2003. – V. 4. – №. 11. – P. 597-601.
71. Cadenas, M. Liquid-phase oligomerization of 1-hexene catalyzed by macroporous ion-exchange resins / M. Cadenas, R. Bringué, C. Fité, E. Ramírez, F. Cunill // *Topics in Catalysis*. – 2011. – V. 54. – P. 998-1008.
72. Kustov, L.M. Study of ethylene oligomerization on bronsted and lewis acidic sites of zeolites using diffuse reflectance IR spectroscopy / L.M. Kustov, V.Y. Borovkov, V.B. Kazansky // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1984. – V. 18. – P. 241-247.
73. Tabak, S.A. Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst / S.A. Tabak, F.J. Krambeck, W.E. Garwood // *AIChE journal*. – 1986. – V. 32. – №. 9. – P. 1526-1531.
74. Sealy, S.J. Equilibrium considerations in the modelling of propene oligomerization / S.J. Sealy, D.M. Fraser, K.P. Möller, C.T. O'Connor // *Chemical engineering science*. – 1994. – V. 49. – №. 19. – P. 3307-3312.
75. Muraza, O. Maximizing diesel production through oligomerization: a landmark opportunity for zeolite research / O. Muraza // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – V. 54. – №. 3. – P. 781-789.
76. Occelli, M.L. Propylene oligomerization over molecular sieves: Part i. zeolite effects on reactivity and liquid product selectivities / M.L. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galaya // *Journal of molecular catalysis*. – 1985. – V. 32. – №. 3. – P. 377-390.
77. Miller, S.J. Olefin oligomerization over high silica zeolites / S.J. Miller // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1988. – V. 38. – P. 187-197.
78. Díaz, M. Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene / M. Díaz, E. Epelde, J. Valecillos, S. Izaddoust, A.T. Aguayo, J. Bilbao // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – V. 291. – P. 120076.

79. Ding, X. Effect of acid density of HZSM-5 on the oligomerization of ethylene in FCC dry gas / X. Ding, S. Geng, C. Li, C. Yang, G. Wang // *Journal of natural gas chemistry*. – 2009. – V. 18. – №. 2. – P. 156-160.
80. Mlinar, A.N. Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI / A.N. Mlinar, P.M. Zimmerman, F.E. Celik, M. Head-Gordon, A.T. Bell // *Journal of catalysis*. – 2012. – V. 288. – P. 65-73.
81. Popov, A.G. Influence of localization of acid sites on deactivation of zeolite MFI in oligomerization process of light alkenes / A.G. Popov, A.V. Efimov, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – P. 691-694.
82. Martens, J.A. Tailored alkene oligomerization with H-ZSM-57 zeolite / J.A. Martens // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – V. 39. – №. 23. – P. 4376-4379.
83. Schwarz, S. Effect of tetraalkylammonium, alcohol and amine templates on the synthesis and high pressure propene oligomerization activity of ZSM-type zeolites / S. Schwarz, M. Kojima, C.T. O'Connor // *Applied catalysis*. – 1991. – V. 73. – №. 2. – P. 313-330.
84. Hsu, C.S. *Springer handbook of petroleum technology* / C.S. Hsu, P.R. Robinson – Leipzig: Springer, 2017. – 978-1013.
85. Scherzer, J. *Hydrocracking science and technology* / J. Scherzer, A.J. Gruia – New York: Crc Press, 1996. – 13-36.
86. Zhang, M. Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48 / M. Zhang, Y. Chen, L. Wang, Q. Zhang, C.W. Tsang, C. Liang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – №. 21. – P. 6069-6078.
87. Christensen, C.H., Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic cracking and isomerization of n-hexadecane / C.H. Christensen, I. Schmidt, C.H. Christensen // *Catalysis Communications*. – 2004. – V. 5. – №. 9. – P. 543-546.
88. Yang, L. The hydroisomerization of n-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances / L. Yang, W. Wang, X. Song, X. Bai, Z. Feng, T. Liu, W. Wu // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – V. 190. – P. 13-20.
89. Wei, X. Synergetic effect between the metal and acid sites of Pd/SAPO-41 bifunctional catalysts in n-hexadecane hydroisomerization / X. Wei, O.V. Kikhtyanin, V.N. Parmon, W. Wu, X. Bai, J. Zhang, L. Xiao, X. Su, Y. Zhang // *Journal of Porous Materials*. – 2018. – V. 25. – P. 235-247.

90. Zhang, M. Hierarchical ZSM-48-supported nickel catalysts with enhanced hydroisomerization performance of hexadecane / M. Zhang, C. Li, X. Chen, Y. Chen, C. Liang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58. – №. 43. – P. 19855-19861.
91. Chen, Y. Synthesis and characterization of iron-substituted ZSM-23 zeolite catalysts with highly selective hydroisomerization of n-hexadecane / Y. Chen, C. Li, X. Chen, Y. Liu, C.W. Tsang, C. Liang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57. – №. 41. – P. 13721-13730.
92. Weitkamp, J. Catalytic hydrocracking—mechanisms and versatility of the process / J. Weitkamp // *ChemCatChem*. – 2012. – V. 4. – №. 3. – P. 292-306.
93. Coonradt, H.L. Mechanism of hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins / H.L. Coonradt, W.E. Garwood // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1964. – V. 3. – №. 1. – P. 38-45.
94. Weitkamp, J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst / J. Weitkamp // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1982. – V. 21. – №. 4. – P. 550-558.
95. Taylor, R. J. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins / R.J. Taylor, R.H. Petty // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – V. 119. – №. 1. – P. 121-138.
96. Gerasimov, D.N. Catalysts based on zeolite ZSM-23 for isodewaxing of a lubricant stock / D.N. Gerasimov, V.V. Fadeev, A.N. Loginova, S.V. Lysenko // *Catalysis in Industry*. – 2013. – V. 5. – №. 2. – P. 123-132.
97. Wang, Y. Comparison of n-dodecane hydroisomerization performance over Pt supported ZSM-48 and ZSM-22 / Y. Wang, W. Liu, W. Zhang, J. Sun, S. Li, J. Zheng, B. Fan, R. Li // *Catalysis Letters*. – 2021. – P. 1-9.
98. Meriaudeau, P. Characterization and catalytic properties of hydrothermally dealuminated MCM-22 / P. Meriaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, F. Lefevbre, V.T. Ha // *Journal of Catalysis*. – 1999. – V. 185. – №. 2. – P. 378-385.
99. Ren, X.T. Hydroisomerization of n-decane over Pt/SAPO-41 catalyst / X.T. Ren, N. Li, J.Q. Cao, Z.Y. Wang, S.Y. Liu, S.H. Xiang // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 298. – P. 144-151.
100. Zschiesche, C. Hydroisomerization of Long-Chain n-Alkanes over Bifunctional Zeolites with 10-Membered-and 12-Membered-Ring Pores / C. Zschiesche, D. Himsl, R. Rakoczy, A. Reitzmann, J. Freiding, N. Wilde, R. Gläser // *Chemical Engineering & Technology*. – 2018. – V. 41. – №. 1. – P. 199-204.

101. Romero, D. Shape selectivity in linear paraffins hydroconversion in 10-membered-ring pore zeolites / D. Romero, R. Rohling, L. Meng, M. Rigutto, E.J. Hensen. // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 394. – P. 284-298.
102. Soualah, A. Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism / A. Soualah, J.L. Lember-ton, L. Pinard, M. Chater, P. Magnoux, K. Moljord // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 336. – №. 1-2. – P. 23-28.
103. Schmutzler, F. Hydroisomerization of Renewable and Fossil n-Alkanes over Bifunctional Dealumi-nated ZSM-5 Catalysts / F. Schmutzler, Ch. Zschiesche, J. Titus, D. Poppitz, J. Freiding, R. Rakoczy, A. Reitzmann, R. Gläser // *Chemie Ingenieur Technik*. – 2021. – V. 93. – №. 6. – P. 981-989.
104. Parmar, S. Hydroisomerization of long chain n-paraffins over Pt/ZSM-22: influence of Si/Al ratio / S. Parmar, K.K. Pant, M. John, K. Kumar, S.M. Pai, B.L. Newalkar // *Energy & Fuels*. – 2015. – V. 29. – №. 2. – P. 1066-1075.
105. Ping, L.I.U. Effect of template content on the physicochemical characterization and catalytic perfor-mance of SAPO-11 for the hydroisomerization of n-tetradecane / L.I.U. Ping, R.E.N. Jie, Y.H. Sun // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2008. – V. 36. – №. 5. – P. 610-615.
106. Huybrechts W. et al. Bifunctional catalytic isomerization of decane over MTT-type aluminosilicate zeolite crystals with siliceous rim // *Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 239. – №. 2. – P. 451-459.
107. Guisnet, M. Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on Pth zeolites. Effect of the po-rosity and of the distribution of metallic and acid sites / M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, G. Perot // *Catalysis Today*. – 1987. – V. 1. – №. 4. – P. 415-433.
108. Jacobs, P.A. Shape-selectivity changes in high-silica zeolites / P.A. Jacobs, J.A. Martens, J. Weitkamp, H.K. Beyer // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1981. – V. 72. – P. 353-369.
109. Воробкало, В.А. Влияние условий синтеза цеолитов MEL на физико-химические и каталити-ческие свойства в реакции олигомеризации бутиленов / В.А. Воробкало, А.Г. Попов, Л.И. Родио-нова, Е.Е. Князева, И.И. Иванова // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – №. 6. – С. 690-699.
110. Патент 2 712 549 РФ. Способ получения цеолита типа MEL / Е.Е. Князева, А.Г. Попов, В.А. Воробкало, И.И. Иванова // *Бюл.* – 2020. – №4 – с.18.
111. Artamonova, V.A. Physicochemical Properties and Catalytic Performance of MEL Zeolites Synthe-sized by Steam-Assisted Conversion / V.A. Artamonova, A.G. Popov, I.I. Ivanova // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – V.63. – №7. – P. 698-706.

112. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing // *Pure and applied chemistry*. – 2015. – V. 87. – №. 9-10. – P. 1051-1069.
113. Jansen, J.C. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by ir spectroscopy / J.C. Jansen, F.J. Van der Gaag, H. Van Bekkum // *zeolites*. – 1984. – V. 4. – №. 4. – P. 369-372.
114. Sherman, J.D. *Molecular Sieves* / J.D. Sherman, J.M. Bennett – V.121. – Washington: American Chemical Society. – 1973. – 52-65.
115. Kawase, R. Hydrothermal synthesis of calcium and boron containing MFI-type zeolites by using organic amine as structure directing agent / R. Kawase, A. Iida, Y. Kubota, K. Komura, Y. Sugi, K. Oyama, H. Itoh // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2007. – V. 46. – №. 4. – P. 1091-1098.
116. Hayhurst, D.T. *Perspectives in Molecular Sieve Science* / D.T. Hayhurst, R. Aiello, J. B.Nagy, F. Crea, G. Giordano, A. Nastro, J. C. Lee. – V. 368. – Washington: American Chemical Society. – 1988. – 277-291.
117. Alipour, S.M. Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite / S.M. Alipour, R. Halladj, S. Askari // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2014. – V. 30. – №. 3. – P. 289-322.
118. Sashkina, K.A. The effect of H₂O/SiO₂ ratio in precursor solution on the crystal size and morphology of zeolite ZSM-5 / K.A. Sashkina, Z. Qi, W. Wu, A.B. Ayupov, A.I. Lysikov, E.V. Parkhomchuk // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – V. 244. – P. 93-100.
119. Barzetti, T. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts / T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – V. 92. – №. 8. – P. 1401-1407.
120. Hughes, A.E. Aluminum distribution in ZSM-5 as determined by X-ray photoelectron spectroscopy / A.E. Hughes, K.G. Wilshier, B.A. Sexton, P. Smart // *Journal of Catalysis*. – 1983. – V. 80. – №. 1. – P. 221-227.
121. Von Ballmoos, R. Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5 / R. Von Ballmoos, W.M. Meier // *Nature*. – 1981. – V. 289. – №. 5800. – P. 782-783.
122. 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.

123. Guo, C. Influences of the metal-acid proximity of Pd-SAPO-31 bifunctional catalysts for n-hexadecane hydroisomerization / Ch. Guo, W. Wang, Y. Zhang, H. Lin, G. Jia, T. Li, Q. Xin, X. Bai, W. Wu // Fuel Processing Technology. – 2021. – V. 214. – P. 106717.

Благодарности

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

Работы по исследованию особенностей каталитических свойств цеолитов в процессе гидроконверсии *n*-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.