

УДК 661.183.6:541.128:665.733

DOI: 10.15372/ChUR2024550

EDN: XVCVGJ

Исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитов типа MFI, синтезированных с использованием глубокого эвтектического растворителя

А. А. СТЕПАНОВ, Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Л. Л. КОРОБИЦЫНА, Л. К. АЛТУНИНА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия**E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru*

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Синтезированы образцы цеолита структурного типа MFI (ZSM-5) с использованием в качестве темплата пентаэритрита (ПЭР), или карбамида (КА), или глубокого эвтектического растворителя (ГЭР) – бинарной смеси, состоящей из смеси ПЭР и КА. Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что природа применяемых при синтезе цеолитов темплатов оказывает влияние на чистоту фазы и степень кристалличности полученных образцов. Изучены текстурные и кислотные свойства цеолитов и молибденсодержащих катализаторов, приготовленных на их основе методом сухого механического смешения с наноразмерным порошком молибдена. Показано, что текстурные свойства цеолитов зависят от природы темплата. Применение КА способствовало получению цеолита с максимальными значениями величин удельной поверхности и объема пор. Сила кислотных центров немодифицированных образцов в зависимости от структурообразующей добавки уменьшается в ряду: ГЭР > КА > ПЭР, а концентрация кислотных центров, наоборот, снижается для цеолитов в ряду: ПЭР > КА > ГЭР. Каталитическая активность синтезированных материалов изучена в процессах неокислительной конверсии метана и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. Установлена зависимость активности и стабильности образцов от их физико-химических свойств, обусловленных природой темплата. Показано, что цеолит, синтезированный с использованием ГЭР, и катализатор 4.0%Mo/ZSM-5, полученный на его основе, проявляют более высокую активность и стабильность в процессах неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды и облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти по сравнению с цеолитами ПЭР или КА и катализаторами на их основе.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, MFI, синтез, глубокие эвтектические растворители, неокислительная конверсия метана, облагораживание бензина

ВВЕДЕНИЕ

Высококремнеземные цеолиты ZSM-5 (структурный тип MFI) являются эффективными катализаторами ряда важных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Учитывая современную потребность отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в активных, селективных и стабильных цеолитных катализаторах,

совершенствование способов их синтеза является актуальной задачей [1–3].

В научной литературе последних лет появились работы по применению глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в различных сферах [4–8]. Интерес к этим объектам вызван не только их химическими свойствами, но и другими немаловажными преимуществами, такими как нетоксичность, нелетучесть и биодegradация

руемость, что делает их экологически приемлемыми растворителями для проведения химических и биотехнологических процессов. Информация о применении ГЭР в качестве структурообразующих добавок (темплатов) при синтезе высококремнеземных цеолитов практически отсутствует, поэтому разработки в этом направлении можно считать новаторскими.

Ранее нами была показана возможность синтеза цеолитов ZSM-5 с использованием бикарбоната аммония в качестве структурообразующей добавки и проведены исследования полученных катализаторов [9].

Цель настоящей работы – сравнительное исследование использования бинарной системы ГЭР (ПЭР-КА), а также отдельных компонентов, составляющих ГЭР, в качестве структурообразующих добавок при синтезе высококремнеземных цеолитов типа MFI (ZSM-5); изучение влияния природы темплата на физико-химические свойства синтезированных цеолитов и молибденосодержащих катализаторов на их основе, а также на активность образцов в каталитических процессах неокислительной конверсии метана и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза цеолитов и катализаторов на их основе

Синтез цеолитов с молярным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ проводили методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей согласно методике, описанной в работе [9]. В качестве источника кремния был использован водный раствор натриевой соли кремневой кислоты (Na_2SiO_3), а в качестве источника алюминия – водная соль нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). В качестве структурообразующей добавки использовали пентаэритрит, карбамид и ГЭР, состоящий из смеси этих компонентов в молярном соотношении, равном эвтектическому (ПЭР/КА = 40 : 60). Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах при температуре 170 °С в течение 3–7 сут. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и сушили при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления темплата синтезированные образцы цеолитов прокачивали при 550 °С и путем декатионирования водным раствором NH_4Cl (25 мас. %) пере-

водили в активную H-форму. В зависимости от использованной при синтезе структурообразующей добавки были получены цеолиты, обозначенные как ZSM-5(ПЭР), ZSM-5(КА) и ZSM-5(ГЭР).

В качестве катализаторов для процесса неокислительной конверсии метана были выбраны Mo/ZSM-5 системы. Катализаторы 4%Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения цеолитов в H-форме с наноразмерным порошком (НПП) молибдена, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Синтез катализатора проводили в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Средний размер частиц Mo составлял 70–110 нм. Приготовленные смеси прокачивали в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 4 ч, прессовали и отбирали фракцию катализатора размером 0.5–1.0 мм.

Физико-химические методы исследования

Качество полученных цеолитов оценивали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). ИК-спектры цеолитов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра с модулем Thermo Electron Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США) в области 2000–400 cm^{-1} . ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН). Исследования методом РФА проводили с использованием дифрактометра DISCOVER D8 (Bruker, Германия) в диапазоне углов 10–70° по 2θ. Удельную поверхность катализаторов определяли методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) из данных низкотемпературной (–196 °С) адсорбции азота, полученных с применением автоматического газоадсорбционного анализатора “Сорбтометр М” (ЗАО “КАТАКОН”, Россия). Объем и размер пор образцов рассчитывали с помощью модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Расчет характеристик пористой структуры цеолитов проводился с использованием программного обеспечения прибора. Кислотные свойства цеолитов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант ТПД заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) нагревают со скоростью 10 °С/мин в токе гелия и записывают спектр десорбции аммиака. Кон-

центрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила оценивается по температурным максимумам на десорбционных кривых [10].

Методики исследования каталитических свойств

Каталитическую активность синтезированных материалов определяли в проточных установках с неподвижным слоем катализатора в процессах неокислительной конверсии метана и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99.9 об. %) проводили при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Образец катализатора Mo/ZSM-5 с размером частиц 0.5–1.0 мм в количестве 1 см³ помещали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали в токе гелия до 750 °С и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин, после чего начинали подавать метан. Для предотвращения конденсации или прочной адсорбции образующихся в процессе реакции высококипящих углеводородов трубку на выходе из реактора и шестиходовой кран для отбора проб на анализ нагревали до 220 °С. Продукты реакции отбирали через первые 20 мин реакции и далее каждые 40 мин.

Облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти состава, мас. %: *n*-алканы C₃–C₁₂ – 40.1, изоалканы C₄–C₁₀ – 26.8, арены C₆–C₁₂ – 7.3, циклоалканы C₅–C₁₀ – 25.8, с октановым числом 68 пунктов проводили на немодифицированных цеолитах в H-форме. Объем загружаемого в реактор катализатора состав-

лял 4 см³. Процесс проводили при атмосферном давлении, в температурном интервале 340–440 °С с шагом 20 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹. Для определения активности цеолитных катализаторов при разной температуре процесса через 1 ч их работы отбирали пробы образующихся продуктов на анализ.

Состав исходного сырья и продуктов его превращения анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2” (ГК “Новые технологии”, Россия). Для определения состава жидкой фазы применяли капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0.32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки (Agilent Technologies, США). Углеводородный состав рассчитывали методом внутренней нормализации. Октановые числа исходного сырья и полученных бензинов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства

Исследования образцов синтезированных материалов с помощью метода ИК-спектроскопии показали наличие полос поглощения (п. п.) при 550–560 и 450 см⁻¹, что свидетельствует о формировании кристаллической структуры цеолита типа ZSM-5 в образцах, полученных как с использованием ПЭР и КА, так и с ГЭР (рис. 1, а). Так, п. п. с максимумом в области 550–560 см⁻¹,

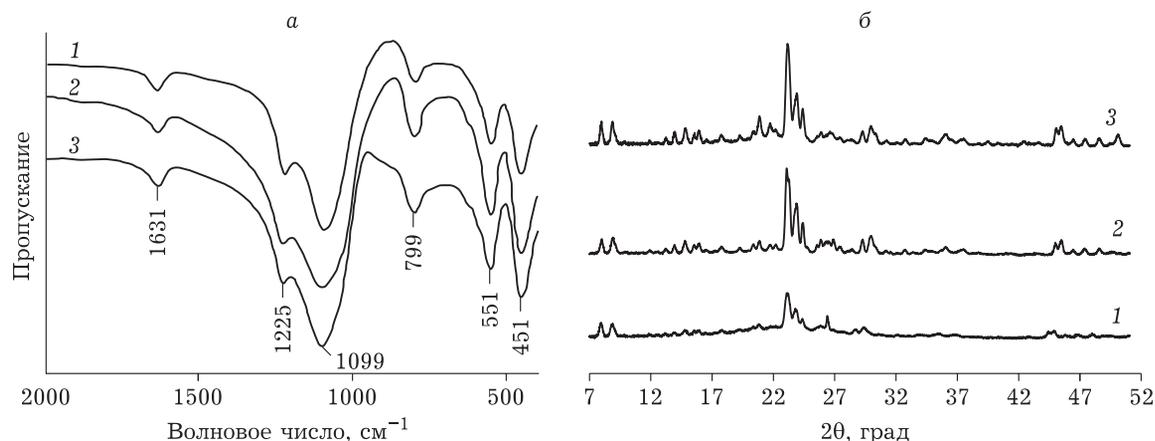


Рис. 1. ИК-спектры (а) и рентгенограммы (б) синтезированных цеолитов: ZSM-5(ПЭР) (1), ZSM-5(КА) (2) и ZSM-5(ГЭР) (3). Здесь и на рис. 2: ПЭР – пентаэритрит; КА – карбамид; ГЭР – глубокий эвтектический растворитель, состоящий из смеси ПЭР и КА.

ТАБЛИЦА 1

Текстуальные характеристики синтезированных цеолитов и катализаторов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
ZSM-5(ПЭР)	282	93	189	0.12	0.04	0.08	1.93
ZSM-5(КА)	369	96	273	0.16	0.04	0.12	1.80
ZSM-5(ГЭР)	304	89	215	0.13	0.03	0.10	1.76
4%Mo/ZSM-5(ПЭР)	218	116	102	0.11	0.06	0.05	1.94
4%Mo/ZSM-5(КА)	234	44	190	0.10	0.02	0.08	1.83
4%Mo/ZSM-5(ГЭР)	216	123	93	0.10	0.05	0.05	1.93

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; $S_{\text{мезо}}, S_{\text{микро}}$ – удельные поверхности мезо- и микропор соответственно; $V_{\text{общ}}, V_{\text{мезо}}, V_{\text{микро}}$ – общий удельный объем пор, удельные объемы мезо- и микропор соответственно; $D_{\text{пор}}$ – средний диаметр пор. Здесь и в табл. 2, 3: ПЭР – пентаэритрит; КА – карбамид, ГЭР – глубокий эвтектический растворитель, состоящий из смеси ПЭР и КА.

определяющая структуру цеолита, относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе. Соотношение интенсивностей п. п. в области 550 и 450 см^{-1} позволяет оценить степень кристалличности исследуемых образцов [11].

Методом РФА также подтверждено, что во всех полученных образцах имеется набор характеристических полос в области углов 23–25° по 2θ, свидетельствующих об их соответствии типу ZSM-5 [12] (см. рис. 1, б). Все образцы имеют рефлексы, идентичные рефлексам чистых цеолитов, за исключением образца ПЭР, в котором дополнительно присутствует фаза кварца.

В табл. 1 представлены текстуальные свойства исходных цеолитов и Мо-содержащих катализаторов, полученных на их основе.

Минимальная величина удельной поверхности определена для цеолитного образца ZSM-5(ПЭР), максимальная – для ZSM-5(КА), совместное использование двух структурообразующих добавок ZSM-5(ГЭР) привело к получению цеолита с усредненной величиной удельной поверхности. Образец ZSM-5(КА) имеет также максимальные значения величин удельной поверхности мезо- и микропор, общего удельного объема пор и удельного объема микропор. Применение ПЭР в качестве структурообразователя способствовало получению цеолита с максимальным средним диаметром пор, а использование ГЭР, напротив, – с минимальным размером пор. Наблюдаемые изменения текстуальных свойств, вероятно, связаны с размером молекул, применяемых при синтезе цеолитов структурообразующих добавок.

Модифицирование цеолитов НРП молибдена снизило величины общей удельной поверхности и общего объема пор, особенно для образца

4%Mo/ZSM-5(КА), что можно объяснить блокировкой и снижением количества микропор, которые вносят основной вклад в величину удельной поверхности. Снижение значения удельного общего объема пор связано, скорее всего, с уменьшением объема макропор, вероятно, частично разрушающихся в процессе смешения в вибромельнице цеолита с НРП молибдена. При этом на модифицированных цеолитах наблюдается увеличение среднего диаметра пор, наиболее заметное на образце 4%Mo/ZSM-5(ГЭР). Введение частиц молибдена повышает удельную поверхность мезопор и их удельный объем для катализаторов, синтезированных с ПЭР и ГЭР, а для образца 4%Mo/ZSM-5(КА) эти характеристики, наоборот, уменьшаются.

В табл. 2 приведены кислотные характеристики цеолитных образцов и катализаторов на их основе.

Все исследованные цеолиты имеют два типа кислотных центров, которым соответствует десорбция аммиака в низкотемпературной (100–300 °С) и высокотемпературной (300–600 °С) областях. О силе кислотных центров свидетельствует температура максимума десорбционного пика. Из представленных данных видно, что для немодифицированных цеолитов наименьшая сила кислотных центров обоих типов десорбции характерна для образца, синтезированного с ПЭР, у образца ZSM-5(КА) сила кислотных центров увеличивается. Совместное использование ПЭР и КА (образец ZSM-5(ГЭР)) позволило получить цеолит с максимальной силой кислотных центров. Таким образом, сила кислотных центров образцов зависит от использованной при их синтезе структурообразующей добавки и уменьшается в ряду: ГЭР > КА > ПЭР. Концентрация кислотных центров обоих типов имеет

ТАБЛИЦА 2

Кислотные характеристики синтезированных цеолитов и катализаторов

Катализатор	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
ZSM-5(ПЭР)	185	410	569	313	882
ZSM-5(КА)	215	425	513	357	870
ZSM-5(ГЭР)	220	435	476	327	803
4%Mo/ZSM-5(ПЭР)	185	405	538	248	786
4%Mo/ZSM-5(КА)	190	415	488	189	677
4%Mo/ZSM-5(ГЭР)	195	425	426	178	604

Примечание. T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых соответственно; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно. Обозн. см. табл. 1.

обратную зависимость от природы темплата: ПЭР > КА > ГЭР. Следовательно, способ синтеза имеет противоположное влияние на силу кислотных центров и их концентрацию.

Модифицирование цеолитов НРП молибдена в количестве 4 мас. % во всех случаях привело к снижению силы кислотных центров и их концентрации. При этом тенденции изменения кислотности, установленные для немодифицированных цеолитов, сохранились.

Каталитические свойства

Различия, выявленные в структурных и кислотных характеристиках синтезированных цеолитов, влияют на их каталитические свойства.

На рис. 2 приведены результаты неокислительной конверсии метана на 4%Mo/ZSM-5 катализаторах. Известно [13], что активация метана с образованием C_2 -углеводородов происходит на Mo_2C -центрах, а дальнейшее образование аро-

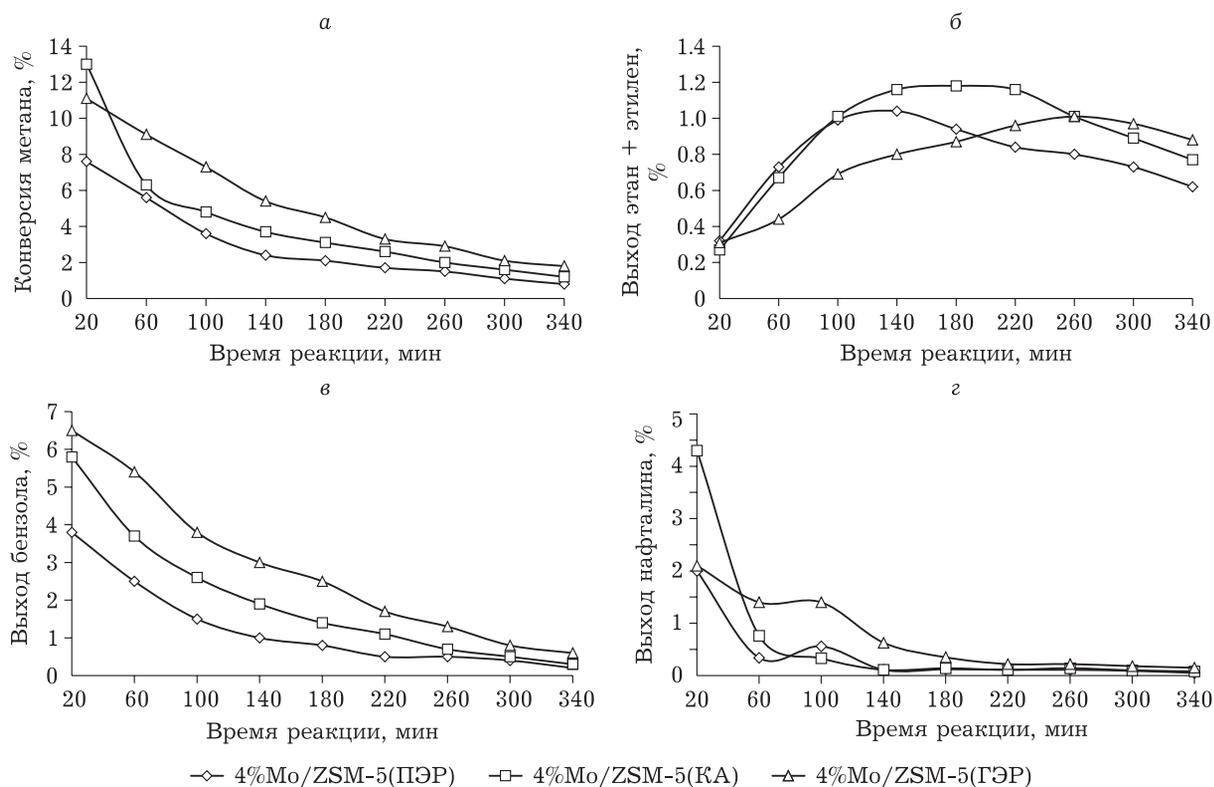


Рис. 2. Результаты неокислительной конверсии метана на катализаторах 4%Mo/ZSM-5, синтезированных с использованием разных структурообразующих добавок: конверсия метана (а), суммарный выход этана и этилена (б), выход бензола (в) и нафталина (г). Обозн. см. рис. 1.

матических углеводородов протекает на кислотных центрах цеолита.

Наибольшая конверсия метана достигается в первые 20 мин реакции на всех исследованных катализаторах (см. рис. 2, а). При этом наибольшее значение конверсии метана (13 %) было определено на 4%Mo/ZSM-5(KA), затем конверсия метана на этом катализаторе снижается вдвое до 6.3 % за 60 мин реакции. Наибольшую активность и стабильность в данном процессе после 60 мин реакции проявил образец 4%Mo/ZSM-5(ГЭР). Конверсия метана на этом катализаторе составила 9.1 % за 60 мин реакции. Катализатор 4%Mo/ZSM-5(ПЭР) проявил низкую активность в данном процессе, значения конверсии метана были самыми низкими на протяжении всего времени процесса.

Анализ газообразных продуктов реакции неокислительной конверсии метана показал, что в их составе содержатся этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1.2 % на всех исследуемых катализаторах (см. рис. 2, б). Наибольший суммарный выход газообразных продуктов реакции наблюдается на катализаторе 4%Mo/ZSM-5(KA) и составляет 1.18 % за 180 мин реакции. На катализаторе 4%Mo/ZSM-5(ГЭР) выявлены наименьшие значения выхода этана и этилена до 180 мин реакции, что указывает на дальнейшее превращение C₂-углеводородов с образованием ароматических углеводородов на активных центрах катализатора. После 260 мин реакции наблюдается снижение выхода газообразных углеводородов на всех исследованных катализаторах, что связано с углеродными отложениями на Mo₂C-центрах.

В составе жидких продуктов реакции содержатся преимущественно бензол и нафталин (см. рис. 2, в и г соответственно), наибольший выход которых достигается в первые 20 мин реакции на всех исследованных катализаторах. Наибольший выход бензола достигается на образце 4%Mo/ZSM-5(ГЭР) на всем протяжении процесса и составляет 6.5 % за 20 мин реакции. Наибольший выход нафталина достигается на 4%Mo/ZSM-5(KA) и составляет 4.3 % за 20 мин реакции, что вдвое превышает значения выхода нафталина на катализаторах 4%Mo/ZSM-5(ПЭР) и 4%Mo/ZSM-5(ГЭР) – 2.0 и 2.1 % соответственно. Однако выход нафталина на катализаторе 4%Mo/ZSM-5(KA) резко снижается уже через 60 мин реакции, а через 140 мин он не превышает 0.1 %. При этом после 60 мин реакции выход нафталина на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (ГЭР) имеет наибольшие значения по сравнению с катализаторами, полученными на основе ПЭР и КА.

Таким образом, наибольшая активность и стабильность в процессе неокислительной конверсии метана достигается на катализаторе, синтезированном с использованием ГЭР.

В табл. 3 представлены состав и выход газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах, синтезированных с разными структурообразующими добавками. В отличие от катализатора ZSM-5(ГЭР), образцы цеолитов, синтезированных с ПЭР или КА, не проявили надлежащей каталитической активности и стабильности в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, на них не удалось получить высокооктановый бензин в широком температурном диапазоне реакции. В присутствии катализатора ZSM-5(ПЭР) бензин с минимально допустимой величиной октанового числа в 80 пунктов удалось получить только при температуре процесса 440 °С, а на катализаторе ZSM-5(KA) октановое число бензина не превысило 75 пунктов (см. табл. 3).

В газообразных продуктах реакции, образующихся на всех катализаторах, преобладают *n*-алканы (в основном пропан), далее по убыванию следуют изоалканы и алкены.

В жидких продуктах реакции обнаружен широкий набор углеводородов. Если сравнить структурно-групповые составы исходного прямогонного и полученных высокооктановых бензинов, то можно отметить проявление цеолитными катализаторами молекулярно-ситового эффекта. Так, в жидких продуктах реакции отмечается значительное уменьшение концентрации *n*-алканов, кинетический диаметр молекул которых сопоставим с размером пор цеолита ZSM-5. При этом содержание циклоалканов практически не изменилось, а доля изоалканов и аренов увеличилась за счет преобразования *n*-алканов.

Образец ZSM-5(ГЭР) показал высокую каталитическую активность в процессе превращения прямогонного бензина, во всем исследованном температурном интервале реакции (340–400 °С) на нем был получен большой выход высокооктановых бензинов требуемого качества. Единственным катализатором, не отвечающим требованиям по содержанию ароматических углеводородов, является бензин, образовавшийся при температуре реакции 400 °С. Концентрация аренов в этом катализате составила 44.9 мас. %, из них 2.8 мас. % приходится на бензол, что превышает их предельно допустимое содержание [14]. Следовательно, для получения высокооктановых бензинов, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к автомобильным бен-

ТАБЛИЦА 3

Состав и выход газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах, синтезированных с разными структурообразующими добавками

Катализатор	Продукты реакции и показатели процесса	Выход продуктов, мас. %				
		Температура процесса, °С				
		340	360	380	400	440
Газообразные продукты реакции						
ZSM-5(ПЭР)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	–	–	–	–	71.9
	Изоалканы C ₄ -C ₅	–	–	–	–	19.1
	Алкены C ₂ -C ₄	–	–	–	–	9.0
ZSM-5(КА)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	–	–	–	–	67.6
	Изоалканы C ₄ -C ₅	–	–	–	–	19.1
	Алкены C ₂ -C ₄	–	–	–	–	13.3
ZSM-5(ГЭР)	<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	74.8	76.3	77.3	77.6	–
	Изоалканы C ₄ -C ₅	19.5	18.2	17.7	17.4	–
	Алкены C ₂ -C ₄	5.7	5.5	5.0	5.0	–
Жидкие продукты реакции						
ZSM-5(ПЭР)	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	–	–	–	–	19.6
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	–	–	–	–	35.5
	Арены C ₆ -C ₁₂ , ...в том числе бензол	–	–	–	–	16.6
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	–	–	–	–	24.7
	Алкены C ₄ -C ₁₀	–	–	–	–	3.6
	Октановое число	–	–	–	–	81
	Выход жидкости, об. %	–	–	–	–	66
	ZSM-5(КА)	<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	–	–	–	–
Изоалканы C ₄ -C ₁₀		–	–	–	–	30.9
Арены C ₆ -C ₁₂ , ...в том числе бензол		–	–	–	–	13.4
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀		–	–	–	–	27.5
Алкены C ₄ -C ₁₀		–	–	–	–	3.2
Октановое число		–	–	–	–	75
Выход жидкости, об. %		–	–	–	–	68
ZSM-5(ГЭР)		<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	18.4	18.2	18.1	8.5
	Изоалканы C ₄ -C ₁₀	33.2	30.1	29.0	24.8	–
	Арены C ₆ -C ₁₂ , ...в том числе бензол	18.5	22.0	24.8	44.9	–
	Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	27.0	26.8	25.5	20.0	–
	Алкены C ₄ -C ₁₀	2.9	2.9	2.6	1.8	–
	Октановое число	79	84	85	95	–
	Выход жидкости, об. %	93	86	80	70	–

Примечание. Прочерк – измерения не проводились. Обозн. см. табл. 1.

зидам, целесообразно проводить процесс облагораживания прямогонной бензиновой фракции на вышеуказанном катализаторе в интервале температур 340–380 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод синтеза высококремнеземных цеолитов структурного типа MFI (ZSM-5) с

использованием различных структурообразующих добавок и проведено сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств образцов в зависимости от вида темплата – ПЭР, КА и ГЭР. Использование при синтезе глубокого эвтектического растворителя (ГЭР), состоящего из ПЭР и КА в соотношении 40 : 60, позволило получить цеолит ZSM-5 и молибденсодержащие катализаторы на его основе,

имеющие физико-химические и каталитические свойства, необходимые для процессов переработки углеводородного сырья. Среди всех исследованных образцов катализатор ZSM-5(ГЭР) показал самую высокую активность в процессе превращения прямогонного бензина с получением высокооктановых бензинов требуемого качества. Предложенный темплатный способ синтеза высококремнеземного цеолита является экологичным, поскольку для его реализации используются малотоксичные, нелетучие и легкоутилизируемые компоненты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иванова И., Пономарева О., Андриако Е., Нестеренко Н. Инновации в области цеолитного катализа // Энергет. политика. 2021. № 6. С. 68–79.
- 2 Пархомчук Е. В., Сашкина К. А., Пармон В. Н. Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 3. С. 214–221.
- 3 Травкина О. С., Аглиуллин М. Р., Кутепов Б. И. Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России // Катализ в пром-сти. 2021. Т. 21, № 5. С. 297–307.
- 4 Sholidodov M. R., Altunina L. K., Kozlov V. V., Chernova U. V. Deep eutectic solvents as a basis for chemical oil-displacing compositions // AIP Conf. Proc. 2022. Vol. 2509. Art. 020177.
- 5 Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, No. 21. P. 11060–11082.
- 6 Marcus Y. Deep Eutectic Solvents. Cham: Springer, 2019. P. 111–151.
- 7 Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications // Green Energy Environ. 2020. Vol. 5, No. 1. P. 8–21.
- 8 Морозова О. В., Васильева И. С., Шумакович Г. П., Зайцева Е. А., Ярополов А. И. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии // Успехи биол. химии. 2023. Т. 63. С. 301–348.
- 9 Величкина Л. М., Коробицына Л. Л., Восмериков А. В. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2005. № 10. С. 32–35.
- 10 Hidalgo C. V., Itoh H., Hattori T., Niwa M., Murakami Y. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia // J. Catal. 1984. Vol. 85, No. 2. P. 362–369.
- 11 Shukla D. B., Pandya V. P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. Vol. 44, No. 2. P. 147–154.
- 12 Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 586 p.
- 13 Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: from laboratory curiosities to promising technology // J. Energy Chem. 2013. Vol. 22, No. 1. P. 1–20.
- 14 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 25 с.