

Научная статья

УДК 661.183.6, 665.733, 541.128

DOI: 10.15372/KhUR2025641

EDN: QEVXYC

Исследование в циклах реакция-регенерация физико-химических свойств цеолитного катализатора облагораживания бензина

Л. М. ВЕЛИЧКИНА , Я. Е. БАРБАШИН

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

E-mail: mps@ipc.tsc.ru[✉], dmeps@ipc.tsc.ru

Аннотация

Для процесса облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти разработан катализатор на основе цеолита семейства пентасил путем его постсинтетической щелочной обработки с последующим введением наноразмерного порошка никеля. Проведено три цикла реакция-регенерация, исследованы текстурные, кислотные и каталитические свойства исходного и регенерированных образцов, а также определено количество углеродных продуктов уплотнения и температурный интервал их удаления. Методом ИК-спектроскопии показано, что проведение трехкратной регенерации зауглероженных цеолитных катализаторов не изменяет их кристаллическую структуру. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что многократная регенерация катализатора приводит к незначительному снижению величин общей удельной поверхности и общего удельного объема пор с увеличением удельной поверхности мезопор. Методом температурно-программируемой десорбции аммиака определено, что сила и концентрация кислотных центров регенерированных образцов значимо уменьшается по сравнению с исходным цеолитом только после третьей регенерации. Активность исходного цеолитного катализатора и его регенерированных форм исследована в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции нефти проточным методом в реакторе со стационарным слоем катализатора без применения водородсодержащего газа при атмосферном давлении. Показано, что после каждого цикла реакция-регенерация каталитическая активность незначительно снижается, однако при этом сохраняются достаточно высокие величины октановых чисел образующихся бензинов и повышается выход катализаторов. Методом дифференциально-термического анализа определено, что число регенераций практически не влияет на количество углеродных продуктов уплотнения на цеолитных катализаторах, а также на температуру максимумов разложения и окончания удаления кокса, но незначительно уменьшает температуру начала выгорания углеродных отложений.

Ключевые слова: цеолит, пентасил, щелочная обработка, нанопорошок никеля, бензин, кокс, регенерация

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (НИОКТР № 121031200182-5).

Для цитирования: Величкина Л. М., Барбашин Я. Е. Исследование в циклах реакция-регенерация физико-химических свойств цеолитного катализатора облагораживания бензина // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 2. С. 182–190. DOI: 10.15372/KhUR2025641. EDN: QEVXYC.

Original article

Study of the physicochemical properties of gasoline-upgrading zeolite catalyst in reaction-regeneration cycles

L. M. VELICHKINA , YA. E. BARBASHIN*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia**E-mail: mps@ipc.tsc.ru[✉], dmpps@ipc.tsc.ru*

Abstract

A catalyst for the process of upgrading the straight-run gasoline fraction of oil was developed on the basis of pentasil zeolite by means of postsynthetic alkaline treatment, followed by the introduction of nanosized nickel powder. Three reaction-regeneration cycles were carried out, textural, acidic and catalytic properties of the initial and regenerated samples were studied, the amount of carbon compaction products and temperature range of their removal were determined. It is shown by IR spectroscopy that triplicate regeneration of carbonised zeolite catalysts does not change their crystal structure. It is shown by low-temperature nitrogen adsorption that multiple regenerations of the catalyst lead to an insignificant decrease in total specific surface area and total specific pore volume, with an increase in the specific surface area of mesopores. The temperature-programmed desorption of ammonia has been used to determine that the strength and concentration of acid sites in the regenerated samples decreased significantly, compared to the initial zeolite, only after the third regeneration. The activity of initial zeolite catalyst and its regenerated forms has been studied in processing the straight-run gasoline fraction of oil by the flow method in a reactor with a fixed catalyst bed, without using hydrogen-containing gas, at atmospheric pressure. It has been shown that after each reaction-regeneration cycle, the catalytic activity decreases slightly, but at the same time, the octane numbers of the resulting gasolines remain fairly high, and the yield of the catalysates increases. Using differential thermal analysis, it was determined that the number of regenerations has almost no effect on the amount of carbon compaction products on zeolite catalysts, as well as on the temperatures of decomposition peaks and termination of coke removal, but slightly reduces the temperature at which carbon deposits begin to burn out.

Keywords: zeolite, pentasil, alkaline treatment, nickel nanopowder, gasoline, coke, regeneration

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические системы на основе цеолитов типа пентасил (ZSM-5, MFI) проявляют высокую активность и селективность в реакциях конверсии углеводородов и характеризуются развитой удельной поверхностью и уникальными молекулярно-ситовыми и кислотными свойствами. Одним из перспективных направлений использования таких материалов считается переработка на них прямогонных бензиновых фракций газовых конденсатов и нефтей [1–3]. Свойства цеолитных катализаторов можно из-

менять в результате проведения постсинтетических модификаций синтезированных цеолитов, например, щелочной обработки и введения наноразмерного порошка (НПП) никеля [4]. Обработка цеолита щелочным раствором приводит к вымыванию структурно несвязанного оксида кремния, что способствует освобождению полостей цеолита и повышению доступности его активных центров для молекул углеводородного сырья [5, 6]. Особенность модифицирования пентасилов металлами заключается в том, что размеры и число атомов или молекул образующихся кластеров металла-модификато-

ра ограничиваются молекулярными размерами пор цеолитов, при этом закрепление металла на поверхности цеолита повышает его устойчивость к окислению при эксплуатации катализатора [4, 7].

От активности и селективности используемых катализаторов зависит эффективность процессов, а стабильность катализаторов обеспечивает устойчивость этих показателей в течение длительного времени работы. Согласно [8], на цеолитных катализаторах образование кокса происходит преимущественно на сильнокислотных центрах цеолита, а также в его порах. Следовательно, снижение кислотности катализатора, особенно концентрации сильных кислотных центров, что происходит при обработке цеолита щелочным раствором и модифицировании металлами, может служить одним из методов ингибирования процесса закоксовывания и повышения стабильности катализатора. Как было показано авторами [9, 10], в цеолитах типа пентасил нет специфических центров, на которых протекают реакции коксообразования, и углеродные продукты уплотнения образуются на всех активных центрах, включая атомы алюминия на внешней поверхности кристаллов, где отсутствуют стерические ограничения.

Для снижения скорости коксообразования можно ввести в цеолит НРП металлов, которые имеют размер, превосходящий размер пор цеолита, и располагаются главным образом на внешней поверхности цеолитных кристаллов [4, 11]. Кроме уменьшения скорости отложения углеродных продуктов уплотнения на поверхности металлосодержащих цеолитных катализаторов металлические центры активно участвуют в процессе удаления кокса, значительно повышая эффективность регенерации зауглероженных каталитических систем [12].

Дезактивация катализатора коксом в большинстве случаев – обратимое явление и образовавшиеся углеродистые соединения могут быть удалены без структурных изменений в самом катализаторе [13]. Наиболее часто используемым методом регенерации закоксованных катализаторов в промышленности является сжигание кокса в реакторах с неподвижным слоем с использованием воздуха [14].

Цель настоящей работы – исследование влияния циклов реакция-регенерация на физико-химические свойства цеолитного никельсодержащего катализатора облагораживания прямой бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики приготовления и регенерации цеолитного катализатора

Для получения исходного цеолитного катализатора (К) был использован синтезированный авторами настоящей работы методом гидротермального синтеза цеолит типа пентасил с силикатным модулем 40, обработанный 0.3 М раствором NaOH и модифицированный 0.5 мас. % НРП никеля [4]. Постсинтетическая щелочная обработка цеолита проводилась при интенсивном перемешивании на водяной бане при 90 °С в течение 2 ч. После обработки цеолитный порошок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH 7, сушили в течение 5 ч при 100 °С и прокаливали 4 ч при 550 °С. Обработанный щелочным раствором цеолитный порошок и порошок никеля соединяли методом сухого механического смешения в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученный никельсодержащий цеолит запрессовывали в таблетки, измельчали и отбирали для исследования фракцию 0.5–1.0 мм.

Для определения изменений, происходящих с никельсодержащим цеолитом в процессе эксплуатации и регенерации, зауглероженные катализаторы подвергались прокаливанию при 600 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

Методы исследования

Кристаллическую структуру приготовленного исходного цеолитного катализатора и регенерированных образцов изучали методом ИК-спектроскопии по методике [15]. ИК-спектры цеолитов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра с Раман-модулем Nicolet 5700 (TermoElectron, США) в области 2000–400 см⁻¹. ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН).

Удельную поверхность катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по данным низкотемпературной адсорбции азота (–196 °С), полученным с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора “Сорбтометр М” (ЗАО “КАТАКОН”, Россия). Объем и размер пор образцов рассчитывали по изотермам адсорбции и десорбции по модели Баретта–Джойнера–Халенда (БДХ). Расчет характеристик пористой структуры цеолитов проводили с помощью программного обеспе-

чения прибора. Относительная погрешность метода определения текстурных характеристик цеолитных катализаторов составляет $\pm 3\%$.

Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программируемой 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 аммиака нагревают со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в токе гелия и записывают спектр десорбции аммиака. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционных кривых. Методика проведения термодесорбционных измерений была предложена в [16]. Относительная погрешность метода определения кислотных характеристик цеолитных катализаторов составляет $\pm 3\%$.

Методика определения каталитической активности цеолитных катализаторов

Каталитическую активность исходного и регенерированных цеолитов исследовали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти следующего состава, мас. %: *n*-алканы $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ 32.4; изоалканы $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ 37.4; арены $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 7.3 и циклоалканы $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ 22.9. Октановое число по исследовательскому методу – 65 пунктов. Объем катализатора, загружаемого в реактор, составлял 4 см^3 . Каталитический процесс превращения прямогонной бензиновой фракции нефти проводили при $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} и атмосферном давлении циклами по 40 ч с дальнейшей регенерацией катализатора и возвращением его в процесс. Всего было выполнено три цикла реакция-регенерация общей длительностью 120 ч с получением катализаторов K1, K2 и K3, проработавших 40, 80 и 120 ч соответственно. Отбор газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли после 1 ч работы исходного и регенерированных в каждом цикле катализаторов.

Хроматографический анализ прямогонного бензина и продуктов его переработки

Анализ состава прямогонного бензина и продуктов его превращения осуществляли хроматографическим методом с помощью хромато-

графа “Хроматэк-Кристалл 5000.2” (Хроматэк, Россия). Для анализа состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (Trajan Scientific and Medical (Trajan), Австралия) с размерами $100\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$, газовую фазу исследовали на капиллярной колонке GS-GasPro (Agilent, США) $60\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$ и набивной колонке Carbosieve S-II того же производителя с размерами $4\text{ м} \times 2\text{ мм}$. Углеводородный состав прямогонного и полученных бензинов рассчитывали методом внутренней нормализации. Октановые числа бензинов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

Метод определения характеристик углеродных продуктов уплотнения

Характеристики углеродных продуктов уплотнения, образовавшихся на поверхности исследуемых катализаторов при облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти в течение каждого цикла, определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением дериватографа Q-1500 D системы Paulik–Paulik–Erdey (MOM, Венгрия). Результаты измерений обрабатывали с помощью программного продукта Tanaliz, обеспечивающего контроль и измерение температуры, скорости нагрева, изменения массы образца и тепловых эффектов. Скорость нагрева исследуемого образца $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса 400 мг, измерения проводились на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура исходного и регенерированных цеолитов

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного цеолита (К) и образца, проработавшего 120 ч и подвергнутого трехкратной регенерации (K3). По данным ИК-спектроскопии установлено, что все образцы имеют полосы поглощения (п. п.), характерные для цеолитов со структурой пентасила [15]. Так, п. п. с максимумом в области 450 см^{-1} характеризует деформационные колебания внутри тетраэдров атомов алюминия и кремния, а полоса $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе. Отношение интенсивностей полос поглощения при 550 и 450 см^{-1} позволяет оценить кристалличность исследуемых образцов. Для

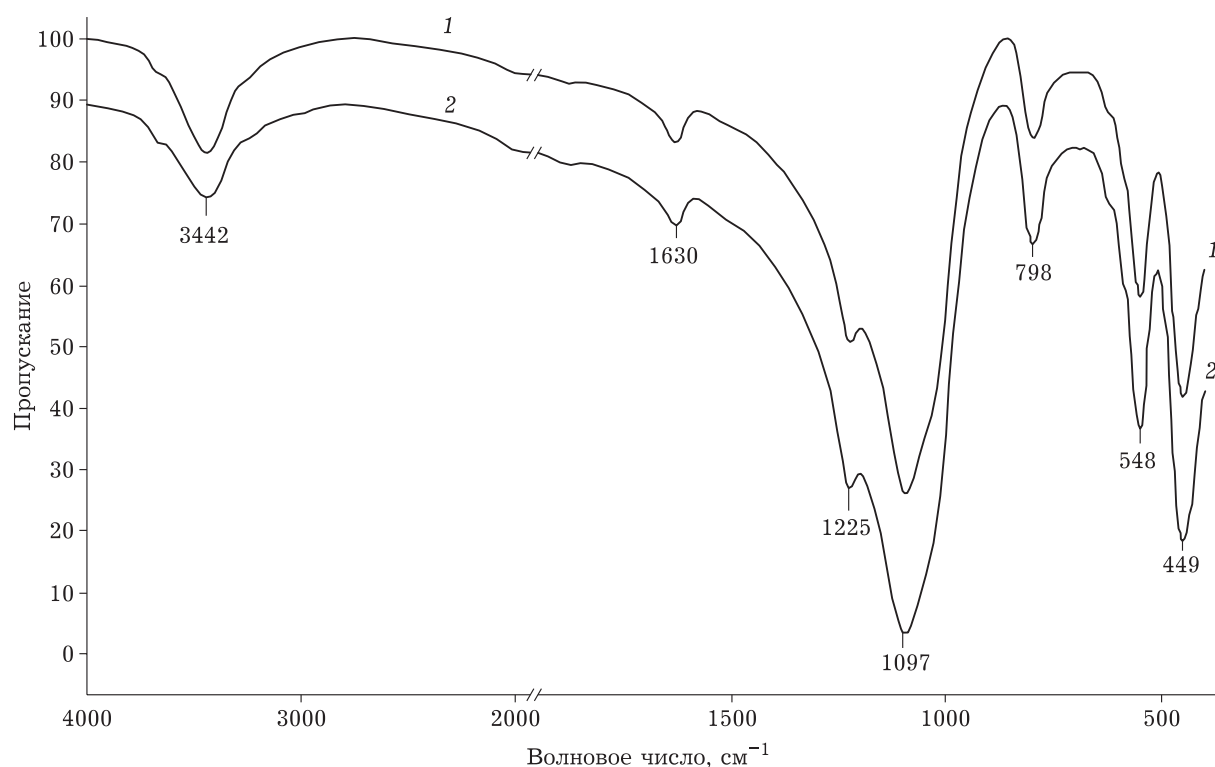


Рис. 1. ИК-спектры катализаторов: 1 – исходного (К); 2 – проработавшего суммарно 120 ч в течение трех циклов реакция-регенерация (К3).

свежеприготовленного катализатора она составляет 95 % и незначительно снижается до 92 % в процессе эксплуатации и последующих регенераций, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры цеолита.

Текстурные характеристики исходного и регенерированных цеолитов

В табл. 1 показаны текстурные характеристики исходного катализатора и регенерированных образцов. Эксплуатация и дальнейшие регенерации катализаторов способствовали небольшому уменьшению общей удельной поверхности и общего удельного объема пор. При этом с каж-

дым последующим циклом реакция-регенерация отмечается повышение мезопористости регенерированных катализаторов, на что указывает возрастание величин удельной поверхности мезопор. Увеличение мезопористости повышает доступность активных центров внутренней поверхности цеолита для реагирующих молекул и обеспечивает возможность отвода образующихся продуктов реакции, снижая вероятность зауглероживания. По мнению авторов работы [17], процесс образования мезопор при термической обработке цеолита может быть связан с перераспределением тетраэдрических группировок алюминия и кремния в структуре кристаллов цеолита.

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор (время работы)	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D, \text{ нм}$
К (исходный)	337	166	171	0.17	0.09	0.08	1.97
К1 (40 ч)	335	172	163	0.16	0.08	0.08	1.98
К2 (80 ч)	334	174	160	0.16	0.08	0.08	1.98
К3 (120 ч)	330	198	132	0.16	0.09	0.07	1.98

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; $S_{\text{мезо}}$, $S_{\text{микро}}$ – удельная поверхность мезо- и микропор соответственно; $V_{\text{общ}}$ – общий удельный объем пор; $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{микро}}$ – удельный объем мезо- и микропор соответственно; D – средний диаметр пор.

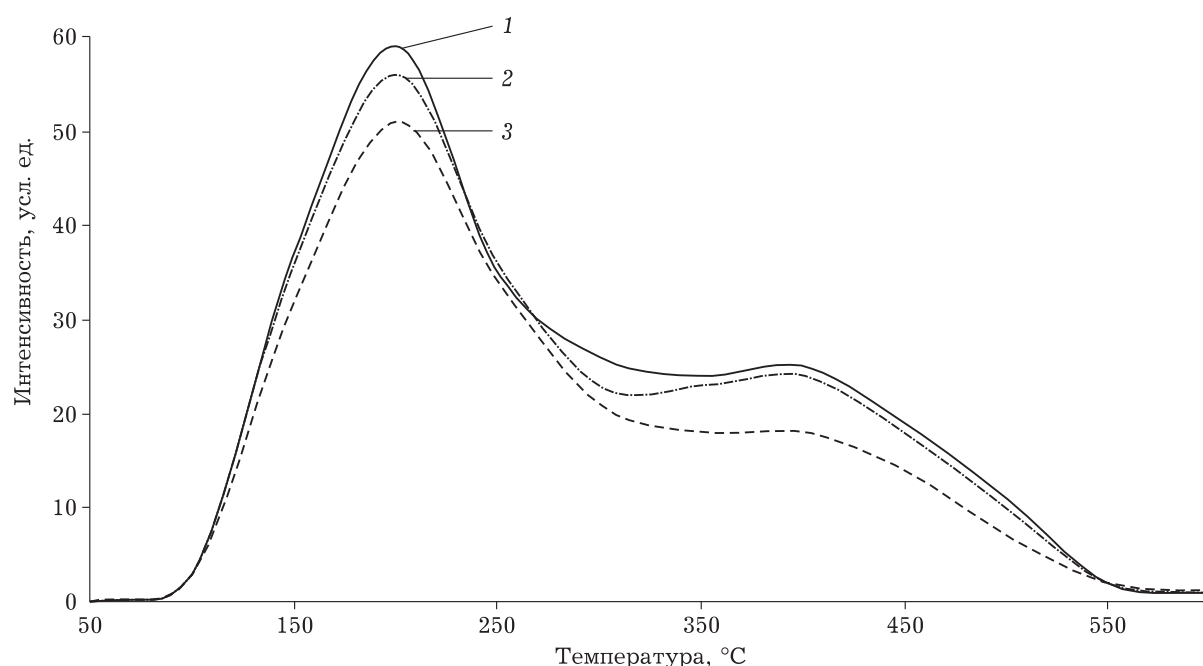


Рис. 2. Кривые ТПД аммиака для катализаторов: 1 – исходного (К); 2, 3 – после 80 ч (К2) и после 120 ч (К3) работы в течение двух и трех циклов реакция-регенерация соответственно.

Кислотные характеристики исходного и регенерированных образцов цеолитов

На рис. 2 и в табл. 2 приведены данные об изменении кислотных свойств цеолитных катализаторов. Для всех образцов характерны два типа кислотных центров: низкотемпературные, с областью десорбции аммиака от 100 до 300 °C, и высокотемпературные, с которых аммиак десорбируется в интервале 300–600 °C. Сила кислотных центров обоих типов, определенная по температурным максимумам термодесорбционных пиков, и концентрация кислотных центров, соответствующая количеству десорбируемого аммиака, у регенерированных катализаторов снижаются по сравнению с исходным образцом. Однако значимые изменения в кислотных свойствах катализатора происходят только после третьего цикла реакция-регенерация, что свидетельствует о сохранении кислотных центров цеолита в процессе переработки прямогонного бензина и последующего удаления углеродных продуктов уплотнения.

Влияние количества регенераций катализатора на состав продуктов процесса облагораживания прямогонного бензина

В табл. 3 представлены характеристики продуктов реакции, образующихся при каталитическом облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти. Основными компонентами газо-

образных продуктов реакции являются *n*-алканы C_1 – C_5 , из которых более половины составляет пропан, достаточно высока доля изоалканов C_4 – C_5 , в небольших количествах присутствуют алкены C_2 – C_4 . Структурно-групповой состав газов, образующихся на исходном образце, сопоставим с составом газообразных продуктов реакции, полученных на регенерированных катализаторах. На катализаторах после регенерации отмечается незначительное увеличение выхода *n*-алканов и алкенов с одновременным уменьшением концентрации изоалканов.

Состав компонентов, присутствующих в катализаторах, полученных на исходном и регенерированных катализаторах, идентичен. Концен-

ТАБЛИЦА 2

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Температура пиков, °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
К	210	405	575	241	816
К1	200	405	568	239	807
К2	200	405	565	237	802
К3	200	390	482	214	696

Примечание. T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на кривых термопрограммируемой десорбции аммиака соответственно; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

ТАБЛИЦА 3

Показатели реакции превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах

Показатель	Катализатор			
	К	К1	К2	К3
Состав газообразных продуктов реакции, мас. %				
н-Алканы C_1-C_5	67.9	68.7	68.8	69.3
Изоалканы C_4-C_5	28.8	28.1	27.9	27.2
Алкены C_2-C_4	3.3	3.2	3.3	3.5
Состав жидких продуктов реакции, мас. %				
н-Алканы C_3-C_{12}	11.1	12.8	13.0	13.8
Изоалканы C_4-C_{10}	34.9	35.0	35.6	36.3
Арены C_6-C_{12}	30.7	29.2	28.7	27.4
Циклоалканы C_5-C_{10}	20.2	20.0	19.7	19.3
Алкены C_4-C_{10}	3.1	3.0	3.0	3.2
Октановое число и выход жидких продуктов реакции				
Октановое число	91	90	90	89
Выход катализата, об. %	78	79	80	83

трация ароматических углеводородов, образующихся на сильных кислотных центрах цеолита, максимальна для исходного катализатора и снижается с каждой последующей регенерацией, что хорошо согласуется с полученными данными по кислотности катализаторов. На регенерированных образцах повышается доля изоалканов, образованию которых способствует

снижение кислотности катализаторов и увеличение их мезопористости.

Бензин, полученный на исходном катализаторе, имеет самое высокое октановое число. На регенерированных цеолитных катализаторах образуются бензины, имеющие более низкие значения октановых чисел, что связано с уменьшением содержания в их составе таких высокооктановых компонентов, как арены. Однако снижение величин октанового числа бензинов незначительно, особенно для катализаторов, полученных после первого и второго цикла реакция-регенерация. Положительным следствием регенераций цеолитных катализаторов является увеличение выхода бензинов с высокими значениями октанового числа, что обусловлено снижением кислотности регенерированных цеолитных образцов и уменьшением их каталитической активности в реакциях крекинга и ароматизации, приводящих к образованию газообразных и ароматических углеводородов.

Характеристики углеродных продуктов уплотнения на цеолитных катализаторах

На рис. 3 представлены данные ДТА цеолитного катализатора, суммарно проработавшего в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти 80 ч. Термограммы для катали-

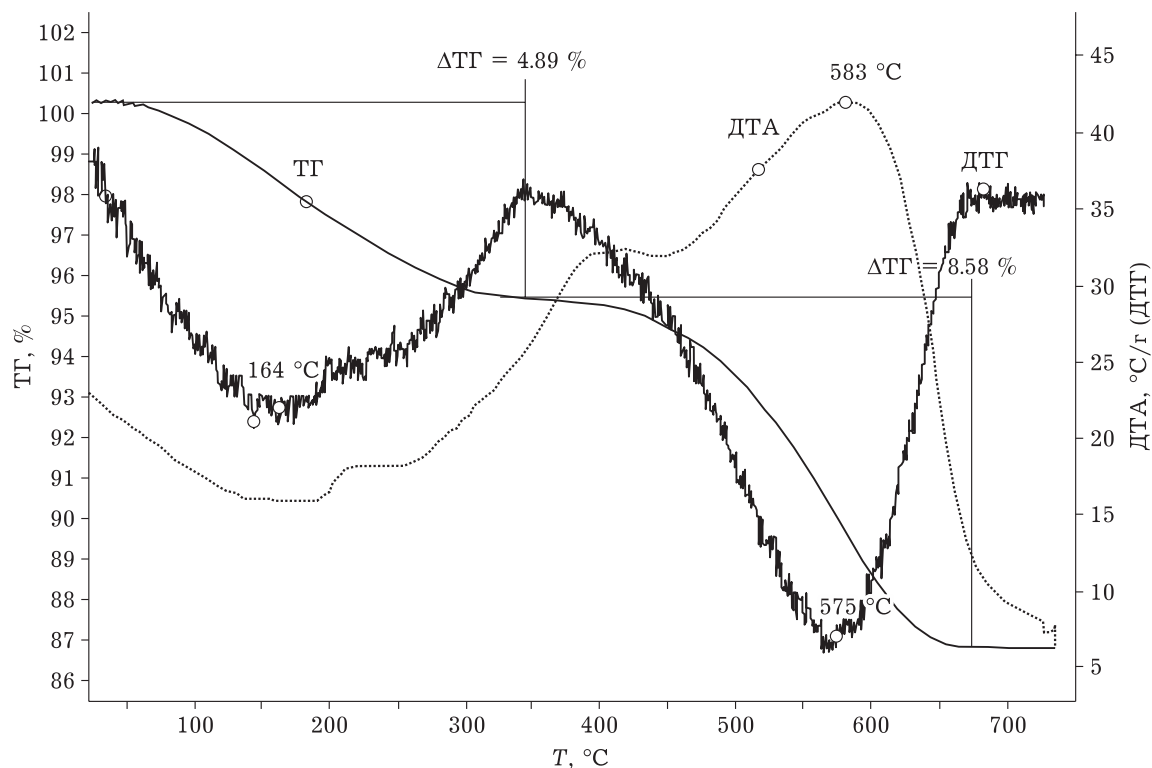


Рис. 3. Термограмма цеолитного катализатора К2.

ТАБЛИЦА 4

Данные термического анализа зауглероженных цеолитных катализаторов

Катализатор	Уменьшение массы, мас. %		Температура удаления кокса, °С		
	Сорбированные вещества	Кокс	Начало	Максимум	Окончание
K1	6.53	8.46	365	574	665
K2	4.89	8.58	345	575	670
K3	4.74	8.33	342	573	663

заторов, которые эксплуатировались в течение 40 и 120 ч, имеют аналогичный вид, поэтому в данной работе не приведены. В табл. 4 показаны количественные характеристики удаляемых с катализаторов продуктов уплотнения. При температурах ниже 340 °С с катализаторов удаляются сорбированные вещества, такие как вода и углеводороды C_{8+} керосиновой и дизельной фракций, а выгорание углеродных продуктов уплотнения (коксовых отложений) происходит в интервале 340–700 °С [18]. На цеолитном катализаторе K1, по сравнению с образцами K2 и K3, содержится больше сорбированных веществ, преимущественно из-за адсорбированной воды. Количество продуктов уплотнения, удаляемых в интервале от 340 до 670 °С, а также температуры максимумов разложения кокса и окончания этого процесса сопоставимы для всех катализаторов. Единственным отличием является температура начала удаления коксовых отложений, которая выше для K1, что, возможно, связано с большей кислотностью этого образца по сравнению с катализаторами K2 и K3. Таким образом, на характеристики углеродных продуктов уплотнения количество циклов реакция-регенерация практически не повлияло, что подтверждает стабильную работу катализатора в течение 120 ч.

Длительность стабильной работы полученного никельсодержащего цеолитного образца сопоставима с длительностью межрегенерационного “пробега” цеолитных катализаторов в различных процессах [9]. Среди отечественных технологий получения высокооктановых бензинов с применением цеолитных катализаторов типа пентасил наиболее известна технология БИМТ (бинарные моторные топлива) – процесс одностадийной переработки средних нефтяных дистиллятных фракций и газовых конденсатов [19]. В технологии БИМТ время стабильной работы цеолитного катализатора в зависимости от рабочих параметров процесса и состава получаемых продуктов составляет 150–280 ч, но при этом процесс проводится в режиме подъема температуры реакции от 350 до 450 °С и давлении до 20 атм.

Таким образом, преимуществом предлагаемого цеолитного катализатора и способа переработки прямогонной бензиновой фракции нефти в высокооктановый бензин является отсутствие повышенного давления и изотермический режим процесса при 360 °С. Учитывая небольшие изменения текстурных и кислотных свойств регенерированных образцов, а также незначительное снижение их каталитической активности в течение исследованного периода эксплуатации, можно предположить возможность увеличения длительности их работы между стадиями регенерации и общего срока службы катализатора при повышении температуры и давления процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в трех циклах реакция-регенерация процесса облагораживания прямогонной фракции нефти исследования текстурных, кислотных и каталитических свойств никельсодержащего цеолитного катализатора, а также анализ углеродных продуктов уплотнения, образующихся на катализаторе в каждом цикле, показали, что физико-химические свойства исходного и регенерированных образцов отличаются незначительно. Полученные данные свидетельствуют о сохранении структуры цеолитного катализатора в процессе эксплуатации до и после регенераций, что позволяет сделать вывод о перспективности его использования для процесса получения высокооктановых бензинов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Мамедов С. Э., Ширинова С. М., Ахмедова Н. Ф., Мамедов Э. С., Ахмедов Э. И., Алиев Т. А. Влияние модифицирования на каталитические свойства и стабильность работы катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконденсата // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30, № 2. С. 186–191.

2. Sharifi K., Halladj R., Royaee S. J. An overview on the effects of metal promoters and acidity of ZSM-5 in performance of the aromatization of liquid hydrocarbons // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2020. Vol. 59, No. 1. P. 188–206.
3. Kirgina M., Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Temirbolat A. Transformations of stable gas condensate hydrocarbons into high-octane gasoline components over ZSM-5 zeolite catalyst // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. Vol. 84, No. 5. Art. 103605.
4. Величина Л. М., Герасимов Е. Ю., Восмерилов А. В. Исследование совместного влияния постсинтетической щелочной обработки и модифицирования никелем цеолита типа MFI на динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонного бензина // *Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67, № 8. С. 103–112.
5. Oliveira D. S., Lima R. B., Pergher S. B. C., Caldeira V. P. S. Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: advantages and applications // *Catalysts.* 2023. Vol. 13, No. 2. Art. 316.
6. Groen J. C., Moulijn J. A., Pérez-Ramírez J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, No. 22. P. 2121–2131.
7. Maia A. J., Louis B., Lam Y. L., Pereira M. M. Ni-ZSM-5 catalysts: detailed characterization of metal sites for proper catalyst design // *J. Catal.* 2010. Vol. 269, No. 1. P. 103–109.
8. McLellan G. D., Howe R. F., Parker L. M., Bibby D. M. Effects of coke formation on the acidity of ZSM-5 // *J. Catal.* 1986. Vol. 99, No. 2. P. 486–491.
9. Ечевский Г. В., Коденев Е. Г., Носырева Г. Н. Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа MFI и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе // *Катализ в пром-сти.* 2013. № 4. С. 6–10.
10. Echevsky G. V., Echevskaya O. G. Coking mechanism and the distribution of agglomeration products in high-silica MFI-type zeolites // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2023. Т. 31, № 1. С. 20–31.
11. Радомский В. С., Астапова Е. С., Радомский С. М. Структура и термические свойства цеолитов, модифицированных нанопорошками Fe и Cu // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51, № 10. С. 1081–1089.
12. Мамонов Н. А., Фадеева Е. В., Григорьев Д. А., Михайлов М. Н., Кустов Л. М., Алхимов С. А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // *Успехи химии.* 2013. Т. 82, № 6. С. 567–585.
13. Островский Н. М. Закоксование катализаторов: механизмы, модели, влияние // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63, № 1. С. 61–76.
14. Argyle M. D., Bartholomew C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // *Catalysts.* 2015. Vol. 5, No. 1. P. 145–269.
15. 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.
16. 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.
17. Белая Л. А., Доронин В. П., Сорокина Т. П., Гуляева Т. И. Термостабильность цеолитов Y и ZSM-5 в матрицах различного состава // *Журн. приклад. химии.* 2009. Т. 82, № 2. С. 243–249.
18. Богдан В. И., Коклин А. Е., Казанский В. Б. Изомеризация n-пентана на H-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 6. С. 841–845.
19. Ечевский Г. В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций // *Российский хим. журн.* 2003. Т. 47, № 6. С. 30–35.

Поступила в редакцию 01.11.2024

Принята к публикации 20.11.2024