

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 542.8:544.14:544-16:544.47:544.344

СИНТЕЗ Zn-АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ  
АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА

© 2022 г. Л. Н. Восмери́кова<sup>a,\*</sup>, А. А. Восмери́ков<sup>a</sup>, В. И. Зайковский<sup>b,c</sup>, А. В. Восмери́ков<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, 634055, Томск, Россия

<sup>b</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Федеральный исследовательский центр, Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>c</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Новосибирск, Россия

\*e-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.

После доработки 15.09.2021 г.

Принята к публикации 21.09.2021 г.

Методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей синтезированы Zn-алюмосиликаты структурного типа цеолита ZSM-5. На основании данных структурно-морфологических исследований образцов установлено, что введение цинка в цеолитную структуру приводит к образованию различных по морфологии и элементному составу частиц. По данным EDX-анализа обнаружено, что распределение элементов по объему цеолитного катализатора практически однородно, что обусловлено морфологией образующихся кристаллов. Установлено, что Zn-алюмосиликаты обладают высокой каталитической активностью в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Наибольшую селективность образования ароматических соединений проявляет образец 0.81% Zn-AC, что связано с особенностями распределения и состояния Zn в цеолите и его кислотными свойствами.

**Ключевые слова:** цинкалюмосиликат, кристаллы, кластеры, агрегаты, морфология, активные центры, ароматизация, пропан

DOI: 10.31857/S0044453722030268

В настоящее время в России и других странах мира существует проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ), который является ценным сырьем для синтеза целого ряда химических продуктов и использования в энергетических целях. Основным методом переработки ПНГ является его разделение на фракции на крупных газоперерабатывающих заводах (ГПЗ). К сожалению, на сегодняшний день в России недостаточно развита инфраструктура для транспортировки ПНГ из мест добычи до ГПЗ. Альтернативным методом утилизации ПНГ является неокислительная конверсия легких углеводородов в присутствии каталитических систем на основе высококремнеземных цеолитов, в результате которой происходит образование ароматических соединений, широко используемых в химической и нефтехимической промышленности. Важными свойствами цеолитных катализаторов, от которых зависит эффективность каталитических процессов, являются активность и селективность по целевому продукту. Для решения проблемы селективности про-

цессов, протекающих на цеолитах, необходимо знать, какие именно активные центры принимают участие в той или иной химической реакции, и на основании этого регулировать кислотно-основную функцию катализаторов. Основопологающим фактором каталитической активности высококремнеземных цеолитов является оптимальное соотношение числа льюисовских и бренстедовских кислотных центров, их сила и взаимное расположение в структуре цеолита типа ZSM-5, а также электронное состояние промоторов.

Для модифицирования цеолитов применяются разнообразные промоторы, но наиболее эффективными среди них являются соединения цинка, галлия и платины [1–4]. Цинксодержащие цеолиты привлекают большой интерес исследователей вследствие их сравнительной дешевизны, недефицитности, высокой активности и селективности в каталитическом превращении легких алканов в ароматические углеводороды [5–8]. Как правило, Zn-содержащие катализаторы готовятся ионным обменом или пропиткой водородной

формы цеолита ZSM-5 водными растворами солей цинка, а также методом твердофазного смешения. Цеолиты, модифицированные по традиционной, так называемой, пропиточной технологии, позволяют улучшить характеристики катализаторов, однако в целом, кардинально не улучшают эксплуатационные и экономические показатели, так как имеют ряд характерных недостатков. В связи с этим, для разработки катализатора, способного продолжительное время работать в относительно жестких условиях реакции и направлять процесс преимущественно в сторону образования целевого продукта, необходим иной подход к его приготовлению. Исследования в этой области сосредоточены на создании новых каталитических систем – элементоалюмосиликатов цеолитной структуры ZSM-5 со встроенными в кристаллическую решетку различными элементами, такими, как например Fe, In, Ga и др. [9–11]. Получение бифункциональных катализаторов на основе элементоалюмосиликатов и установление влияния вводимых в решетку цеолита элементов на механизм превращения легких углеводородов представляет большой научный интерес. Целью данной работы явилось получение Zn-содержащих цеолитов, в которые цинк вводился на стадии гидротермального синтеза, и исследование их физико-химических и каталитических свойств в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступал цинкалосиликат (Zn-AC) структурного типа цеолита ZSM-5 (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = 40$ , содержание ZnO в реакционной смеси варьировали от 0.82 до 2.16 мас. %, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – от 3.04 до 1.36 мас. %), полученный методом гидротермальной кристаллизации путем частичной замены алюминия на цинк. Источником кремния служило жидкое стекло состава: 7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 19%  $\text{SiO}_2$ , 74%  $\text{H}_2\text{O}$ , источниками оксидов алюминия и цинка – растворы их азотнокислых солей, а структурообразующим компонентом был выбран гексаметилендиамин (ГМДА).

Цинксодержащий цеолит готовили путем добавления к жидкому стеклу при интенсивном перемешивании последовательно водного раствора ГМДА, водного раствора азотнокислого алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и водного раствора азотнокислого цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Кислотность реакционной смеси доводили до  $\text{pH} = 10.8$  добавлением 1 N раствора азотной кислоты.

Во всех синтезах в качестве “затравки” добавляли 1–1.5% цеолита от массы используемого в синтезе  $\text{SiO}_2$ . Кристаллизацию осуществляли в стальных автоклавах емкостью 0.25–0.35  $\text{дм}^3$  с те-

флоновыми вкладышами в стационарном режиме при температуре 170–175°C в течение 5 суток.

После завершения кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до  $\text{pH}$  промывных вод  $\leq 9$ , сушили в атмосфере воздуха при 110°C в течение 12 ч и прокаливали для удаления темплата при 550°C в течение 8 ч.

Для перевода в активную H-форму полученные образцы обрабатывали 25%-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на водяной бане при 90°C в течение 2 ч при расходе 10 г раствора на 1 г цеолита. После удаления катионов натрия цеолиты в  $\text{NH}_4$ -форме сушили при 110°C в течение 12 ч и прокаливали в атмосфере воздуха при 540°C в течение 6 ч для получения H-формы цеолита.

Контроль за качеством полученных образцов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры исследуемых цеолитов снимали на ИК-Фурье-спектрометре “Nicolet 5700” в области 2000–400  $\text{см}^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker), используя монокромное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение и LynxEye-детектор. Сканирование проводили в диапазоне углов  $2\theta = 5$ –50 град, шаг 0.02 град, накопление в точке – 3 с.

Изучение кислотных свойств синтезированных катализаторов осуществляли на термодесорбционной установке с программированным нагревом образца и регистрацией сигнала с детектора. Хроматографический вариант программированной термодесорбции заключается в том, что образец катализатора с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) подвергают нагреванию с определенной скоростью в токе газа-носителя (гелий). При десорбции вещество в газовой фазе проходит через ячейку катарометра, полученный при этом сигнал фиксируется и обрабатывается с использованием программного продукта на персональном компьютере. Силу кислотных центров катализаторов оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мкмольях на 1 г катализатора.

Исследование удельной поверхности проводили на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе “3Flex” (Micromeritics, USA) по данным адсорбции азота при температуре минус 196°C. Для определения величины удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) использовался многоточечный (10–12 точек) метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в интервале относительного давления азота  $P/P_0$  от 0.05 до 0.30. Перед измерением удельной поверхности была проведена дегазация образцов (200°C, вакуум) в течение 2 ч. Исследова-

**Таблица 1.** Характеристика кристаллических цинкалюмосиликатов

Катализатор	C, мас. %		Мольное отношение		$\alpha$ , %
	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /ZnO	
0.82% Zn-AC	0.82	3.04	53	160	100
1.89% Zn-AC	1.89	1.70	96	69	92
2.16% Zn-AC	2.16	1.36	120	60	86

Обозначения: C – концентрация,  $\alpha$  – степень кристалличности.

ния были выполнены в Центре коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований на базе лаборатории каталитических исследований, входящего в состав Испытательного центра “Томский региональный центр коллективного пользования” Национального исследовательского Томского государственного университета.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с разрешением по решетке 0.14 и 0.1 нм соответственно. Образцы препарировали в виде суспензий в этаноле на поддерживающие Cu-сетки с последующим высушиванием на воздухе. Методика проведения экспериментов изложена в работах [12–15].

Энерго-дисперсионные рентгеновские (EDX) спектры и элементные карты получали в сканирующей моде на приборе JEM-2200FS в режиме темного поля (HAADF-STEM) с использованием спектрометра JED-2300T.

Активность полученных катализаторов определяли на установке проточного типа в процессе превращения пропана (степень чистоты 99.95 об. %) в ароматические углеводороды (Ару). Исследования проводили при атмосферном давлении, температуре реакции 450–600°C и объемной скорости подачи исходного сырья 250 ч<sup>-1</sup>. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 5.0 см<sup>3</sup>, а размер его гранул – 0.5–1.0 мм; их получали прессованием порошка цеолита в таблетки с последующим измельчением и отбором указанной фракции с помощью сит. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0.32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные о составе и степени кристалличности образцов Zn-AC приведены в табл. 1. По данным ИК-спектроскопии все образцы характеризуются высокой степенью кристалличности ( $\alpha$ ), рассчитанной по описанной в работе [16] методике. Увеличение содержания цинка в Zn-AC приводит к небольшому снижению степени кристалличности цеолитного катализатора, которая для всех образцов сохраняется высокой. Это может быть обусловлено замедлением процесса кристаллизации алюмосиликатов в присутствии катионов цинка.

Дифрактограммы синтезированных цинкалюмосиликатов представлены на рис. 1. Для всех образцов дифракционные пики указывают на хорошо окристаллизованную структуру ZSM-5. Дифракционные пики кристаллического ZnO при  $2\theta = 31.8$  и  $36.3$  град отсутствуют на всех кривых, что свидетельствует о высокой дисперсности частиц цинка в образцах. Положение основного дифракционного пика структуры ZSM-5 при  $2\theta$  около  $23.1$  град, соответствующее расстоянию  $d_{501}$  [17], с ростом концентрации цинка в катализаторе немного смещается в область более низких значений, что может быть обусловлено включением цинка [18].

По данным ТЕМ частицы образца 0.82% Zn-AC имеют глобулярную форму с шероховатостями поверхности и размерами около 5 мкм (рис. 2а). Эта морфология типична для частиц данного образца. Для образца с большим содержанием оксида цинка (1.89% Zn-AC) обнаружено присутствие частиц двух видов: 1 – кристаллы цеолита с размерами 1–3 мкм (преобладающая фракция) (рис. 2б); 2 – поликристаллические частицы в форме вытянутых эллипсоидов с размерами  $100 \times 500$  нм с расщеплением по краям на тонкие фрагменты с толщиной около 20 нм (рис. 2в, г). С помощью электронной микродифракции был определен параметр решетки  $d_{001} = 1$  нм, который характерен для цеолита типа ZSM-5 [15]. Этот же цеолитный параметр определяется и для поликристаллических частиц второго вида, хотя различие по морфологии дает основание предположить, что они относятся к иной полиморфной модификации цеолита.

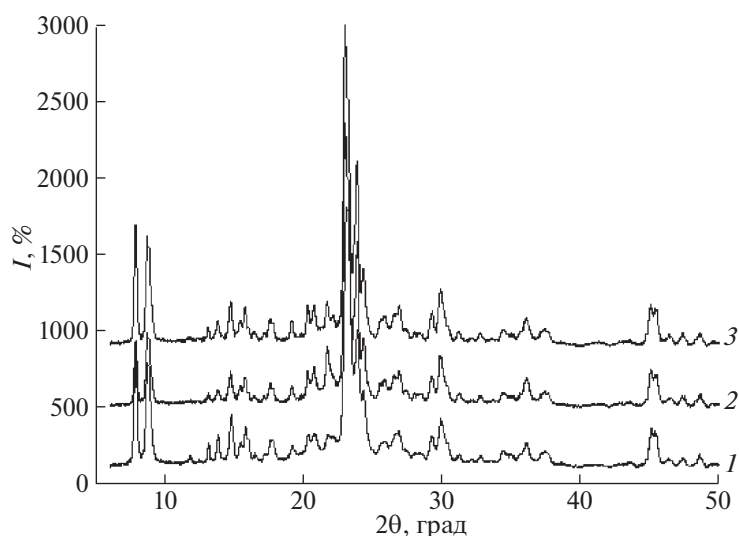


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных цинкаломосиликатов: 1 – 0.82% Zn-AC; 2 – 1.89% Zn-AC; 3 – 2.16% Zn-AC.

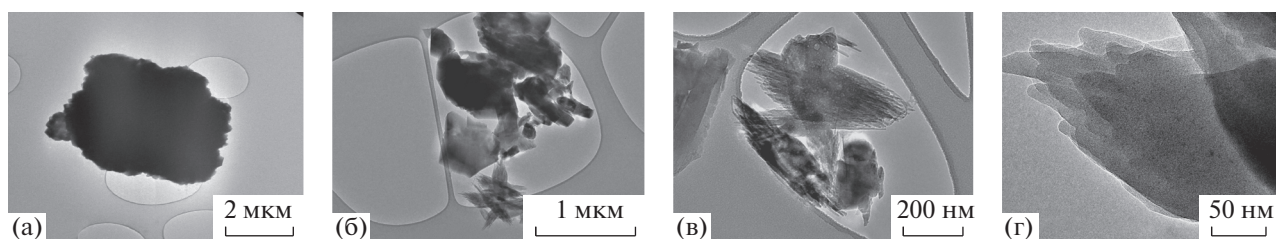


Рис. 2. Снимки TEM: а – морфология цеолитового агрегата образца 0.82% Zn-AC; б – кристалл цеолита и агрегаты мелких частиц образца 1.89% Zn-AC; в – агрегированные частицы в форме эллипсоидов образца 1.89% Zn-AC; г – расщепленный край эллипсоидной частицы образца 1.89% Zn-AC.

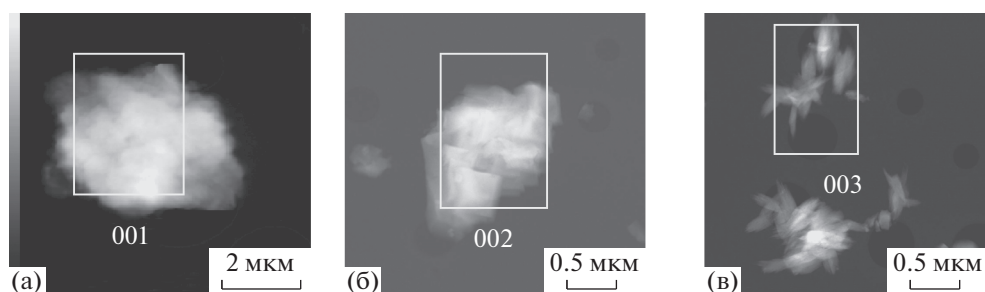


Рис. 3. HAADF-STEM-изображения с указанием участков для локального элементного анализа: а – образца 0.82% Zn-AC; б и в – образца 1.89% Zn-AC.

Снимки HAADF-STEM частиц разной морфологии с указанием участков для локального элементного анализа образцов с разной концентрацией оксида цинка показаны на рис. 3 а–в, а элементный состав для частиц разных видов приведен в табл. 2. Из этих данных следует, что в образце 0.82% Zn-AC видны лишь “следы” присутствия цинка, а для катализатора 1.89% Zn-AC в

крупных кристаллах цеолита концентрация цинка больше, чем в мелких частицах цеолита эллипсоидной формы.

Несмотря на обнаруженные морфологические различия в составе цинкаломосиликатов, внутри частиц каждой из форм распределение элементов однородно. Приведенные на рис. 4 и 5 элементные карты показывают отсутствие отдельных фаз,

что свидетельствует о гомогенном характере модифицирования цеолита цинком и об изоморфном замещении ионов  $\text{Si}^{4+}$  на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в кристаллической решетке цеолита.

Учитывая бифункциональную природу действия исследуемых катализаторов, обусловленную участием как металлсодержащих активных центров, так и кислотных центров самого цеолита, представляло интерес изучить кислотные свойства синтезированных образцов, результаты исследования которых представлены в табл. 3. Все исследуемые образцы имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционных кривых. Образец 0.82% Zn-AC обладает наибольшей концентрацией кислотных центров обоих типов, имеющих большую силу по сравнению с другими образцами. При повышении содержания оксида цинка в цинкалюмосиликате до 1.89% происходит незначительное снижение концентрации слабых и более существенное уменьшение сильных кислотных центров. При дальнейшем повышении концентрации Zn в цинкалюмосиликате происходит значительное снижение количества кислотных центров обоих типов, что связано с ростом содержания ZnO на поверхности цеолита и увеличением степени его диффузии в каналы цеолита, где происходит взаимодействие с брэнстедовскими кислотными центрами [19, 20]. Кроме того, с ростом концентрации Zn в цинкалюмосиликате наблюдается уменьшение силы кислотных центров обоих типов, о чем свидетельствует смещение низко- и высокотемпературных максимумов пиков в область более низких температур (табл. 3).

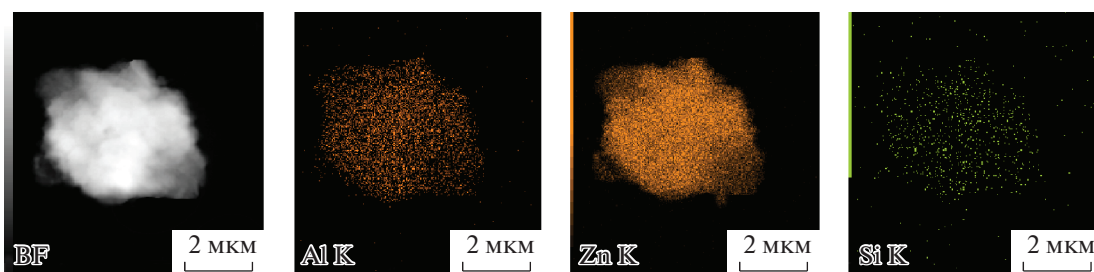
Результаты исследований текстурных характеристик Zn-содержащих цеолитных катализаторов представлены в табл. 3. Наибольшую удельную поверхность и наибольший объем пор имеет образец 0.82% Zn-AC, при этом он характеризуется наименьшим средним диаметром пор. С ростом содержания цинка в цинкалюмосиликате наблюдается снижение величины удельной поверхности и суммарного объема пор. Так, например, для катализатора 2.16% Zn-AC величина удельной по-

**Таблица 2.** Элементный состав выбранных участков цинкалюмосиликатов

Участок	Атомное отношение, %		
	Al K	Si K	Zn K
0.82% Zn-AC			
001	3.70	96.18	0.13
1.89% Zn-AC			
002	2.37	94.40	3.24
003	0.79	98.21	1.00

верхности составляет  $329 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как для образца 0.82% Zn-AC она была  $393 \text{ м}^2/\text{г}$ . Полученные результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, свидетельствующие о присутствии следовых количеств цинка в образце 0.82% Zn-AC и о существенно большем его содержании в катализаторе 1.89% Zn-AC.

На рис. 6 показано влияние температуры на основные показатели процесса ароматизации пропана на образце 0.82% Zn-AC. Уже при температуре реакции  $450^\circ\text{C}$  наблюдается значительное превращение пропана на этом катализаторе, а при  $500^\circ\text{C}$  и выше происходит существенное образование целевого продукта — ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы  $\text{C}_{9+}$ , нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами — метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины  $\text{C}_2\text{—C}_4$ , а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов, которые при температуре реакции  $600^\circ\text{C}$  достигают соответственно 100 и 40.2%. Аналогичные зависимости показателей ароматизации пропана от температуры



**Рис. 4.** Снимки элементной карты распределения алюминия, кремния и цинка в образце 0.82% Zn-AC.

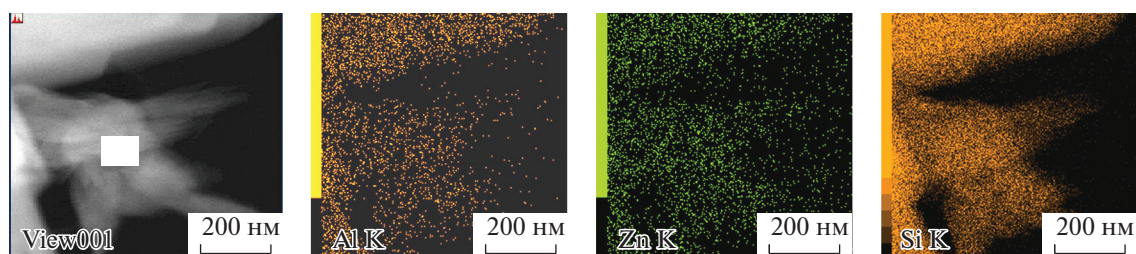


Рис. 5. Снимки элементной карты распределения алюминия, цинка и кремния в образце 1.89% Zn-AC.

процесса наблюдаются на других Zn-содержащих цеолитах.

В табл. 4 представлены данные по влиянию концентрации оксида цинка в цинкалюмосиликате на конверсию пропана, выход ароматических углеводородов и селективность образования продуктов реакции. Увеличение концентрации оксида цинка в катализаторе приводит к снижению его ароматизирующей активности и повышению крекирующей. Так, на образце 2.16% Zn-AC выход ароматических углеводородов при температуре реакции 600°C уменьшает-

ся на 4.7% по сравнению с их выходом на образце 0.82% Zn-AC.

На рис. 7 приведена зависимость селективности образования ароматических углеводородов на цинкалюмосиликатах от температуры процесса превращения пропана. Видно, что для всех исследуемых катализаторов характерно увеличение селективности образования ароматических углеводородов с ростом температуры процесса. Наиболее высокой ароматизирующей активностью во всем исследуемом температурном интервале характеризуется катализатор 0.82% Zn-AC по сравнению с другими катализаторами. На данном об-

Таблица 3. Кислотные и текстурные характеристики цинкалюмосиликатов

Катализатор	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г			$S_{\text{уд}}, \text{M}^2/\text{г}$	$V, \text{cm}^3/\text{г}$	$d, \text{nm}$
	$T_{\text{I}}$	$T_{\text{II}}$	$C_{\text{I}}$	$C_{\text{II}}$	$C_{\Sigma}$			
0.82% Zn-AC	220	450	529	294	823	393	0.19	1.8
1.89% Zn-AC	210	430	489	229	718	358	0.18	1.9
2.16% Zn-AC	170	420	392	186	578	329	0.17	2.0

Примечание.  $T_{\text{I}}, T_{\text{II}}$  – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых;  $C_{\text{I}}, C_{\text{II}}$  и  $C_{\Sigma}$  – концентрация слабых и сильных кислотных центров и их сумма, соответственно;  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность,  $V$  – суммарный объем пор,  $d$  – средний диаметр пор.

Таблица 4. Основные показатели ароматизации пропана на цинкалюмосиликатах

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$Y_{\text{Ару}}, \%$	$S_{\text{Ару}}, \%$	$S_{\text{кр}}, \%$	$S_{\text{дег}}, \%$	$S_{\text{H}_2}, \%$
0.82% Zn-AC	450	40	2.3	5.7	66.7	9.7	1.9
	500	77	22.3	28.8	59.2	7.8	2.0
	550	97	36.5	37.5	54.9	5.2	2.3
	600	100	40.2	40.2	53.4	3.0	3.3
1.89% Zn-AC	450	19	1.8	9.5	57.0	12.0	6.8
	500	39	6.5	16.7	62.3	10.0	7.1
	550	84	26.4	31.4	58.7	4.7	4.4
	600	99	38.8	39.1	54.8	1.9	4.2
2.16% Zn-AC	450	13	1.2	9.6	57.3	10.9	8.1
	500	36	4.7	13.0	67.7	8.7	7.1
	550	83	19.1	23.1	67.2	4.4	5.0
	600	99	35.5	35.7	58.3	1.8	4.3

Примечание.  $X$  – конверсия пропана;  $Y_{\text{Ару}}$  – выход ароматических углеводородов;  $S_{\text{Ару}}, S_{\text{кр}}$  и  $S_{\text{дег}}$  – селективность образования продуктов ароматизации, крекинга и дегидрирования;  $S_{\text{H}_2}$  – селективность образования водорода.

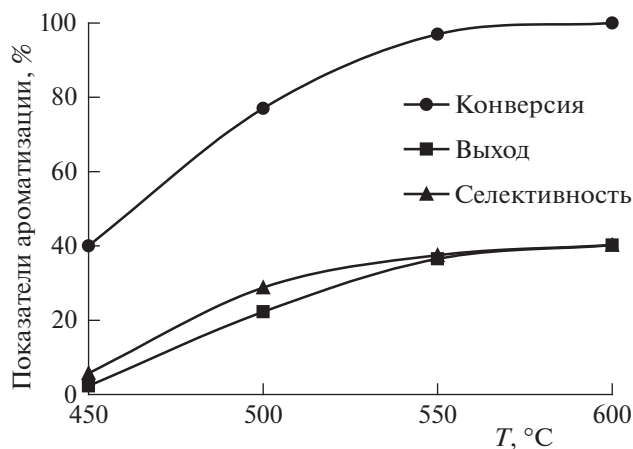


Рис. 6. Зависимости конверсии пропана, выхода и селективности образования ароматических углеводородов на катализаторе 0.82% Zn-AC от температуры процесса.

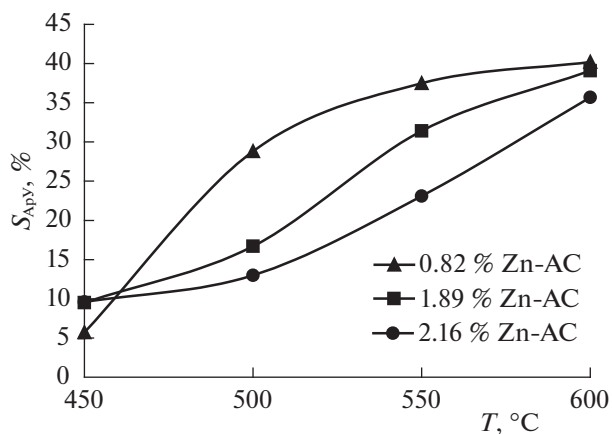


Рис. 7. Зависимости селективности образования ароматических углеводородов на цинкалюмосиликатах от температуры процесса превращения пропана.

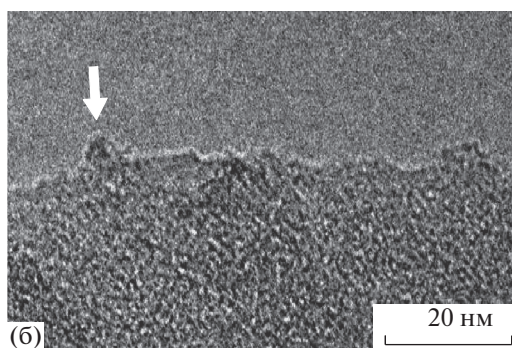
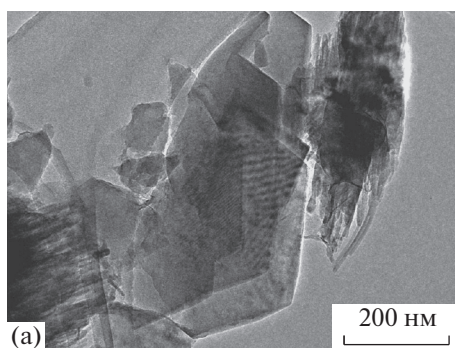


Рис. 8. Образец 1.89% Zn-AC после катализа: а – морфология кристаллов цеолита; б – “шапочки”, экранирующие активные центры на поверхности кристаллов цеолита (одна из них отмечена стрелкой).

разце с ростом температуры процесса от 450 до 500°C наблюдается резкое повышение ароматизирующей активности катализатора. При дальнейшем повышении температуры происходит плавное увеличение селективности образования ароматических углеводородов. Для образцов с более высоким содержанием оксида цинка характерно практически линейное увеличение селективности образования ароматических углеводородов с ростом температуры процесса.

После обработки пропаном морфология и структура частиц Zn-AC не претерпевают изменений (рис. 8а). Можно лишь отметить образование небольшого количества шероховатостей на поверхности кристаллов цеолита (1-го вида) в виде “шапочек” на контрастных центрах (рис. 8б). Можно предположить, что проведение реакции разложения пропана приводит к блокировке углеродом активных центров, расположенных в каналах и на внешней поверхности цеолита. Образование углеродных отложений будет способствовать постепенной дезактивации катализатора

и необходимости проведения его окислительной регенерации.

Таким образом, на основании структурно-морфологического исследования Zn-алюмосиликатов установлено, что введение в состав цеолита цинка на стадии его гидротермального синтеза приводит к появлению частиц Zn-AC с различиями по морфологии и элементному составу. При этом данные рентгеновского микроанализа свидетельствуют о практически однородном распределении  $Zn^{2+}$  в объемной структуре каждой из морфологических форм цеолита. Благодаря такому состоянию цинка в катализаторе, а также кислотным свойствам цеолита, обеспечивается высокая активность и селективность цинкалюмосиликатов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Наиболее эффективным катализатором данного процесса является цеолит 0.82% Zn-AC, селективность образования ароматических углеводородов на нем при 600°C достигает 40.2% при 100% конверсии пропана.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xiao H., Zhang J., Wang X. et al.* // *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. P. 4081.
2. *Su X., Zan W., Bai X. et al.* // *Ibid*. 2017. V. 7. P. 1943.
3. *Wan H., Pallavi C.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2016. V. 121. P. 369.
4. *Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V.* // *AIP Conference Proceedings*. 2051, 020326 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5083569>
5. *Erofeev V.I., Khasanov V.V., Dzhililova S.N. et al.* // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 421.
6. *Gabrienko A.A., Arzumano S.S., Freude D., Stepanov A.G.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 1268.
7. *Frash M.V., van Santen R.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2(5). P.1085. . <https://doi.org/10.1039/A909426A>
8. *Almutairi S.M.T., Mezari B., Magusin P.C.M.M. et al.* // *ACS Catalysis*. 2012. V. 2. P. 71. . <https://doi.org/10.1021/cs200441e>
9. *Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Улзий Б. и др.* // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 2. С. 138.
10. *Vosmerikova L.N., Volynkina A.N., Vosmerikov A.V.* // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2015. V. 27. 012045. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/27/1/012045>.
11. *Коробицына Л.Л., Капокова Л.Г., Величкина Л.М., и др.* // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2010. № 2. С. 17.
12. *Синдо Д., Ойкава Т.* Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. М.: Техносфера, 2006. 256 с.
13. *Фульц Б., Хови Дж.* Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. Шпрингер, 2007. 748 с.
14. *Reimer L., Kohl H.* *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer. 2008. 651 с.
15. The International Centre for Diffraction Data, Database PCPDFWIN. 1997. JCPDS-ICDD.
16. *Shukla D.B., Pandya V.P.* // *J. Cech. Biotechnol.* 1989. V. 44. P. 147.
17. *van Koningsveld H., Jansen J.C., van Bekkum H.* // *Zeolites* 1990. 10. P.235.
18. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. et al.* X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie Minnesota 1992.
19. *Busca G.* // *Microporous Mesoporous Mat.* 2017. V. 254. P. 3.
20. *Kolyagin Yu.G., Ordonsky V.V., Khimyak Y.Z. et al.* // *J. Catalysis*. 2006. V. 238. P. 122.