

УДК 665.642.3

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ¹

© 2020 г. К. И. Дементьев^{1,*}, Т. А. Паланкоев¹, П. С. Кузнецов¹,
Д. С. Абрамова^{1,2}, Д. А. Ромазанова^{1,2}, Д. Ю. Махин^{1,2}, А. Л. Максимов^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*E-mail: kdementev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.08.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

Проведено исследование каталитической активности диспергированных в реакционной среде цеолитов типа FAU, MFI и BEA с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции жидкофазного крекинга *n*-алканов при температуре 300–350°C и давлении водорода 7 атм. Наивысшую активность проявил катализатор на основе цеолита типа BEA с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 75. Показано, что основным фактором, определяющим активность цеолитов в этих условиях, является удельная площадь поверхности частиц катализатора размером менее 200 нм.

Ключевые слова: каталитический крекинг, парафины, сларри-реактор, цеолиты, катализ в дисперсной фазе

DOI: 10.31857/S0028242120010062

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты являются важнейшим классом материалов для осуществления реакций, катализируемых кислотами. Основная особенность цеолитов — наличие упорядоченной структуры с развитой системой пор и, как следствие, большой удельной поверхности. Размер пор большинства цеолитов лежит в диапазоне 3–8 Å, что обеспечивает возможность превращения органических соединений различных классов с высокой селективностью [1].

С другой стороны, при использовании цеолитов для превращения крупных молекул (например, асфальтенов) или не углеводородных молекул с карбонильными группами, возникает проблема быстрой дезактивации катализатора. Снижение активности происходит из-за закупорки пор молекулами субстрата или продуктами его превращения, что приводит к резкому снижению доступной для реакции поверхности катализатора. Для решения этой проблемы существует ряд подходов.

Первый подход состоит в управлении пористой структурой катализатора. В рамках этого подхода разработаны способы модифицирования

цеолита для увеличения в нем доли мезопор (термопаровая обработка [2], десиликатизация/деалюминирование [3, 4] или перекристаллизация цеолита [5]), либо формирование композитных структур типа “ядро–оболочка”, состоящих одновременно из микро- и мезопористых материалов [6].

В рамках второго подхода развивается синтез цеолитов с кристаллами размером 20–100 нм. Применение нанокристаллических цеолитов в катализе позволяет повысить их удельную активность за счет увеличения внешней поверхности и облегчения транспорта молекул реагентов и продуктов реакции как в порах цеолитов, так и между кристаллами.

Альтернативным подходом к решению проблемы дезактивации цеолитных катализаторов в процессе катализа может быть снижение размера зерна катализатора до размера кристалла. Такой метод позволит существенно увеличить внешнюю поверхность катализаторов и потому снизить скорость дезактивации [7]. Основная проблема подхода — сложность обеспечения агрегативной устойчивости цеолитов — может быть решена путем проведения реакции в жидкой среде, в которой возможно использование нанокатализатора в виде суспензии. В качестве подобной среды может выступать инертная жидкость или непосредственно реакционный суб-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0028242120010062 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Перечень и некоторые свойства используемых в работе цеолитов (по данным производителей)

Маркировка	Марка	Тип	Катион	Мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Содержание Na, %	S _{уд} *, см ² /г
FAU5	CBV500	Y	NH ₄ ⁺	5.2	0.15	750
FAU12	CBV712		NH ₄ ⁺	12.0	0.04	730
FAU80	CBV780		H ⁺	80.0	0.02	700
BEA75	CP-811E-75	Beta	H ⁺	75.0	0.04	620
BEA150	CP-811E-150		H ⁺	150.0	0.04	620
BEA300	CP811C-300		H ⁺	300.0	0.04	620
MFI30	ИК-17-1	ZSM-5	H ⁺	28.0–37.8	<0.12	>300
MFI80	CBV8014		NH ₄ ⁺	80.0	0.004	425

* S_{уд} – удельная площадь поверхности.

страт. Возможность эффективной стабилизации дисперсий наночастиц показана для процессов гидроконверсии [8], синтеза Фишера–Тропша [9], реакций превращения диметилового эфира [10], гидрирования [11], крекинга углеводородов [12, 13].

Протекание кислотнокатализируемых реакций в жидкой фазе имеет свои особенности по сравнению с катализом в газовой фазе. Так, на примере альдольной конденсации бензальдегида с гептаналем показано [14–16], что определяющим фактором является морфология катализатора, а не его кислотные свойства. Подобный вывод был получен и в работе [17], где повышение соотношения SiO₂/Al₂O₃ для цеолита HY приводило к увеличению каталитической активности цеолита в реакции этерификации уксусной кислоты различными спиртами вследствие возрастания доли мезопор в структуре катализатора.

В научной литературе сведения о факторах, обуславливающих активность цеолитов в катализе превращений углеводородов (УВ) в жидкой фазе, практически отсутствуют. Известен цикл работ об использовании нанодисперсий цеолитов в УВ в контексте разработки подходов к получению эндотермического топлива [18–21]. С использованием ряда техник, в том числе, силанизации, был приготовлен цеолит HZSM-5 с размером частиц порядка 300 нм с размером кристалла порядка 20–40 нм. При использовании в качестве нанодисперсного катализатора такой цеолит проявил на 30% большую крекирующую активность в реакции крекинга *n*-додекана в сверхкритических условиях, чем немодифицированный HZSM-5.

Ранее нами было показано [22], что цеолит типа BEA обладает высокой активностью в реакции жидкофазного крекинга *n*-алканов, причем корреляция каталитической активности цеолитов с их кислотными и текстурными характеристиками не наблюдалась. Настоящая работа направлена на

изучение основных особенностей жидкофазного крекинга *n*-алканов как модельных субстратов, катализируемого дисперсиями цеолитов типа FAU, MFI, BEA с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃, и выявление основных факторов, определяющих каталитическую активность таких систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. В качестве основы для катализаторов крекинга использовались стандартные порошки цеолитов со структурой FAU, MFI, BEA и различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ производства компании Zeolyst (табл. 1). Также применялся цеолит ИК-17-1 производства ПАО “НЗХК”. Так как ряд цеолитов изначально находится в аммонийной форме, перед дальнейшим использованием все образцы подвергались прокалке при 550°C в токе воздуха в течение 5 ч. После прокалки проводилось измельчение цеолитов на шаровой мельнице MLWKM1 в одинаковых условиях: загрузка цеолита 200 мг, время размла 40 мин при максимальной мощности.

Исследование катализаторов. Определение размера частиц цеолитов и их распределения проводилось двумя способами. По первому способу проводилась микросъемка порошков цеолитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе LEO 912 AB Omega (CarlZeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 100 кВ. Полученные микрофотографии использовались для подсчета частиц и построения распределения их по размерам.

По второму способу распределение по размерам частиц определялось методом динамического светорассеяния (DLS). Для измерений 15 мг порошка цеолита взвешивали в 1.5–2.0 мл *n*-гексдекана в присутствии 1% SPAN-80, после чего

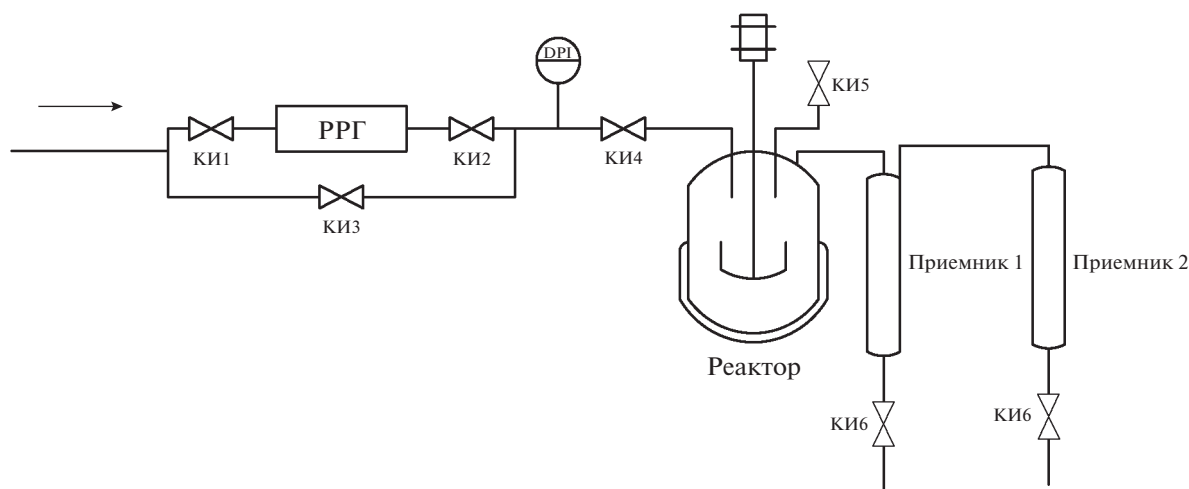


Рис. 1. Принципиальная схема установки исследования активности катализаторов крекинга.

дисперсию подвергали обработке в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H в течение 20 мин при частоте 80 кГц и мощности 100 Вт. Полученную дисперсию далее исследовали на приборе ZetasizerNanoZS (компании Malvern). Источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны с длиной волны 633 нм.

Фазовый состав образцов цеолитов определяли с помощью рентгеновского спектрометра RigakuRotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (излучение CuK_α с Ni-фильтром) в режиме 50 кВ/160 мА. Спектры записывали с помощью горизонтального широкоугольного гониометра по геометрии Брегга–Бретано в режиме сканирования θ – 2θ .

Элементный состав определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARLPERFORM'X 2500 (ThermoFischerScientific), оборудованное рентгеновской трубкой 2500 В.

Текстурные характеристики цеолитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора Micromeritics ASAP 2020. Свойства образцов рассчитывались с помощью стандартного программного обеспечения. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении азота $P/P_0 = 0.17$. Объем пор рассчитывался по модели Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН) при относительном парциальном давлении азота $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор определялся по методу t -plot.

Характеристика кислотности образцов проводилась методом термoproграммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) с использованием анализатора хемосорбции УСГА-101 («УНИСИТ», Россия). Спектры десорбции аммиака снимали в диапазоне температур 60–750 °С при нагреве со скоростью 8 °С/мин до 750 °С в потоке гелия

(30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности. Расчет количества десорбированного аммиака производился с учетом предварительной калибровки прибора УСГА-101.

Каталитические эксперименты. Для исследования активности катализаторов использовали установку с реактором автоклавного типа, проточную по газу и снабженную механической мешалкой (рис. 1), подробное описание которой приведено в [22]. В реактор загружали 0.7–0.8 г катализатора, после чего заливали 100 мл парафина П-2 (ГОСТ 23683-89) при температуре 110 °С; таким образом, содержание катализатора в дисперсионной среде для всех экспериментов составляет 1%. Парафин содержал свыше 98% алканов C_{20} – C_{35} нормального строения; его молекулярно-массовое распределение приведено на рис. 2.

Для оценки протекающего при температуре реакции термического крекинга парафина проводили серию экспериментов в отсутствие ка-

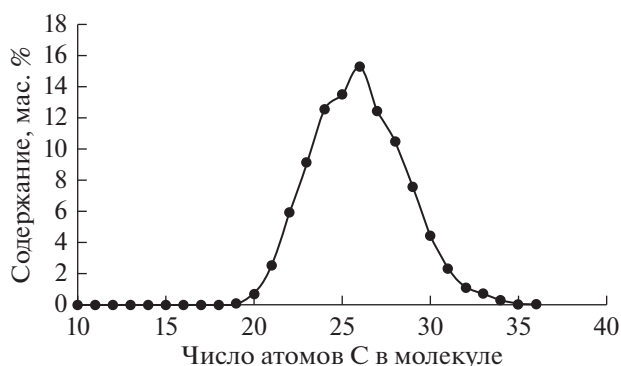


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение для парафина П-2.

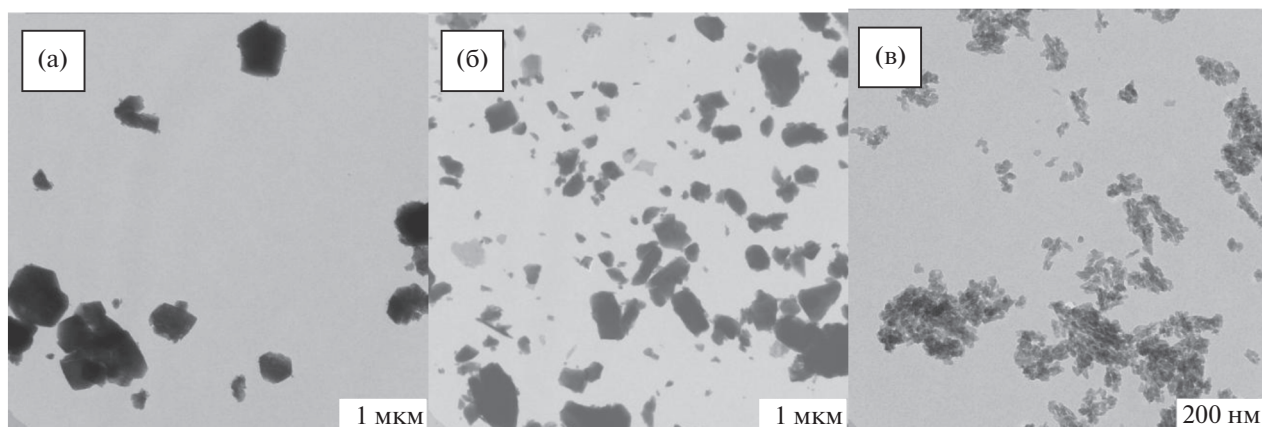


Рис. 3. Примеры микрофотографий некоторых образцов: а – FAU80, б – MFI80, в – BEA75.

тализатора. Активность цеолитов при заданной температуре T в крекинге рассчитывали с учетом образования продуктов в термическом крекинге по формуле:

$$\text{TOF}^T = \frac{G_{\text{cat}}^T - G_t^T}{m_{\text{cat}}}$$

где TOF^T – удельная активность цеолита, г/(г ч); G_{cat}^T – суммарный выход продуктов крекинга в эксперименте с катализатором, г; G_t^T – суммарный выход продуктов крекинга в эксперименте без катализатора, г; m_{cat} – масса загруженного катализатора.

Анализ газового продукта осуществляли на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” с детектором ПИД/ДТП по двухколоночной схеме. Неуглеводородные газы, водород и метан разделяли на насадочной колонке с молекулярным ситом типа СаХ (3 м × 3 мм), УВ С₁–С₆ определяли на капиллярной колонке HP-PlotAl₂O₃/Na₂SO₄ (Agilent,

50 м, 0.32 мм). Анализ жидкого продукта проводили на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, оснащенном капиллярной колонкой длиной 25 м с фазой типа OV-101.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение катализаторов. По данным рентгенофазового анализа все используемые в работе цеолиты соответствуют своим структурным типам (спектры приведены в разделе Дополнительная информация http://neftekhimiya.ips.ac.ru/****, рис. Д1–Д3). Текстуальные характеристики и данные по элементному составу приведены в табл. 2. Содержание натрия во всех образцах в целом соответствует заявленному производителем и находится в допустимом для декаатионированных цеолитов диапазоне (менее 0.2%).

Текстуальные характеристики цеолитов также соответствуют паспортным характеристикам; удельная площадь поверхности на 5–15% ниже заявленных, что может быть связано с частичной

Таблица 2. Текстуальные характеристики катализаторов

Образец	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (мольн.)	Na, %	Удельная площадь поверхности, м ² /г			Удельный объем пор, м ³ /г		
			S _{микро}	S _{мезо}	Σ	V _{микро}	V _{мезо}	Σ
FAU5	5.7	0.17	445.5	58.2	503.7	0.189	0.071	0.260
FAU12	12.3	0.07	544.1	140.9	685.0	0.238	0.164	0.402
FAU80	91.4	0.07	411.2	219.4	630.6	0.180	0.196	0.376
BEA75	70.5	0.07	365.2	213.5	578.7	0.159	0.461	0.620
BEA150	140.6	0.13	349.4	196.5	545.9	0.152	0.416	0.568
BEA300	230.1	0.06	401.8	178.3	580.1	0.176	0.151	0.327
MFI30	35.1	0.09	261.6	70.3	331.9	0.113	0.051	0.164
MFI80	73.7	0.03	238.3	167.5	405.8	0.100	0.132	0.232

S_{микро} – площадь поверхности микропор, S_{мезо} – площадь поверхности мезопор, V_{микро} – удельный объем микропор, V_{мезо} – удельный объем мезопор.

аморфизацией цеолитов при прокалке. Наиболее развитой поверхностью обладают цеолиты типа Y (630–685 м²/г), наименьшей – цеолиты типа ZSM-5 (менее 450 м²/г). Увеличение соотношения SiO₂/Al₂O₃ в рамках каждого структурного типа приводит к некоторому повышению доли мезопор, что коррелирует с литературными данными [23].

Кислотные свойства образцов катализаторов существенно различаются в зависимости от типа цеолита и соотношения SiO₂/Al₂O₃ (табл. 3, http://neftekhimiya.ips.ac.ru/**/, рис. Д4–Д6). К слабым относили кислотные центры с температурой десорбции аммиака менее 300°С, к сильным – с температурой десорбции аммиака более 300°С. Наибольшей кислотностью обладает образец MFI30 (1323 мкмоль NH₃/г), причем положение максимумов пиков на спектрах десорбции аммиака для данного образца сдвинуто в область более сильных кислотных центров. Цеолиты других типов имеют несколько меньшую кислотность, причем увеличение соотношения SiO₂/Al₂O₃ способствует снижению кислотности за счет уменьшения числа атомов алюминия в решетке цеолита.

Микрофотографии ряда образцов приведены на рис. 3, а результаты измерения размера частиц катализаторов двумя методами представлены в табл. 4. Можно отметить, что размер частиц, определенный по микрофотографиям ПЭМ и по данным DLS несколько различается. Первый ме-

Таблица 3. Кислотные свойства катализаторов

	Кислотность, мкмоль NH ₃ /г		
	слабые центры	сильные центры	Σ
FAU5	325	219	544
FAU12	397	425	822
FAU80	57	97	154
BEA75	230	246	476
BEA150	85	73	158
BEA300	69	58	127
MFI30	575	748	1323
MFI80	245	290	535

тод показывает наличие бимодального распределения частиц по размерам для всех катализаторов; для цеолитов с наибольшим соотношением SiO₂/Al₂O₃ в каждой линейке структурных типов также наблюдается наличие крупных частиц с размером более 300–400 нм. Распределение, рассчитанное по данным DLS, мономодальное, причем значение максимума распределения несколько выше, чем получаемое подсчетом частиц по микрофотографиям. Такое расхождение двух методов объясняется одновременно двумя причинами: во-первых, частицы цеолитов в среде углеводорода образуют агломераты, во-вторых, в рамках метода DLS фиксируется зависимость интенсив-

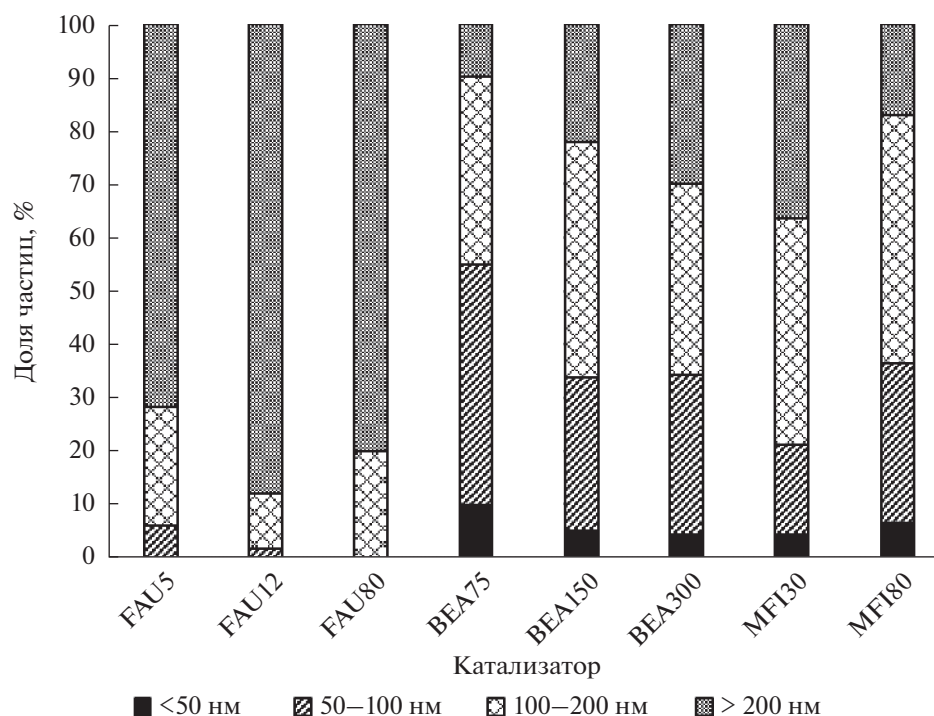


Рис. 4. Фракционный состав образцов катализаторов по данным ПЭМ.

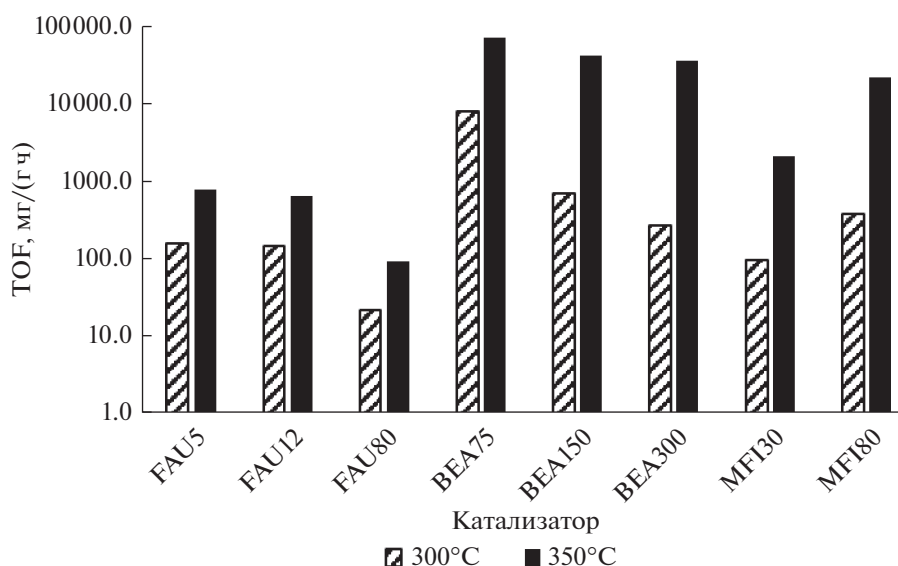


Рис. 5. Каталитическая активность катализаторов в крекинге парафина П-2.

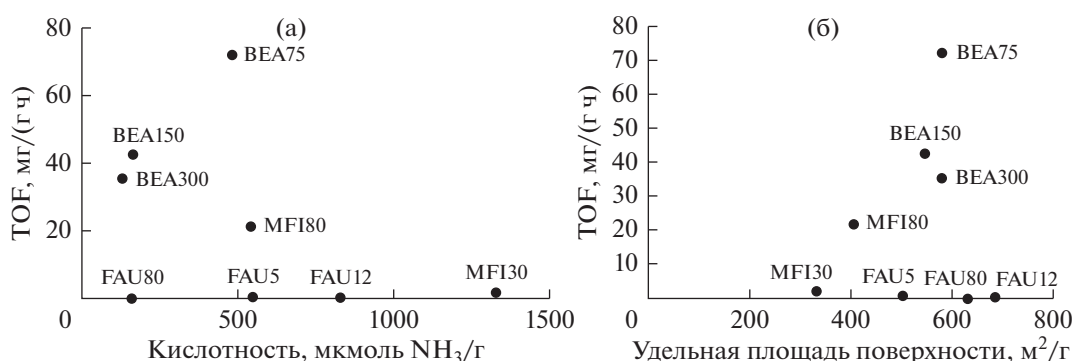


Рис. 6. Зависимость каталитической активности образцов катализаторов от кислотности (а) и удельной площади поверхности (б).

ности светорассеяния от размера частиц. Как известно, крупные частицы рассеивают свет значительно лучше мелких, что и приводит к сдвигу по-

ложения максимума светорассеяния в область больших размеров частиц. Хотя существуют методы пересчета данных по распределению размера частиц по интенсивности и распределение по объему или числу частиц, их применение приводит к потере значительной части количественной информации, поэтому в данной работе используется распределение размеров частиц по интенсивности светорассеяния. Тем не менее, наличие корреляции между данными, полученными по двум методам, очевидно. Наименьшим размером частиц обладают цеолиты BEA75 и BEA150, наибольшим – цеолиты типа FAU, размер частиц которых составляет свыше 500 нм. Цеолиты типа MFI занимают в этом ряду промежуточное положение.

Таблица 4. Размер частиц образцов катализаторов

Образец	Средний размер частиц, нм	
	по данным ПЭМ	по данным DLS
FAU5	200/400	500.0
FAU12	100/260/440	527.5
FAU80	160/300/450	842.2
BEA75	70/130	232.0
BEA150	90/175	229.3
BEA300	80/140/400	470.9
MFI30	120/170	259
MFI180	110/430	361.5

Фракционный состав катализаторов (рис. 4) существенно различается для всех образцов. Катализаторы типа FAU более, чем на 70%, состоят из частиц размером более 200 нм, доля частиц ме-

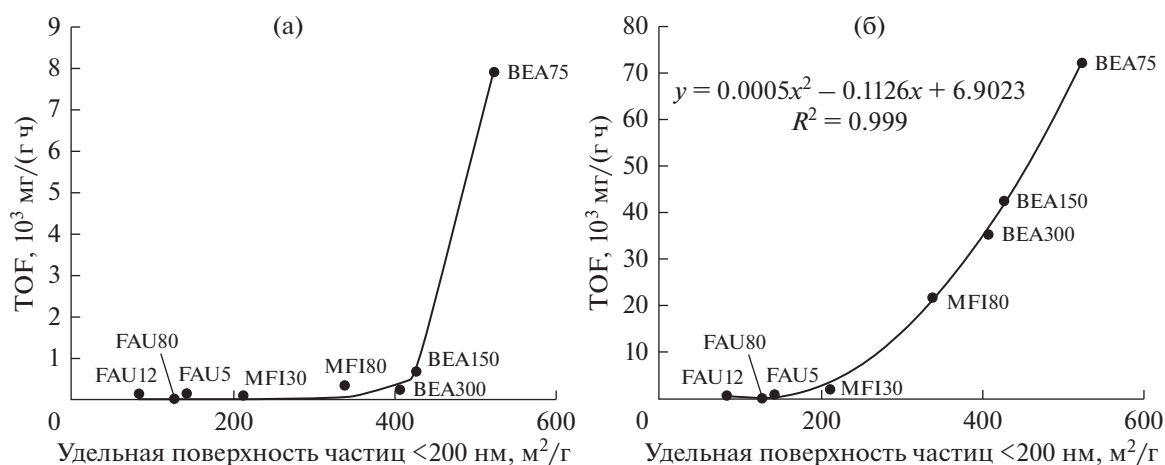


Рис. 7. Зависимость каталитической активности образцов катализаторов при 300°C (а) и при 350°C (б) от удельной площади поверхности частиц размером менее 200 нм.

нее 100 нм не превышает 6%. Образцы цеолитов типа ВЕА, напротив, содержат в основном частицы размером менее 200 нм, причем во всех образцах обнаруживаются частицы размером менее 50 нм. Цеолиты типа МФИ по фракционному составу находятся ближе к цеолитам типа ВЕА; образец МФИ80 практически соответствует образцу ВЕА150. Необходимо отметить, что корреляция между фракционным составом и соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ образцов отсутствует даже в рамках одного структурного типа.

Изучение каталитической активности цеолитов.

По удельной каталитической активности все образцы существенно отличаются друг от друга (рис. 5). Наименее активными являются катализаторы типа FAU, показатель TOF при 350°C для них находится в диапазоне от 93.5 мг/(г ч) (FAU80) до 1000 мг/(г ч) (FAU5). Катализатор МФИ30 обладает средней активностью, которая составляет 2108 мг/(г ч). Наконец, все образцы структурного типа ВЕА и образец МФИ80 являются высокоактивными – показатель TOF для них лежит в диапазоне 20000–80000 мг/(г ч).

Как правило, для газофазных реакций активность прежде всего зависит от кислотности и текстурных характеристик катализатора, в жидкофазных условиях на первый план выходит удельная поверхность мезопор [16]. Полученные нами данные свидетельствуют о низкой степени корреляции между каталитической активностью и кислотными свойствами (рис. 6а) и удельной площадью поверхности (рис. 6б), что подтверждает выводы более ранней работы [22]. Вместе с тем, была найдена взаимосвязь между фракционным составом катализаторов и каталитической активностью: последняя существенно увеличивается вместе с удельной поверхностью частиц катализаторов размером менее 200 нм, рассчитываемой

как произведение доли частиц на общую удельную площадь поверхности (рис. 7). Повышение удельной поверхности образцов и увеличение доли мелких частиц приводит к резкому увеличению каталитической активности в реакции жидкофазного крекинга алканов нормального строения. По всей видимости, данный результат объясняется существенным снижением диффузионных ограничений и большей доступностью внутренней поверхности частиц размером менее 200 нм для молекул субстрата.

Повышение температуры реакции с 300 до 350°C приводит к резкому росту активности катализаторов в крекинге. Активность цеолитов типа FAU и ВЕА75 повышается на порядок, цеолита ВЕА300 – на два порядка; все остальные цеолиты занимают промежуточное положение в этом ряду. По всей видимости, при 300°C большое значение играет роль диффузионное торможение, ослабляющееся при повышении температуры. Следует отдельно отметить, что зависимость активности при 300°C (рис. 7а) от удельной поверхности имеет характер экспоненты, в то время как при температуре 350°C (рис. 7б) зависимость между активностью и удельной поверхностью лучше аппроксимируется параболой. Это также может быть обусловлено различием в области протекания реакций.

Групповой состав жидких продуктов крекинга также, как и активность, слабо зависит от кислотных свойств катализаторов (рис. 8). Основным фактором, определяющим состав продуктов, является, по всей видимости, пористая структура катализаторов. В присутствии широкопористых цеолитов типа FAU и ВЕА с входным размером пор свыше 6 Å доля разветвленных и циклических углеводородов в продуктах крекинга составляет

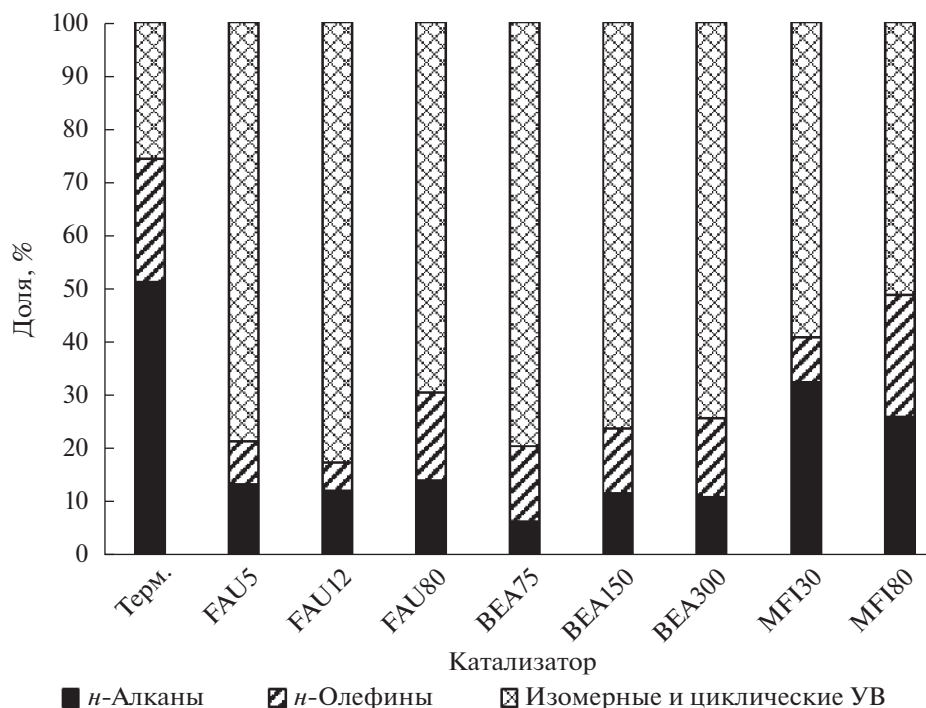


Рис. 8. Групповой состав жидкого продукта крекинга (350°C).

свыше 70%. В случае узкопористого цеолита MFI доля разветвленных снижается до 50–60%.

С повышением активности цеолита соотношение газ/жидкость, и, соответственно, относительный выход газа, существенно снижается (рис. 9). Низкоактивные катализаторы (цеолиты FAU, MFI30) способствуют образованию газообразных УВ, в то время как активные (BEA, MFI80) сдвигают селективность реакций крекинга в сторону жидких УВ. Основные свойства газа крекинга приведены в табл. 5. Для всех цеолитов наблюдается существенное отличие от термического крекинга – повышается доля олефинов, в разы уве-

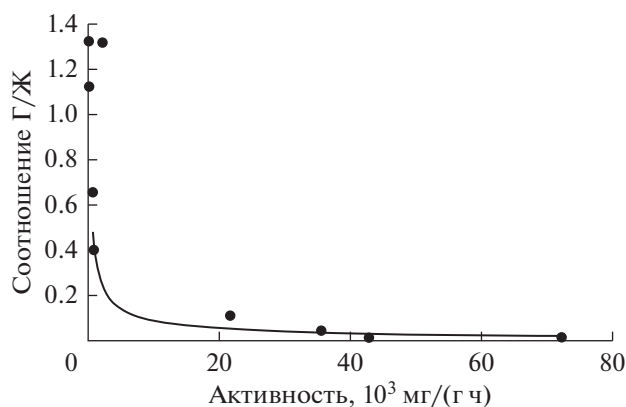


Рис. 9. Зависимость соотношения газ/жидкость в продуктах крекинга (350°C).

личивается доля изомерных структур. Во всех случаях соотношение бутилены/бутаны составляет 0.86–0.90, что является показателем активности цеолитов в жидкофазном крекинге [22]. Для каждого типа цеолита характерен специфический состав газовой фракции: цеолиты типа FAU более селективны в отношении пропилена, MFI – этилена, BEA – изобутана и изобутилена. Увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в рамках каждого структурного типа приводит к изменению углеводородного состава газа: для цеолитов MFI соотношение этилен/этан увеличивается с 2.79 до 8.54, для цеолитов FAU соотношение пропилен/пропан повышается с 1.61 до 5.17, для цеолитов BEA соотношение бутилены/бутаны увеличивается с 0.86 до 0.90. Увеличение соотношения олефин/парафин во всех случаях коррелирует со снижением кислотности цеолита и, соответственно, уменьшением интенсивности протекания реакций переноса водорода. Интересно отметить, что состав газа крекинга в жидкой фазе заметно отличается от состава газофазного крекинга на коммерческом катализаторе. Для жидкофазного крекинга характерно повышенное соотношение пропилен/пропан, *изо*-C₄/n-C₄ и пониженное соотношение бутилены/бутаны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы закономерности реакции жидкофазного крекинга алканов в присут-

Таблица 5. Свойства газа крекинга (350°C)

	Терм.	Кат. [24]	FAU5	FAU12	FAU80	BEA75	BEA150	BEA300	MFI30	MFI80
C ₂ =/C ₂	0.18	1.50	1.21	1.43	0.56	2.31	2.17	2.32	2.79	8.54
C ₃ =/C ₃	0.93	0.84	1.61	2.07	5.17	1.52	1.86	1.60	1.14	0.97
C ₄ =/C ₄	0.54	1.16	0.87	0.86	0.89	0.86	0.88	0.89	0.87	0.90
изо-C ₄ /н-C ₄	0.21	1.10	2.27	2.13	1.62	3.38	4.13	4.83	0.69	0.58

ствии цеолитов типов FAU, MFI и BEA с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃. Показано, что наблюдается существенная дисперсия активности различных образцов; цеолиты типа FAU относятся к малоактивным (менее 1000 мг/(г ч)), цеолит типа MFIs соотношением SiO₂/Al₂O₃30 проявляет среднюю активность, равную около 2000 мг/(г ч), а все цеолиты типа BEA и цеолит MFI с соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 80, имеют высокую активность – свыше 20000 мг/(г ч). Статистический анализ показывает, что увеличение активности коррелирует с возрастанием удельной площади поверхности частиц катализатора размером менее 200 нм. По всей видимости, данный результат объясняется резким снижением диффузионных ограничений и высокой доступностью внутренней поверхности мелких частиц для молекул субстрата. Полученные данные открывают путь к направленной синтезу высокоактивных катализаторов превращения углеводородов в жидкой фазе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Один из авторов, Максимов А.Л., является главным редактором журнала “Нефтехимия”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>.

Паланкоев Тимур Ахметович, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9880-6755>.

Абрамова Дарья Сергеевна, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-8673-0482>.

Кузнецов Петр Сергеевич, к.х.н., ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3140-3035>.

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф. РАН, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. Д1 – Рентгенограммы образцов цеолитов со структурным типом FAU.

Рис. Д2 – Рентгенограммы образцов цеолитов со структурным типом BEA.

Рис. Д3 – Рентгенограммы образцов цеолитов со структурным типом MFI.

Рис. Д4 – Спектры ТПД аммиака для образцов цеолитов со структурным типом FAU.

Рис. Д5 – Спектры ТПД аммиака для образцов цеолитов со структурным типом BEA.

Рис. Д6 – Спектры ТПД аммиака для образцов цеолитов со структурным типом MFI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A. // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 298–312.
2. Guo D., Shen B., Qin Y., Sun J., Guo Q., Ren Sh., Gao X., Pang X., Wang B., Zhao H., Liu H. // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 211. P. 192.
3. Qin Z., Shen B., Gao X., Lin F., Wang B., Xu C. // J. Catal. 2011. V. 278. № 2. P. 266.
4. Yu Q., Sun H., Li L., Zhu X., Ren Sh., Guo Q., Shen B. // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 273. P. 297.
5. Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V., Pereyma V.Yu., Gerasimov E.Yu., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 117.
6. Jia L., Sun X., Ye X., Zou Ch., Gu H., Huang Y., Niu G., Zhao D. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 176. P. 16.
7. Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 3.
8. Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Kadieva M.K. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323.
9. Kulikova M.V., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1173.
10. Kolesnichenko N.V., Konnov S.V., Pavlov V.S., Yashina O.V., Ezhova N.N., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 7. P. 576.
11. Kniyazeva M., Maximov A. // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 644.
12. Onishchenko M.I., Maksimov A.L. // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 8. P. 2018.
13. Onishchenko M.I., Kulikov A.B., Maksimov A.L. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 14. P. 1287.
14. Climent M.J., Corma A., Guil-López R., Iborra S., Primo J. // J. Catal. 1998. V. 175. № 1. P. 70

15. *Climent M.J., Corma A., Garcia H., Guil-Lopez R., Iborra S., Fornés V.* // *J. Catal.* 2001. V. 197. № 2. P. 385.
16. *Zhang R., Xu Sh., Raja D., Khusni N.B., Liu J., Zhang J., Abdulridha S., Xiang H., Jiang S., Guan Y., Jiao Y., Fan X.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 278. P. 297.
17. *Osatiashiani A., Puértolas B., Oliveira C.C.S., Manayil J.C., Barbero B., Isaacs M., Michailof Ch., Heracleous E., Pérez-Ramírez J., Lee A.F., Wilson K.* // *Biomass Convers. Biorefinery.* 2017. V. 7. № 3. P. 331.
18. *Sun W., Liu G., Wang L., Zhang X.* // *Fuel.* 2015. V. 144. P. 96.
19. *Bao S., Liu G., Wang L., Zhang X.* // *Appl. Catal. A Gen.* 2011. V. 405. № 1–2. P. 61.
20. *Bao S., Liu G., Wang L., Zhang X., Mi Z.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. V. 143. № 2–3. P. 458.
21. *Wan L., Bao S., Liu G., Wang L., Zhang X.* // *Catal. Commun.* 2013. V. 32. P. 71.
22. *Dement'ev K.I., Palankoev T.A., Abramova D.S., Kuznetsov P.S., Zolotukhina A.V., Maksimov A.L., Khadzhiev S.N.* // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 6. P. 596.
23. *Hudec P., Nociar A., Smiešková A., Jakubík T.* // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2005. V. 158. Part B. P. 1795.
24. *Pakhmanova O.A., Antonov S.V., Dement'ev K.I., Gerze-liev I.M., Khadzhiev S.N.* // *Petrol. Chem.* 2012. V. 52. № 6. P. 401.