

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



Травкина Ольга Сергеевна

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ А, Х, Y, МОРДЕНИТ И ZSM-5
ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В
АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор
Кутепов Борис Иванович

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР Современные тенденции в синтезе и применении цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов	18
1.1 Способы синтеза гранулированных цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов.....	20
1.1.1 Способы синтеза адсорбентов на основе гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ	26
1.1.2 Способы синтеза катализаторов на основе гранулированных цеолитов Y, морденита и ZSM-5 без связующих веществ	39
1.2 Процессы адсорбционной осушки, очистки и разделения газовых и жидких сред на цеолитсодержащих адсорбентах	49
1.3 Каталитические процессы переработки углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах	53
Заключение по главе 1	58
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1 Синтез порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 на основе метакаолина	61
2.2 Синтез цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$	64
2.3 Условия приготовления К, Li, NH_4 , Ca, Mg и La-форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}	70
2.4 Условия декатионирования и деалюминирования цеолита NaY_{mmm}	70
2.5 Условия декатионирования и деалюминирования цеолита $NaMOR_{mmm}$	72
2.6 Условия декатионирования и деалюминирования цеолита $NaZSM-5_{mmm}$	73
2.7 Физико-химические исследования полученных материалов	74
2.7.1 Определение химического состава образцов	74
2.7.2 Определение фазового состава, степени кристалличности и параметров кристаллической решетки цеолитов	75
2.7.3 Определение координационного окружения алюминия в алюмосиликатах методом ЯМР спектроскопии ^{27}Al в твердом теле	76
2.7.4 Изучение морфологии кристаллов и гранул	76

2.7.5	Определение характеристик пористой структуры методом ртутной порометрии.....	77
2.7.6	Определение характеристик пористой структуры низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота.....	77
2.7.7	Определение прочности гранул.....	78
2.7.8	Определение кислотных свойств образцов цеолитных катализаторов методом термопрограммированной десорбции (ТПД)	78
2.8	Методики исследования адсорбционных и каталитических свойств полученных материалов	80
	Заключение по главе 2	86
ГЛАВА 3 Разработка способов кристаллизации порошкообразных и гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой		
3.1	Разработка способов кристаллизации порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 с использованием каолинов	88
3.1.1	Исследование физико-химических свойств каолинов различных месторождений	88
3.1.2	Разработка и исследование процесса синтеза порошкообразного цеолита NaA на основе метакаолина	93
3.1.2.1	Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaA.....	93
3.1.2.2	Исследование кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации метакаолина в цеолит А	98
3.1.3	Разработка и исследование процесса синтеза порошкообразного цеолита NaX на основе метакаолина	105
3.1.3.1	Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaX.....	105
3.1.3.2	Исследование кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации метакаолина в цеолит X	113
3.1.4	Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaY на основе метакаолина	119
3.1.5	Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaMOR (морденита)	

на основе метакаолина.....	125
3.1.6 Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaZSM-5 на основе аморфных алюмосиликатов	130
3.1.6.1 Синтез порошкообразного цеолита NaZSM-5 на основе метакаолина с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$	130
3.1.6.2 Синтез порошкообразного цеолита NaZSM-5 на основе синтетического алюмосиликата	135
3.2 Разработка способов кристаллизации цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$	139
3.2.1 Разработка способов регулирования пористой структуры цеолита $\text{Na}A_{\text{mmm}}$	141
3.2.2 Разработка способа синтеза цеолита $\text{Na}X_{\text{mmm}}$	147
3.2.3 Разработка и исследование процесса кристаллизации цеолита $\text{Na}Y_{\text{mmm}}$	150
3.2.4 Разработка и исследование процесса кристаллизации цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$	159
3.2.4.1 Разработка способа кристаллизации цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$	159
3.2.4.2 Изучение кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$	168
3.2.5 Разработка и исследование процесса кристаллизации цеолита $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$	176
3.2.5.1 Разработка способа кристаллизации цеолита $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$	176
3.2.5.2 Исследование кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации цеолита $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$	180
Заключение по главе 3	187
ГЛАВА 4 Разработка цеолитсодержащих адсорбентов на основе цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} для осушки и очистки природного газа.....	189
4.1 Изучение влияния ионообменных обработок на химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}	190
4.1.1 Изучение влияния количества ионообменных обработок на степени обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите A_{mmm}	190
4.1.2 Исследование влияния обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} ,	

Mg ²⁺ и La ³⁺ на характеристики кристаллической решетки и пористой структуры цеолита A _{mmm}	194
4.1.3 Изучение влияния количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na ⁺ на катионы K ⁺ , Li ⁺ , H ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ и La ³⁺ в цеолите X _{mmm}	203
4.1.4 Исследование влияния обмена катионов Na ⁺ на катионы K ⁺ , Li ⁺ , H ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ и La ³⁺ на характеристики кристаллической решетки и пористой структуры цеолита X _{mmm}	206
4.2 Исследование адсорбционных свойств цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} в осушке и очистке природного газа.....	213
4.2.1 Изучение равновесных адсорбционных емкостей обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} по углекислому газу, парам воды, <i>n</i> -гептана и бензола.....	214
4.2.1.1 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} по парам воды.....	215
4.2.1.2 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} по углекислому газу.....	218
4.2.1.3 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} по парам <i>n</i> -гептана.....	222
4.2.1.4 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов X _{mmm} по парам бензола.....	225
4.2.2 Изучение адсорбционных активностей обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} при осушке и очистке природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа.....	226
4.2.2.1 Адсорбционные активности обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} при осушке природного газа.....	226
4.2.2.2 Адсорбционные активности обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} при очистке природного газа от примесей сероводорода.....	229
4.2.2.3 Адсорбционные активности обменных форм цеолитов A _{mmm} и X _{mmm} при очистке природного газа от примесей углекислого газа.....	231
4.2.2.4 Сравнительные испытания гранулированных адсорбентов.....	234
Заключение по главе 4.....	235

ГЛАВА 5 Разработка катализаторов на основе цеолитов Y_{mmm}, MOR_{mmm}, $ZSM-5_{mmm}$ для различных процессов нефтехимии и органического синтеза	237
5.1 Изучение влияния постсинтетических обработок на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$	237
5.1.1 Изучение влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры гранулированных цеолитов Y_{mmm}	237
5.1.2 Изучение процесса декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов MOR_{mmm}	250
5.1.3 Изучение влияния процессов декатионирования и деалюминирования на кислотные свойства и характеристики пористой структуры $ZSM-5_{mmm}$	257
5.2 Исследование каталитических свойств цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ в различных процессах нефтехимии и органического синтеза	265
5.2.1 Исследование каталитических свойств цеолитов Y_{mmm}	266
5.2.2 Исследование каталитических свойств деалюминированного $HMOR_{mmm}$, промотированного 0,3 % Pt, в гидроизомеризации модельной смеси бензол/ <i>n</i> -гептан	275
5.2.3 Каталитические свойства образцов на основе глубоко декатионированного цеолита $ZSM-5_{mmm}$ в синтезе хинолинов	280
Заключение по главе 5	285
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	287
ВЫВОДЫ	288
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	291
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	293
ПРИЛОЖЕНИЕ А	330
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	331
ПРИЛОЖЕНИЕ В	332

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время синтетические цеолитсодержащие материалы широко используются в переработке углеводородного сырья. Однако из всех синтезированных различных цеолитов (более 200) промышленное применение, по тем или иным причинам, нашли только некоторые из них.

Гранулированные адсорбенты на основе цеолитов А и Х в различных катионообменных формах используют для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 различных по составу газовых и жидких сред, например, природного газа и низкомолекулярных олефинов, а также для адсорбционного разделения смесей углеводородов.

Цеолиты Y, морденит и ZSM-5 наиболее часто используют в промышленных катализаторах. Они входят в состав современных катализаторов крекинга, гидрокрекинга, изомеризации ксилолов, гидроизомеризации *n*-парафинов, диспропорционирования и деалкилирования толуола, алкилирования бензола олефинами, а также ряда других процессов нефтепереработки и нефтехимии. Применение указанных выше цеолитов в кислотных и бифункциональных катализаторах обусловлено наличием в них после декатионирования сильных Бренstedовских кислотных центров и развитой пористой структуры, их термостойкостью и способностью сохранять кристаллическую структуру при модифицировании, а также относительной простотой и доступностью самих синтезов.

К сожалению, микропористая структура традиционных цеолитов не всегда является их достоинством. Она не позволяет эффективно осуществлять каталитические превращения молекул соединений, размеры которых превышают диффузионный радиус входных окон цеолита. Кроме того, микропористая структура в ряде каталитических процессов приводит к увеличению времени пребывания реагирующих молекул внутри каналов кристаллов цеолита и ускоренной дезактивации катализатора в результате его закоксовывания. Эту проблему решают за счет разработки способов синтеза наноразмерных

кристаллов и кристаллов с иерархической пористой структурой.

Большинство традиционных способов приготовления цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов включают стадии: синтез высокодисперсного цеолита того или иного структурного типа; получение его различных катион-декатенированных форм; грануляция со связующим материалом; термообработка. В качестве связующего материала при приготовлении адсорбентов используют глины, при приготовлении катализаторов – в основном гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который на стадии термообработки переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание связующего материала составляет не менее 20%мас. Полученные гранулы катализатора представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита и частиц связующего материала.

На момент начала наших исследований уже были разработаны способы синтеза с использованием каолинов (природных алюмосиликатов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$) цеолитов А, X, Y, MOR и ZSM-5, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов. Синтезированные кристаллические алюмосиликаты авторы назвали гранулированными цеолитами без связующих веществ. Их синтез был направлен на получение цеолитных материалов, характеризующихся равновесной адсорбционной ёмкостью, сопоставимой с ёмкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов. К сожалению, пористая структура таких материалов, в основном, сформирована из микропор, поэтому в проточных системах при малых временах контакта они оказались менее эффективны, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом.

В связи с изложенным выше актуальна разработка перспективных для практической реализации способов приготовления гранулированных цеолитов А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (далее – цеолиты A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmmm}}$) и создание на их основе высокоэффективных адсорбентов, а также катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья.

На различных этапах работа выполнялась в рамках государственного

задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (проекты 0120116807 «Катализаторы и сорбенты на основе металлсиликатов», 2013-2015; АААА-А17-117012610058-4 «Синтез, свойства и применение в катализе и адсорбции иерархических цеолитов различного структурного типа», 2016-2018; АААА-А19-119022290006-2 «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов», 2019-2021), а также в рамках грантов РФФИ (проекты 14-03-97021 «Новый подход в синтезах катализаторов для нефтехимических процессов на основе цеолитов с иерархической пористой структурой», 2014-2015) и РФФ (проект 16-43-02010 «Разработка новых гетерогенно-каталитических способов синтеза важнейших N-гетероциклических соединений», 2016-2018).

Степень разработанности темы. Синтезу высокодисперсных цеолитов посвящено большое количество работ, однако вопросы, касающиеся исследования механизма кристаллизации природного алюмосиликата (метакаолина) в высокодисперсные цеолиты различных структурных типов, изучены недостаточно. В последние годы стало актуальным научное направление, целью которого является разработка способов формирования в микропористой структуре цеолитов мезопор. Этому посвящены работы П.А. Уэбли, Лей Ван, М. Чой, Т. Тацуми, Дж.Х. Якобсена, Э. Густавссона, Т. Миллера и др. В то же время процесс формирования иерархической пористой структуры в цеолитах без применения темплатов и различных постсинтетических обработок также исследован далеко не в полном объеме.

Адсорбенты и катализаторы на основе цеолитов с иерархической пористой структурой (микро/мезо/макро) на момент начала наших исследований были неизвестны.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пункту 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций,

ускорения известных реакций и повышения их селективности» и пункту 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Цель работы. Разработка перспективных для промышленной реализации способов приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$, создание на их основе высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки природного газа от H_2S , RSH и CO_2 , а также катализаторов для ряда процессов переработки углеводородного сырья.

Задачи исследования. Для достижения сформулированной цели решались следующие наиболее важные задачи:

- разработка способов приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$;

- выяснение влияния катионного обмена на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$;

- установление влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$;

- изучение адсорбционных свойств цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в различных катионообменных формах в осушке и очистке природного газа от H_2S , RSH и CO_2 ;

- исследование каталитических свойств катион-декатионированных и деалюминированных цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ в реакциях трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, синтеза пиридинов и хинолинов, гидроизомеризации смеси бензол/гептан.

Научная новизна. Предложен новый, перспективный для практической реализации подход к синтезу гранулированных цеолитов NaA_{mmm} , NaX_{mmm} ,

NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm} с иерархической пористой структурой, основанный на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных гранул, содержащих кристаллы порошкообразного цеолита требуемого структурного типа и частицы природных (метакаолин - Al₂Si₂O₇) или синтетических (SiO₂/Al₂O₃ = 12,0) аморфных алюмосиликатов. Образующиеся в результате гранулы представляют единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов, формирование которых обусловлено высоким локальным пересыщением по зародышам на поверхности кристаллов затравки. Благодаря неполному срастанию кристаллов различных размеров, между ними формируются мезо- и макропоры в гранулах.

Впервые установлено, что процесс кристаллизации гранул в единые сростки кристаллов цеолитов A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm} осуществляется через следующие стадии: частичное растворение аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомplexами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращение образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизация силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

В результате систематического изучения процесса обмена в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} катионов Na⁺ на катионы K⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ и La³⁺ в растворах их хлоридов показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. При приготовлении HNa-форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH₄Na-форм наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm}.

Установлено, что при осушке и очистке CH₄ максимальные значения адсорбционной активности: по парам H₂O, равные 228-247 мг/г, наблюдаются у

цеолита A_{mmm} в Ca- и Mg-формах и у цеолита X_{mmm} в Li- и La-формах; по H_2S , равные 18-20,5 мг/г - у цеолита X_{mmm} в Li-, Na- и K-формах; по CO_2 , равные 104-118 мг/г - у цеолита A_{mmm} в Ca-форме.

Найдена зависимость степени декатионирования цеолитов NaY_{mmm} , $NaMOR_{\text{mmm}}$ и $NaZSM-5_{\text{mmm}}$ от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550°C, и на ее основе определены условия приготовления упомянутых выше цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» (температура десорбции предварительно адсорбированного аммиака в интервале от 350 до 550°C) кислотных центров.

При изучении основных закономерностей удаления алюминия из каркасов цеолитов $HNaY_{\text{mmm}}$, $HMOR_{\text{mmm}}$ и $HZSM-5_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, термопаровой обработке (ТПО) перегретым водяным паром при 500-540°C и комбинированной обработке (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты) установлено, что кислотная обработка образцов, не подвергнутых термопаровой обработке, приводит к их dealюминированию и частичной аморфизации кристаллической решетки, особенно цеолита Y_{mmm} . Определены условия комбинированной обработки цеолитов $HNaY_{\text{mmm}}$, $HMOR_{\text{mmm}}$ и $HZSM-5_{\text{mmm}}$, которые позволяют за счет dealюминирования кристаллического каркаса увеличить модуль (мольное соотношение SiO_2/Al_2O_3) при неизменной степени кристалличности. При этом концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает. Интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолитах HY_{mmm} с 0,15 до 0,20 см³/г, $HMOR_{\text{mmm}}$ с 0,18 до 0,23 см³/г и $HZSM-5_{\text{mmm}}$ с 0,20 до 0,23 см³/г, за счет уменьшения объема микропор.

Разработаны новые высокоэффективные адсорбенты для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также катализаторы для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, получения пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, 2-метил-5-этилпиридина

взаимодействием ацетальдегида с аммиаком, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином на основе цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется тем, что разработан новый подход к синтезу гранулированных цеолитных материалов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, представляющих собой единые сростки, в том числе наноразмерных, кристаллов цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5. Он предполагает кристаллизацию при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно сформованных и прокаленных при 550-600⁰С гранул, содержащих один из цеолитов (А, Х, Y, морденит или ZSM-5), а также метакаолин или синтетический аморфный алюмосиликат. В результате кристаллизации образуются гранулы, представляющие единые сростки, в том числе и наноразмерных кристаллов цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5.

Получены новые данные о механизме кристаллизации гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$. Установлено, что процесс осуществляется через следующие стадии: частичное растворение аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращение образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизация силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

Показано, что дальнейший катионный обмен в цеолитах NaA_{mmm} и NaX_{mmm} на другие катионы позволяет регулировать их свойства в адсорбции паров воды, бензола и гептана, а также молекул H_2S и CO_2 .

Обнаружено, что при декатионировании и деалюминировании цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ формируются системы, в которых концентрация и доступность каталитически активных центров выше, чем в гранулированных связующим материалом цеолитсодержащих каталитических системах, из-за большей концентрации цеолита, наличия нанодисперсных кристаллов и

иерархической пористой структуры.

Практическая значимость работы определяется тем, что разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления цеолитов A_{mmmm} , X_{mmmm} , Y_{mmmm} , MOR_{mmmm} и $ZSM-5_{\text{mmmm}}$.

На основе цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} разработаны адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного газа, часть из которых уже внедрены в промышленную практику. Новые сорбенты более эффективны, чем все известные аналоги.

Синтезированный в данной работе цеолит Y_{mmmm} в H-форме является перспективной каталитической системой для следующих химических превращений: трансалкилирование диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризация легких, высших и циклических олефинов; получение пиридинов трехкомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, а также 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком.

Предложена каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой dealюминированный MOR_{mmmm} , промотированный 0.3%мас. Pt, которая позволяет при практически полной конверсии бензола и *n*-гептана достигать наибольшей селективности образования метилциклопентана и изо-гептанов.

Синтезированный в данной работе цеолит $ZSM-5_{\text{mmmm}}$ в H-форме является перспективным кислотным носителем для приготовления каталитических систем для синтеза хинолинов взаимодействием анилина с глицерином.

Методология и методы исследования. Научная методология исследований, выполняемых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу литературы в области приготовления, исследовании и применении материалов на основе порошкообразных и гранулированных цеолитов A, X, Y, MOR и ZSM-5, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов, применении современных физико-химических методов исследования образцов, сопоставлении экспериментальных результатов с данными других исследователей, изучении основных стадий синтеза адсорбентов

и катализаторов на промышленном оборудовании ООО «ИСХЗК».

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка способов приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$;
2. Установление основных стадий кристаллизации цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ с использованием аморфных алюмосиликатов природного и синтетического происхождения;
3. Определение влияния катионного обмена на химический и фазовый состав, характеристики пористой структуры цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$;
4. Определение влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$;
5. Выявление адсорбционных свойств цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в осушке и очистке природного газа от H_2S , RSH и CO_2 ;
6. Определение каталитических свойств катион-декатионированных и деалюминированных цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ в трансалкилировании диэтилбензолов и бензола в этилбензол, олигомеризации различных олефинов, получении пиридинов мультикомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком, а также 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком, гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, синтезе хинолинов взаимодействием анилина с глицерином.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность научных положений и полученных результатов основывается на большем объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологичных приборах с современным программным обеспечением. Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области синтеза цеолитсодержащих материалов и литературными данными. Положения, выносимые на защиту, прошли

рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах, а также обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научно-практических конференциях: Всероссийской конференции «Техническая химия. Достижения и перспективы» (г. Пермь, 2006 г.), XI Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (г. Москва – Клязьма, 2007 г.), Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (г. Москва, 2007 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2007 г.), V Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Москва, 2008 г.), III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Звенигород, 2009 г.), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2015» (г. Уфа, 2015 г.), VII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Звенигород, 2015 г.), V Международной конференции-школе по химической технологии «Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии» (г. Волгоград, 2016 г.), VIII Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018 г.), «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (г. Новосибирск, 2018 г.), «Нефть и газ-2020» (г. Москва, 2020 г.), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2020 г.), «Актуальные проблемы науки и техники-2020» (г. Уфа, 2020 г.), «Роскатализ» (г. Казань, 2021 г.), «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Грозный, 2021 г.), «Нефть и газ-2021» (г. Москва, 2021 г.).

Личный вклад автора состоит в постановке задач, выборе объектов и методов исследования, разработке методов синтеза, исследовании свойств синтезированных материалов, а также обсуждении, обобщении и оформлении полученных результатов исследований. Все представленные в диссертации

результаты, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы **105** работ, из которых **31** статья в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, **2** главы в книгах, тезисы **55** докладов на международных и российских научно-практических конференций, а также **17** патентов РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 332 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы и список литературы (308 наименований). Текст содержит 93 рисунка, 115 таблиц и 16 схем.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Современные тенденции в синтезе и применении цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов

Цеолиты представляют собой водные кристаллические микропористые алюмосиликаты, содержащие в порах катионы элементов I и II групп Периодической системы. Благодаря особенностям кристаллической структуры и химического состава, которые придают цеолитам уникальные свойства, синтетические цеолиты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве ионообменников, адсорбентов и катализаторов. В настоящее время известно 34 природных и около 100 разновидностей синтетических цеолитов [1-5].

Основными областями применения природных цеолитов являются строительство, сельское хозяйство, охрана окружающей среды и фармацевтическая промышленность [6-10]. По состоянию на 2018 год мировое производство природных цеолитов составляло свыше 3,5 млн. тонн. Причинами широкомасштабного использования природных цеолитов является доступность богатой цеолитом породы по низкой цене и отсутствие конкурирующих минералов и горных пород по сопоставимым ценам. В то же время адсорбенты и катализаторы, приготовленные с использованием природных цеолитов, менее эффективны, чем аналоги, приготовленные с применением синтетических цеолитов, поэтому к настоящему моменту синтезировано уже около 250 цеолитов и цеолитоподобных материалов [11]. Однако в силу тех или иных причин в настоящее время только малая часть, а именно, цеолиты A, X, Y, L, ферриерит, морденит, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-23, силикалит-1, Beta, MCM-22, Rho, Eu-1, TS-1, SAPO-11 и SAPO-34 нашли промышленное применение [1,12].

С момента внедрения первых синтетических цеолитов в качестве нового класса промышленных материалов в 1954 г их мировое производство выросло до 1,86 млн. тонн в 2014 г. [13].

Основные области применения - ионообменные материалы, адсорбенты и

катализаторы. Крупнейшая по объему (72%) область применения синтетических цеолитов — это моющие средства [12]. В странах, в которых законодательно запрещено использование в (СМС) триполифосфата натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), в качестве катионообменников для удаления катионов жесткости из воды применяют цеолиты А или Р. Их содержание в СМС может достигать 25%мас. В 2014 году для этих целей использовано ~ 1,4 млн. тонн цеолитов [13]. В настоящее время цеолиты для СМС в Россию импортируются из-за высоких цен на сырье (тригидрат алюминия) для их производства.

Вторая по объему область применения синтетических цеолитов — это различные цеолитсодержащие катализаторы (~17%), при этом в стоимостном выражении на них приходится около 55% от общего объема продаж цеолитсодержащих материалов [12]. Потребление цеолитных катализаторов в 2014 г. в мире оценивалось в ~300 тыс. т [12], из которых в нашей стране - не более 10 тыс. тонн, в основном, это катализаторы крекинга нефтяных фракций.

Применение синтетических цеолитов в адсорбционных процессах разнообразно и включает осушку и очистку от сернистых соединений природного, попутного и нефтезаводских газов, нефтехимических потоков (например, этилена и пропилена), хладагентов, стеклопакеты, разделение, например, ксилолов, нормальных парафинов и разделение воздуха для получения кислорода (процессы адсорбции PSA или вакуумной адсорбции процесс VPSA). Мировое производство цеолитных адсорбентов в 2014 г. оценивалось в 180-200 тыс. т [13], из них в России производилось не более 2 тыс. т/год, в основном, для процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного, попутного и нефтезаводских газов, этилена и пропилена [13]. Цеолитсодержащие адсорбенты для стеклопакетов в нашу страну импортируются.

Различные вопросы, в том числе, и промышленного производства цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов, а также их применения в мире подробно описаны в литературе [1,4,5,12,14-22].

1.1 Способы синтеза гранулированных цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов

Первой стадией приготовления гранулированных цеолитсодержащих материалов является синтез высокодисперсных цеолитов. Эффективность использования любого цеолита в той или иной области зависит от его химического и фазового состава, степени кристалличности, характеристик пористой структуры и дисперсности кристаллов. Высокие значения перечисленных характеристик достигаются условиями синтеза (Таблица 1.1). Необходимо отметить, что конкретные значения параметров приготовления высокодисперсных цеолитов являются «ноу-хау» предприятий-производителей.

Таблица 1.1 - Условия кристаллизации порошкообразных цеолитов

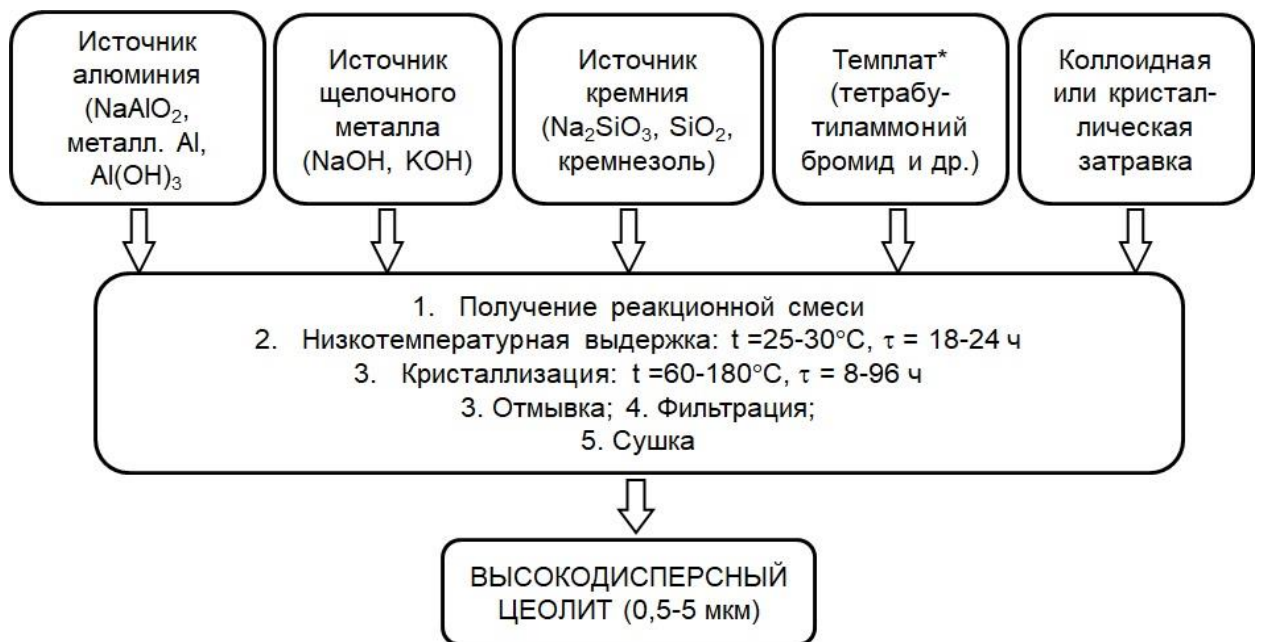
Цеолит	Условия кристаллизации			Литературный источник
	Состав реакционной смеси	Температура, °С	Продолжительность, ч	
А	$(2,0-2,4)\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(2,0-2,4)\text{SiO}_2\cdot(60-100)\text{H}_2\text{O}$	60-70	8-12	[4]
Х	$(2,0-2,4)\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(3,0-3,5)\text{SiO}_2\cdot(60-100)\text{H}_2\text{O}$	90-95	20-24	[4]
У	$(2,0-2,2)\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(6,0-6,5)\text{SiO}_2\cdot(150-160)\text{H}_2\text{O}$	90-95	32-48	[4]
Морденит	$(2,5-3,0)\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(12-20)\text{SiO}_2\cdot(200-300)\text{H}_2\text{O}$	125-155	5-8	[23]
ZSM-5	$(2,0-2,2)\text{Na}_2\text{O}\cdot(2,1-2,3)\text{R}^*\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(30-60)\text{SiO}_2\cdot(444-750)\text{H}_2\text{O}$	160-180	48-72	[23]

*R – катион структурообразующего агента (тетрабутиламмоний бромид, гидроокись тетраэтиламмония и т.д.)

Основными стадиями промышленного синтеза любого цеолита являются (Рисунок 1.1): смешение исходных компонентов с формированием реакционной смеси требуемого состава, низкотемпературная выдержка, собственно

кристаллизация, отмывка, фильтрация и сушка [1, 4, 15, 24].

Влияние параметров кристаллизации высокодисперсных алюмосиликатных цеолитов на кинетику кристаллизации, а также физико-химические характеристики полученных материалов подробно описаны в [1, 4, 15, 25-39]. Следует упомянуть следующие особенности, которые возникают при переходе от лабораторных синтезов к промышленному производству цеолитов. Так, в кристаллизаторах промышленных объемов на стадии смешения исходных компонентов трудно обеспечить образование однородного геля нужного состава. Оно достигается за счет использования разбавленных растворов (снижение производительности одного кубометра реакционного устройства), порядка их смешения и интенсивного перемешивания. При невыполнении этих условий не удастся в дальнейшем кристаллизовать цеолит нужного качества.



* - если необходимо в составе реакционной смеси

Рисунок 1.1 - Обобщенная схема синтеза высокодисперсных алюмосиликатных цеолитов различного структурного типа

Основным кинетическим параметром кристаллизации цеолитов является температура кристаллизации. С ее повышением сокращается продолжительность индукционного периода, а также всего синтеза. Температура процесса в ряде

случаев определяет также равновесный состав продуктов кристаллизации, поэтому скорость нагрева реакционной смеси также является важнейшим фактором. Очевидно, что реакционную смесь в промышленных кристаллизаторах гораздо труднее нагреть, чем в лабораторных условиях. Для решения этой проблемы применяют прямую подачу перегретого водяного пара в реакционную смесь, используют кристаллизаторы с паровой рубашкой или перекачку реакционной смеси через теплообменники. Проблема теплопередачи может возникнуть и при охлаждении больших объемов после кристаллизации, тогда продукты могут оставаться в горячих растворах дольше, чем необходимо [1, 24, 40].

Важной стадией производства молекулярных сит является отделение кристаллического продукта от маточного раствора и его последующая промывка для подготовки к дальнейшей переработке. Разделение твердой и жидкой фаз осуществляется с помощью фильтрации или центрифугирования. Для этих целей используют ленточные и барабанные фильтры, прессы с пластинчатым и рамным фильтром. За рубежом при производстве цеолитов с повышенной дисперсностью (менее 1 мкм) используют различные типы центрифуг [1].

Промывку обычно осуществляют на фильтрующем оборудовании. При избыточной промывке возможно частичное декатионирование цеолита [1]. Оно может представлять проблему при производстве цеолитов А и X, которые используют для приготовления адсорбентов. В этом случае катионный состав цеолита часто имеет решающее значение для применения в сорбционном процессе. Дополнительные проблемы могут возникнуть из-за появления кислотных центров при прокалке сорбента, так как олефины и некоторые ароматические соединения, могут подвергаться каталитическим превращениям при их осушке, очистке и разделении [1].

Для использования в конкретном адсорбционном или каталитическом процессе синтезированный высокодисперсный цеолит подвергают постсинтетическим обработкам. Например, при применении цеолита А в осушке реакционноспособных олефинов (этилен, пропилен и т.д.) для уменьшения

размера входных окон в большие полости до $\sim 0,3$ нм катионы Na^+ заменяют на катионы K^+ [4]. При разделении нормальных и изопарафинов C_{16+} применяют адсорбенты на основе цеолита А, в котором катионы Na^+ заменены на катионы Ca^{2+} , при этом размеры входных окон увеличиваются до $\sim 0,5$ нм [4, 5]. При адсорбционном разделении ксилолов применяют адсорбенты, содержащие цеолит ВаХ. Замены катионов Na^+ на другие катионы осуществляют с помощью нескольких катионообменных обработок в водных растворах солей [1, 4, 41-52].

В зависимости от того, какой конкретный цеолитсодержащий продукт производят, стадию ионного обмена осуществляют на высокодисперсном цеолите или уже гранулированном цеолитном материале для облегчения разделения твердой и жидкой фаз и дальнейшей обработки, а также для минимизации возможных потерь дорогостоящих металлических компонентов, которые используют при приготовлении бифункциональных катализаторов.

Существует множество способов сочетания ионного обмена, термообработки в атмосфере воздуха или водяного пара, кислотных и щелочных обработок, нанесения различных кремнийсодержащих соединений на внешнюю поверхность цеолита при приготовлении высокоэффективного катализатора для конкретной каталитической реакции [41, 53-60].

В процессах адсорбции и катализе цеолиты используют в гранулированном виде. В зависимости от аппаратного оформления адсорбционного или каталитического процесса гранулированные цеолитсодержащие материалы производят различных форм и размеров. Для реакторов с «кипящем» и движущимся слоем производят микросферические (20-150 мкм) и более крупные цеолитсодержащие катализаторы в виде сфер и гранул, соответственно. Для аппаратов с неподвижным слоем используют преимущественно экструдированные гранулы с различной формой поперечного сечения.

В производстве гранулированных цеолитных материалов существует два основных направления. Первое направление – производство гранулированных цеолитов со связующим материалом, в качестве которых при приготовлении адсорбентов используют каолинитовые и монтмориллонитовые глины, при

приготовлении катализаторов крекинга цеолит содержится в сложной композиционной матрице [1, 4, 24, 61-65]. При производстве других цеолитсодержащих катализаторов нефтепереработки и нефтехимии чаще всего применяют гидроксид алюминия со структурой бемита или псевдобемита, который на стадии прокалики сформованных и высушенных гранул переходит в γ - Al_2O_3 . Способы приготовления гранулированных цеолитных сорбентов и катализаторов, содержащих связующие вещества, включают стадии синтеза высокодисперсного цеолита требуемого структурного типа, его модификации (ионный обмен, деалюминирование и т.д.), а также последующего формования в смеси со связующим материалом в гранулы требуемой формы и размера, а также сушки и прокалики (Рисунок 1.2).

Экструзия, формование шариков и распылительная сушка являются наиболее распространенными способами приготовления гранулированных цеолитных материалов. Кроме цеолита и связующего материала при приготовлении смеси для формовки в смеситель добавляют пластификаторы и добавки, которые выгорают на стадии прокалики и создают дополнительную пористость в конечном продукте.

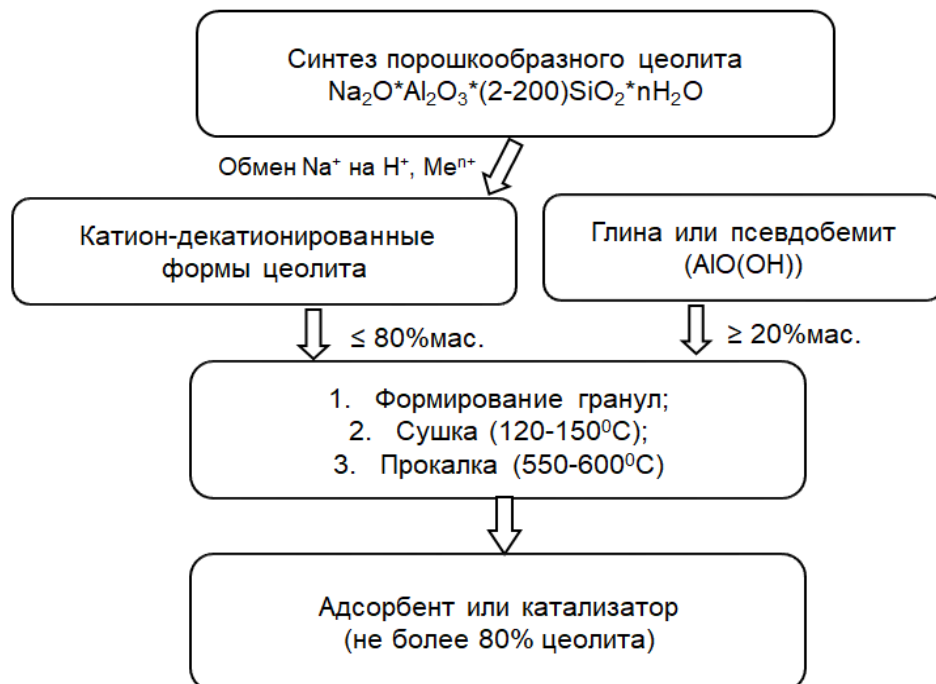


Рисунок 1.2 - Способы приготовления гранулированных цеолитов со связующим материалом

Процессы сушки и прокаливания являются неотъемлемой частью производства всех гранулированных цеолитсодержащих материалов. Только после прокаливания формируются их конечный химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры и механическая прочность. Как уже отмечалось, при высоких температурах прокаливания компоненты связующего материала могут претерпевать фазовые превращения в кристаллические формы, которые иногда прочнее, чем исходный аморфный водный оксид или гидроксид.

Многие стадии, которые используют при промышленном производстве цеолитных адсорбентов и катализаторов, также применяются при производстве аналогов, не содержащих цеолиты. Таким образом, используемые отдельные операции и оборудование можно найти во всех отраслях промышленности, производящих катализаторы и адсорбенты [24].

Возможность варьирования типом и количеством цеолита и связующего материала, введение различных добавок в состав формуемой массы позволяет без существенных изменений технологической схемы получать адсорбенты и катализаторы с желаемыми потребительскими свойствами [1, 24]. В настоящее время основное количество промышленных катализаторов производят по такой схеме. Однако введение связующего вещества в состав гранул снижает содержание цеолита и, как следствие, концентрацию каталитически активных центров. Кроме того, для таких цеолитсодержащих материалов не всегда удается достичь требуемой механической прочности для длительной эксплуатации в промышленных условиях, так как полученные гранулы адсорбента или катализатора представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита и частиц связующего материала.

В 1966 году появилась публикация [3], содержащая данные о возможности получения цеолитов, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов. Их синтез заключался сначала в грануляции смеси, содержащей источники кремния и алюминия, в первую очередь, каолин, кристаллическую затравку (цеолит) и порообразующие добавки, термообработке, кристаллизации в щелочных водных растворах, отмывке и сушке. Такие материалы получили

название гранулированных цеолитов без связующих веществ. В них содержание цеолитной фазы достигает 90-95% и предельная адсорбционная ёмкость по парам воды сопоставима с таковой для высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов.

1.1.1 Способы синтеза адсорбентов на основе гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ

Изучению и разработке способов получения гранулированных цеолитов типов А и Х без связующих веществ посвящено большое количество работ [25, 66-98].

Следует отметить, что существуют два основных способа получения цеолитных гранул без связующих веществ. По первому способу, необходимое в реакционной смеси количество натрия вводят в гранулы на стадии их кристаллизации в щелочных растворах [66-82, 88, 89, 94-98]. Другой способ предусматривает введение всего необходимого количества NaOH, либо некоторую его часть, в состав гранул при формовке исходных гранул, которые затем кристаллизуют [83-87, 90-93].

Влияние химического состава реакционной смеси на результаты кристаллизации в цеолиты А и Х аморфных алюмосиликатных гранул, отличающихся способом получения, химическим составом, пористой структурой, формой и размером, подробно исследовано в [67, 68]. В этих работах соотношения кристаллообразующих компонентов изменяли в широком диапазоне реакционных смесей (РС). Целью проведенных исследований был выбор оптимальных областей составов, обеспечивающих воспроизводимое получение цеолитов А и Х, имеющих высокие адсорбционные и прочностные характеристики. В предварительных экспериментах для каждого из составов РС были подобраны условия кристаллизации, которые позволяли получать цеолитные гранулы с высокой степенью кристалличности.

Необходимо отметить, что для кристаллизации алюмосиликатных гранул,

отличающихся способом получения, химическим составом, пористой структурой, формой и размером гранул характерны одни и те же закономерности. Однако, гранулы цеолита А с высокой степенью кристалличности и, следовательно, обладающими наилучшими адсорбционными характеристиками синтезируются лишь в случае использования рентгеноаморфного алюмосиликата в качестве исходного материала. Кроме того, необходимым условием являлось наличие у данного материала развитой пористой структуры, которая обеспечивает снижение диффузионных ограничений при взаимодействии материала с раствором и облегчает образование рентгеноаморфного алюмосиликата натрия - предшественника цеолита при кристаллизации.

В работах [67, 68] также было показано, что при кристаллизации алюмосиликатных гранул в цеолиты А и Х необходима предварительная низкотемпературная (~30°C) термохимическая обработка гранул в кристаллизационном растворе, в результате которой происходит образование рентгеноаморфного алюмосиликата натрия. Только в случае соблюдения этого условия при дальнейшей кристаллизации при 60-80°C для цеолита А и 90-95°C для цеолита Х в течение 18-24ч получают цеолитные гранулы высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.

В работах [77, 78] приведены способы получения на основе каолина гранулированных цеолитов, не содержащих связующих веществ, которые отличаются порядком технологических операций и предусматривают формовку алюмосиликатных гранул без добавления NaOH.

Однако при использовании каолина возникают свои проблемы. Так, для синтезируемых только из каолина цеолитсодержащих гранул характерны такие недостатки как недостаточная степень кристалличности (не превышает 80%мас.), присутствует примесь цеолита типа гидросодалита (до 5,0% мас.). Кроме того, их адсорбционные свойства находятся на уровне цеолитов, гранулированных со связующим материалом.

По нашему мнению, одна из причин перечисленных недостатков - меньшая по сравнению с гелями реакционная способность метакаолина, и, как следствие,

наблюдается низкая скорость кристаллизации, а другая заключается в том, что сформованные только из каолина гранулы диаметром 2-4 мм после прокалики при 550-650°C приобретают чрезвычайно плотную пористую структуру и становятся малопроницаемыми для раствора гидроксида или алюмината натрия. Кристаллизация таких гранул происходит только на поверхности и не затрагивает их внутренних слоев.

Наконец, третьей проблемой является отсутствие развитой вторичной пористой структуры цеолитных гранул, что значительно снижает их адсорбционную емкость в динамическом режиме.

Для увеличения проницаемости гранул перед кристаллизацией в состав формируемых гранул вводятся различные добавки, способствующие образованию пор [71, 72].

Согласно [72], каолин смешивают с отходом производства алюминиевых изделий методом электрополировки или гидроксидом алюминия в количестве, обеспечивающем мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 1,5-1,7. Полученную смесь гранулируют, сушат, прокалывают при 550-800°C и кристаллизуют в растворе гидроксида натрия.

Один из разработанных авторами [76] способов предусматривает использование метакаолина в качестве добавки, разрыхляющей структуру гранул. Сущность данного метода заключается в смешении порошков каолина и метакаолина в соотношении (90-10) / (10-90) %мас. В качестве метакаолина используют каолин, предварительно подвергнутый прокалике при 550-800°C в течение 2-6 ч. Полученную однородную смесь увлажняют водой и гранулируют методом экструзии. Сформованные гранулы высушивают, а затем прокалывают при 550-800°C в течение 2-6 ч с целью аморфизации каолина в составе гранул. В результате получают механически прочные рентгеноаморфные гранулы с разрыхленной пористой структурой, способные кристаллизоваться в щелочном алюминатном растворе в цеолит А. при следующих диапазонах составов РС: $(1,2-1,4)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,8-2,0)\text{SiO}_2 \cdot (40-50)\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизацию проводят по ступенчатому температурному режиму: сначала при 20-30°C в течение 12-14 ч,

затем при 60°C – 12-24 ч и, наконец, при 95-98°C – 12-24 ч. Гранулы цеолита отмывают водой от избытка гидроксида натрия до рН 10,5-11,5 и высушивают. Разработанный способ позволяет получать гранулированный цеолит А без связующих веществ с высокими физико-механическими свойствами (Таблица 1.2) [76].

Введение в смесь более 90 % мас. каолина и, соответственно, менее 10 % мас. метакаолина приводит к снижению адсорбционных свойств и степени кристалличности гранул цеолита А (Таблица 1.2, образец 4).

При смешивании менее 10 % мас. каолина и, соответственно, более 90 % мас. метакаолина происходит образование непрочных гранул, которые разрушаются при сушке, прокалке и кристаллизации с образованием цеолитной крошки (Таблица 1.2, образец 5).

Таблица 1.2 - Условия приготовления смесей каолина и метакаолина и свойства гранулированного цеолита А без связующих веществ [76]

Наименование	Образцы цеолита А						
	1	2	3	4	5	6	7
Соотношение каолин:метакаолин, % мас.	90:10	50:50	10:90	95:5	5:95	50:50	50:50
Температура прокаливания каолина при получении метакаолина, °С	800	650	550	650	650	400	950
Данные фазового рентгеновского анализа (тип цеолита)	А	А	А	А	А	А	А+ мулит+ кристобаллит
Степень кристалличности, % мас. цеолита А	85	90	90	45	90	60	65
Механическая прочность на раздавливание, кг/гран.	20	18	16	22	Крошка	19	16
Насыпная плотность, г/см ³	0,97	0,95	0,92	1,0	–	0,98	0,91

Использование метакаолина, прокаленного при температуре менее 550°C (Таблица 1.2, образец 6), ухудшает его разрыхляющие свойства при смешении с каолином и вызывает образование цеолита А с пониженными адсорбционными свойствами и степенью кристалличности.

Использование метакаолина, прокаленного при температуре выше 800°C (Таблица 1.2, образец 7), вызывает частичное образование в метакаолине вместо дисиликата алюминия других фаз: крестобаллита – кристаллического оксида кремния и муллита — кристаллической фазы состава $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$.

При уменьшении времени прокаливания каолина в метакаолин (менее 2 ч) при 550-800°C может происходить неполная аморфизация каолина и ухудшение разрыхляющих свойств такой добавки метакаолина. Увеличение времени прокаливания свыше 6 ч экономически невыгодно из-за увеличения расхода энергоресурсов. Следует отметить, что авторам [76] достичь в рамках данного способа максимальной степени кристалличности гранул не удалось.

С учетом вышеизложенного авторами [76] был рассмотрен другой вариант приготовления гранулированного цеолита А. Этот вариант предусматривает для увеличения степени кристалличности цеолита до величины, близкой к 100%, использование в качестве разрыхляющей добавки высокодисперсного цеолита типа А, который смешивают с каолином в соотношении (30-70)/(70-30) % мас. соответственно. В данном случае вводимый высокодисперсный цеолит служит не только «разрыхляющей» добавкой, но и, одновременно, является составной частью готового гранулированного продукта. Сформованные гранулы высушивают, прокаливают и кристаллизуют. Введение цеолита не только повышает фазовую чистоту продукта, но и позволяет значительно сократить продолжительность синтеза.

Можно предположить, что ускорение кристаллизации происходит вследствие того, что высокодисперсный цеолит А, предварительно введенный в состав гранул ксерогеля, выступает в роли кристаллической затравки. Высокая щелочность реакционных смесей вызывает интенсивную перестройку структуры рентгеноаморфной части гранул, что способствует росту цеолитной фазы и

образованию поликристаллического сростка в результате переконденсации и ориентированного наращивания на гранях подложки-затравки. Дальнейшие исследования показали, что, чем выше степень кристалличности и меньше размер индивидуальных кристаллов и сростков порошкообразного цеолита, используемого для формовки исходных гранул, тем выше качество гранулированного цеолита А без связующих веществ.

В работах [71, 79] также предлагается при получении гранулированного цеолита А без связующих веществ использовать порошкообразный цеолит А. Его вводят в количестве 10-70 %мас., считая на каолин (предпочтительно 25-70 %мас.). Смесь увлажняют и гранулируют. Сформованные гранулы высушивают, а затем прокаливают при 600-650°C в течение 6-12 ч. Прокаленные гранулы кристаллизуют в водном растворе гидроксида натрия в течение 24 ч при 60°C, затем еще 24 ч при 95°C. Необходимо отметить, что авторы указанных выше работ не приводят адсорбционные характеристики синтезированных цеолитов.

В работах [83-87, 90-93] гранулированный цеолит А был синтезирован из смеси метакаолина и гидроксида натрия. Для интенсификации твердофазных процессов проводилась механохимическая активация [83, 85] или ультразвуковая обработка [86, 90, 91] исходных смесей. После формования гранулы прокаливали и подвергали гидротермальной кристаллизации. Прокаливание – одна из ключевых стадий, на которой происходит не только набор прочности гранул за счет образования формирования керамических (мостиковых) связей между частицами, но и синтезируются прекурсоры для последующего формирования каркаса цеолита.

Прокофьевым Ю.Ю. и др. [83, 85] было показано, что механохимический синтез цеолита А требует безводных ингредиентов (метакаолин, оксид алюминия и алюминат натрия). Присутствие структурной воды в сырье (каолин, гидроксид алюминия и гидроалюминат натрия) приводит к образованию в продуктах синтеза нежелательных примесей содалита или нефелина. Кроме того, для получения фазово чистого цеолита А при синтезе необходимо использовать алюминат натрия кубической или тетрагональной структуры с параметрами решетки,

близкими к параметрам цеолита. Подобный алюминат выполняет роль структуроопределяющего агента (темплата). Алюминаты натрия с другими кристаллическими структурами и другими параметрами решетки приводят к образованию в продуктах синтеза примесной фазы содалита.

Существует оптимальное время механохимической активации (МХА), которое определяется синтезом алюмината натрия с требуемой кристаллической структурой. Было найдено оптимальное время МХА в вибрационной мельнице. Это время определяется двумя факторами, такими как синтез алюмината натрия с кубической или тригональной сингонией и отсутствие алюмината натрия с другими кристаллическими структурами (например, орторомбической сингонией). Для вибрационной валково-кольцевой мельницы, используемой в работе [83], оптимальное время МХА находится в пределах 5-7 минут.

В работах [90, 91] было исследовано влияние состава исходной смеси и влияние ультразвука на синтез гранулированных цеолитов без связующего. В качестве исходного материала использовались твердые смеси $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 и SiO_2 с атомными соотношениями Si/Al , равными 1 или 2. Ультразвук с частотой 22 кГц применялся для предварительной обработки суспензий исходных компонентов.

Было обнаружено, что при соотношении $\text{Si}/\text{Al} = 1$ после термической обработки при 650°C синтезируются алюмосиликаты натрия кубической сингонии. Последующая кристаллизация гранул в 2 М растворе NaOH приводит к образованию трех типов цеолитов (NaP , содалит, NaA). Орторомбические и моноклинные системы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ формируются при термической обработке гранул с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 2$. После гидротермальной кристаллизации полученных гранул в 2 М растворе в качестве основного продукта образуется цеолит NaP с примесью содалита. Кристаллизация гранул в 6 М растворе NaOH приводит к формированию только содалита.

Предварительная обработка ультразвуком вызывала морфологические изменения твердой фазы, которые прослеживались на всех этапах получения гранулированных цеолитов. Показано, что морфологические различия

определяют фазовый состав и размер кристаллитов после гидротермальной кристаллизации.

Основными технологическими недостатками этого способа являются:

- сложность прокалики порошкообразного каолина;
- сложность формовки щелочной массы, которая требует точной дозировки содержания гидроксида натрия и воды.

Все вышеописанные способы получения гранулированных цеолитов предусматривают приготовление формовочной смеси в виде густых паст. Однако для получения гранул могут быть использованы и жидкие, текучие суспензии. При этом формовку гранул осуществляют методом распылительной сушки в потоке дымовых газов. В результате получают микросферические гранулы диаметром $50 \div 400$ мкм, которые затем кристаллизуют в цеолит А.

В работах [94, 98] предложен метод получения микросферических цеолитов А и Х без связующих веществ. Для получения прочных гранул и увеличения пластичности смеси при грануляции каолин смешивают с раствором силиката натрия (3-5 % мас.). Мольное соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 2,1-2,3. Смесь тщательно перемешивают до однородного состояния, а затем проводят диспергацию в присутствии воды в шаровой мельнице. Полученную суспензию каолина в воде с содержанием каолина 200-350 г/л подвергают распылительной сушке в потоке дымовых газов. Микросферические каолиновые частицы прокаливают при $530-620^\circ\text{C}$ в течение 8-12 ч и кристаллизуют в щелочном алюминатном растворе в цеолит А при $60-95^\circ\text{C}$. Готовый цеолит обладает высокой износоустойчивостью, позволяющей эксплуатировать его в промышленности при извлечении *n*-парафинов в кипящем слое цеолита, и адсорбционной емкостью по парам гептана равной $0,16-0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ при 20°C и относительном давлении $P/P_s=0,5$.

Получение цеолитов А без связующих веществ возможно не только в виде гранул, но и в виде моноблоков [95]. Формованные изделия получают смешением метакаолина с водой и щелочью, формовкой в моноблоки, сушкой и кристаллизацией.

Замена в цеолите А не менее половины содержащегося натрия на калий приводит к тому, что цеолит KNaA в значительных количествах может поглощать только воду, так как размер входных окон во внутренние полости кристаллической структуры цеолита составляет 0,3 нм [95]. Гранулированные адсорбенты на его основе применяют для промышленной осушки олефинов, склонных к реакциям полимеризации при температурах регенерации цеолитов, достигающих 290-300 °С.

Синтез высокоэффективного гранулированного адсорбента KNaA без связующих веществ подробно описан авторами в работе [80]. Установлено, что для получения высокоэффективного адсорбента, указанного выше, необходимо проводить три ионных обмена в гранулах цеолита NaA при 70°С, отношении концентраций Na⁺ в цеолите и K⁺ в растворе до обмена (г-экв./г-экв.) 2/1 и продолжительности одного обмена 3 ч. Показано, что в изученных условиях степень обмена Na⁺ на K⁺ в цеолите NaA составляет не более 0,65. Недостаточно глубокий обмен обусловлен тем, что определенная часть Na⁺ в цеолите недоступна для катионов K⁺, размер которых значительно превышает размеры Na⁺. Обнаружено, что при замене до 65% катионов Na⁺ на K⁺ в цеолите NaA параметры кристаллической решетки не изменяются, а предельная адсорбционная емкость цеолита по парам воды снижается на 10-15% отн.

В зависимости от области применения адсорбентов требования к их вторичной пористой структуре различны [4, 5]. Практика промышленной эксплуатации цеолитсодержащих адсорбентов показала, что одно из главных условий, определяющих эффективное использование этих адсорбентов для очистки природного газа от сернистых соединений, — наличие развитой вторичной пористой структуры в гранулах (объем – не менее 0,25 см³/г, удельная поверхность – не менее 5-6 м²/г). Развитая пористая структура обеспечивает эффективную диффузию молекул сернистых соединений с внешней поверхности гранул во внутрикристаллический адсорбционный объем в условиях, реализуемых на промышленных установках очистки газа. В то же время при осушке этилена и пропилена развитая вторичная пористая структура адсорбента

нежелательна, так как адсорбированные в ней олефины при регенерации превращаются в кокс, который блокирует поры.

Для регулирования вторичной пористой структуры гранулированных связующими материалами цеолитов предлагаются следующие приемы: использование высокодисперсного цеолита и связующего материала с развитой пористой структурой, оптимизация условий формовки и применение различных добавок, образующих при термообработке дополнительные поры [5, 80-82].

Эффективность перечисленных выше методов для регулирования вторичной пористой структуры гранулированных цеолитов типов NaA и KA без связующих веществ остается невыясненной, так как при их синтезе вторичная пористая структура формируется в несколько стадий. В исходных гранулах она образуется между частицами цеолита NaA и метаксаолина и обеспечивает массообмен между раствором и твердой фазой при кристаллизации гранул. На этой стадии для регулирования вторичной пористой структуры можно использовать методы, которые описаны выше. Процесс кристаллизации сопровождается изменением вторичной пористой структуры гранул из-за их превращения в единые сростки кристаллов цеолита NaA.

Несмотря на важность этого вопроса в литературе очень мало сведений. В [81] исследовано влияние соотношения каолина марки КЭ-3 и высокодисперсного цеолита NaA на стадии формовки гранул, введения на этой стадии добавок (крахмал, карбометилцеллюлоза, поливиниловый спирт), выгорающих при прокатке и способствующих образованию дополнительных пор. Также изучено влияние изменения режима кристаллизации (в алюминатном растворе и растворе гидроксида натрия при разных температурах и продолжительности кристаллизации) на параметры вторичной пористой структуры гранулированных цеолитов NaA и KA без связующих веществ.

Из приведенных в таблице 1.3 результатов видно, что при синтезе гранул, которые представляют собой единые сростки кристаллов цеолита типа A, параметры вторичной пористой структуры определяются, в основном, содержанием метаксаолина в исходных гранулах. При его увеличении с 30,0 до

90,0% мас. в образующихся после кристаллизации гранулах вторичная пористая структура практически отсутствует.

Таблица 1.3 – Текстура цеолита NaA, синтезированного в растворе гидроксида натрия*[81]

Состав гранул до кристаллизации, %мас.		Общий объем пор, см ³ /г	Характеристики вторичной пористой структуры**	
NaA	Метакаолин		Удельный объем, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
0	100	0,19	0,07	1,7
10	90	0,20	0,03	1,8
30	70	0,28	0,11	2,8
70	30	0,43	0,29	5,6

* - Условия кристаллизации: состав РС $2,0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2\cdot 50\text{H}_2\text{O}$; концентрация NaOH — 170,0 г/л; 30°C — 22 ч; 60°C — 24 ч.

** - данные ртутной порометрии

Таким образом, при синтезе гранулированных цеолитов NaA без связующих веществ с развитой вторичной пористой структурой содержание каолина не должно превышать 30,0% мас. Для формирования гранулированного цеолита KA, применяемого для осушки этилена и пропилена, содержание каолина КЭ-3 в смеси для формовки гранул может достигать 70,0% мас.

Выявлено [81], что из изученных выгорающих добавок наиболее эффективен поливиниловый спирт в количестве до 5,0 % от массы формуемой смеси. Увеличение пористости происходит, в первую очередь, за счет формирования макропор. Добавка поливинилового спирта в количестве до 7,0 % мас. при формовке гранул даже из чистого каолина позволяет сформировать весьма развитую вторичную пористую структуру после термообработки при 650°C, которая способствует превращению при последующей кристаллизации в щелочном растворе до 82,0% мас. метакаолина в цеолит типа NaA.

Более простой вариант синтеза гранулированных цеолитов типа X без связующих веществ предлагается авторами работы [82]. В его основу заложена идея использования в качестве дополнительного источника кремния водного

раствора силиката натрия, который одновременно является кристаллизационным раствором.

Показатели качества полученного при этом продукта приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Свойства гранулированного ($d=2\text{мм}$) цеолита X, синтезированного различными способами [82]

Показатели	Со связующим	Без связующего	
	(75 – 80) % NaX из синтетического сырья + (20 – 25) % глины	Из синтетического сырья	Разработанный способ
Степень кристалличности, %	75-80	95-98	95-98
Адсорбционная емкость по парам*, мг/см ³ :			
- бензола	60-65	72-78	71-76
- воды	100-120	140-170	140-160
- углекислого газа	20-30	45-50	45-50
- меркаптанов	70-80	105-110	105-110
Механическая прочность, кг/мм ²	0,8-1,2	0,8-1,0	1,6-1,8

* - Показатели определены в проточном режиме из смеси с воздухом при 20-25⁰С, атмосферном давлении и объеме загруженного адсорбента 150 см³. Скорость паровоздушного потока для С₆Н₆, равна 4,0±0,25 дм³/мин, при концентрации паров 12-15 мг/дм³; для Н₂О и СО₂ и меркаптанах равна 6,0±0,25 дм³/мин. при концентрации паров 13-15 мг/дм³, 10 мг/дм³ и 10 мг/м³ соответственно.

В ней же приведены для сравнения показатели качества аналога, кристаллизованного из синтетического сырья и цеолита X, гранулированного со связующим материалом. Оба образца гранулированных цеолитов X без связующих веществ по показателям качества близки и превосходят цеолит X, гранулированный со связующим материалом.

Имеются данные, в которых показана возможность синтеза гранулированных цеолитов без связующих веществ, содержащих одновременно

цеолиты А и Х [75, 84].

В работе [75] предлагается первоначально синтезировать порошкообразный цеолит Х, затем его сформовать с каолином и добавками, способствующими образованию пор в гранулы требуемой формы и размера, полученные гранулы подвергнуть термообработке для превращения каолина в метакаолин и кристаллизовать в растворе гидроксида натрия.

Авторы [84] продемонстрировали возможность получения гранулированных цеолитных сростков без связующих веществ, представляющих собой смесь из трех фаз (содалита, А и Х), для которых обычно требуется сильно щелочная среда ($\text{OH}^-/\text{SiO}_2 > 2$), методом псевдоморфного превращения. Выходы цеолитных гранул достигали значений до 7 и 4 г частиц псевдоморфов цеолитов А и Х с 3 г частиц кремнезема, соответственно. Частицы псевдоморфов цеолита содержали более 70 % мас. чистых кристаллов цеолита и были построены путем агрегации мелких кристаллов цеолитов размером 1-2 микрона. В случае цеолита Х было получено многообещающее псевдоморфное превращение в гранулы размером 70 мкм и 1 мм, но образование мелких частиц (5 микрон) избежать не удалось из-за более высокой скорости растворения кремнезема, чем скорость кристаллизации цеолита Х. Способом снижения скорости растворения кремнезема может быть использование кремнезема с малой площадью поверхности и малым объемом пор. Следовательно, для использования этих псевдоморфных частиц цеолита Х в колонном процессе необходимо выполнить предварительное просеивание для удаления мелких частиц во избежание засорения колонны. Псевдоморфные частицы цеолитов А и Х с присущей им высокой катионообменной способностью могут быть очень эффективными в непрерывных процессах, таких как основной катализ, очистка газовых потоков от CO_2 и ионообменных процессах для удаления токсичных катионов (очистки сточных вод от радиоактивных катионов).

Цеолит А может быть эффективно синтезирован из отработанных катализаторов, выбрасываемых после использования в установках каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем с помощью довольно простого метода [88], который открывает широкие возможности для

использования отработанных катализаторов. Способ заключается в смешении 50 % мас. отработанного катализатора и 50 % мас. карбоната натрия при ультразвуковой обработке, термообработке смеси в статических условиях при $800 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, гидротермальной кристаллизации реакционной смеси при $85 \pm 3^\circ\text{C}$ в закрытых сосудах. Реакционные смеси готовили путем добавления 4 М водного раствора гидроксида натрия NaOH к термообработанному продукту при перемешивании и комнатной температуре. Затем добавляли коммерческий алюминат натрия (36,5% Al_2O_3 , 29,6 % Na_2O , 33,9 % H_2O), в молярной пропорции $\text{NaAlO}_2/\text{NaOH}$ равной 0,026. Эта смесь выдерживалась в течение 24 ч при комнатной температуре без перемешивания.

1.1.2 Способы синтеза катализаторов на основе гранулированных цеолитов Y, морденита и ZSM-5 без связующих веществ

Широкие возможности для осуществления разнообразных химических превращений предоставляют каталитические системы на основе цеолита Y. В пористой кристаллической структуре различных катион-декатенированных форм этого цеолита присутствуют сильные кислотные центры, которые проявляют каталитическую активность в реакциях кислотно-основного типа, например, в крекинге углеводородов, алкилировании бензола и его гомологов олефинами, диспропорционировании алкилароматических углеводородов, алкилирования парафинов олефинами, диеновом синтезе, гидратации олефинов, их конденсации и полимеризации.

Традиционные способы приготовления гранулированных цеолитсодержащих катализаторов предусматривают синтез порошкообразных цеолитов того или иного структурного типа в требуемых катион-декатенированных формах и последующую формовку в гранулы в смеси со вторым компонентом (связующим материалом). Выбор второго компонента основывается на обеспечении формирования транспортных пор к каталитически активным центрам цеолита и определенной механической прочности получаемых

гранул.

В качестве второго компонента обычно используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при последующей термообработке гранул превращается в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание последнего в катализаторе составляет от 30 до 50%мас. Введение в состав гранул указанного количества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно снижает в них концентрацию каталитически активных центров в сравнении с порошкообразными цеолитами и не всегда обеспечивает механическую емкость получаемых катализаторов. Кроме того, в некоторых случаях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализирует протекание побочных реакций. Следует отметить, что при синтезе псевдобемита образуются значительные объемы загрязняющих стоков.

Первые образцы гранулированных цеолитов Y без связующих веществ описаны в работе [99]. Её авторами предлагаются два способа их приготовления, основанные на применении в качестве сырья порошкообразного силикагеля, каолина и метакаолина.

По первому способу реакционные смеси готовят смешением метакаолина с силикагелем и раствором гидроксида натрия. Полученную при этом густую пасту формуют в гранулы, которые затвердевают при комнатной температуре. Гранулы подвергают термообработке при 650°C в течение 6 ч и кристаллизуют в растворе NaOH при следующих мольных соотношениях кристаллообразующих компонентов в реакционной смеси: $1,8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (40 - 70) \text{H}_2\text{O}$.

По второму способу гранулы формуют из смеси каолина и силикагеля, затем подвергают термообработке при 650°C в течение 6 ч. При этом, происходит аморфизация каолина, а возможно, и взаимодействие определенной части метакаолина с силикагелем с образованием алюмосиликата. Полученные таким образом прокаленные гранулы кристаллизуют в растворе NaOH при следующих мольных соотношениях кристаллообразующих компонентов в реакционной смеси: $(2,0 - 2,2) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (40 - 70) \text{H}_2\text{O}$. Температурный режим и продолжительность кристаллизации авторами работы [99] не приводятся.

Цеолиты, полученные по первому способу, характеризуются повышенной механической прочностью. К недостаткам этого способа следует отнести

необходимость охлаждения реакционной смеси и трудности, связанные с формовкой щелочных масс.

Этих недостатков лишен второй способ получения цеолитов, в котором формовке подвергается не содержащая NaOH реакционная масса. Но цеолиты, полученные по второму способу, характеризуются несколько пониженной механической прочностью.

В [99] показано, что процесс образования гранулированного цеолита NaY без связующих веществ и его свойства в значительной степени зависят от концентрации NaOH. Увеличение соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в реакционной смеси способствует повышению степени кристалличности и адсорбционной емкости цеолита. Однако при увеличении концентрации гидроксида натрия усиливается переход в раствор SiO_2 , снижается прочность гранул и уменьшается мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите. При кристаллизации не содержащих натрия гранул эффект частичного растворения SiO_2 проявляется в большей степени, чем и обусловлена более низкая механическая прочность гранул после кристаллизации. Содержание SiO_2 уменьшается в готовом цеолите больше, чем в случае кристаллизации гранул, сформованных с NaOH. Увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси замедляет процесс кристаллизации. Гранулы, в которых мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет более 6, после кристаллизации в течение 72 ч содержат значительное количество аморфной фазы и имеют пониженную адсорбционную емкость. Увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению механической прочности гранул в результате снижения пластичности формуемой массы.

Свойства гранулированных цеолитов типа Y без связующих веществ, полученных по обоим вариантам, представлены в таблице 1.5.

Видно, что образцы полученных материалов по своей адсорбционной ёмкости идентичны высокодисперсному цеолиту типа Y.

Таблица 1.5 – Свойства гранулированных цеолитов Y без связующих веществ [99]

Показатели	Первый способ	Второй способ	Высокодисперсный цеолит
Насыпная плотность, г/см ³	0,75	0,70	-
Мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в цеолите	4,9	4,3	4,5
Адсорбционная емкость при 20°C по парам воды при (P/Ps), (см ³ /г)			
0,1	0,25	0,27	0,29
0,5	0,26	0,28	0,30
Динамическая ёмкость* по парам воды при проскоковой концентрации, отвечающей точке росы минус 70°C, мг/см ³	155	150	-
Механическая прочность на раздавливание кг/мм ²	2,2	0,8	-

Области использования гранулированного морденита в промышленности многообразны. Полученный на основе морденита гранулированный адсорбент имеет повышенную по сравнению с цеолитами типов А и X устойчивость в кислых средах [100]. Морденит в катион-декаатионированных формах обладает высокими каталитическими свойствами в реакциях превращения углеводородов [101]. Например, натриевая форма морденита проявляет высокую активность в реакциях гидрирования непредельных соединений. Водородная форма – эффективный катализатор крекинга и изомеризации. Бифункциональные платиновые и палладиевые катализаторы на основе водородной формы морденита проявляют высокую селективность в реакциях гидрокрекинга нормальных парафиновых углеводородов.

Синтез гранулированного цеолита морденита без связующих веществ впервые описан в работе [102]. Более подробные сведения приведены в работах [99, 103-105]. Как и при синтезе гранулированных цеолитов Y без связующих веществ, в литературе описаны два способа приготовления гранулированного

морденита без связующих веществ, основанные на применении в качестве сырья порошкообразного силикагеля, каолина и метакаолина.

Способы приготовления реакционных смесей для кристаллизации гранулированного морденита без связующих веществ указаны при описании способов синтеза гранулированных цеолитов Y без связующих веществ. Кристаллизацию аморфных гранул алюмосиликата в морденит осуществляют в автоклавах при 160-250°C. В результате детального изучения кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ был найден оптимальный состав реакционной смеси для кристаллизации морденита без связующих веществ, который отвечает формуле: $(1,0-3,0) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (10-15) \text{SiO}_2 \cdot (40-100) \text{H}_2\text{O}$ [99].

Свойства синтезированных цеолитов приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Свойства гранулированного цеолита морденита без связующих веществ [99]

Показатели	Первый способ получения морденита	Второй способ получения морденита	Порошкообразный морденит
Насыпная плотность, г/см ³	0,75	0,70	-
Удельная теплота смачивания водой, кал/г	37	38	40
Динамическая активность по парам воды при проскоковой концентрации, отвечающей точке росы -70°C, мг/см ³	70	80	-
Мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите	10	10	10,0
Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ²	1,2	0,8	-
Адсорбционная емкость (см ³ /г) при 20°C по парам воды при относительном давлении:			
0,1	0,13	0,13	0,13
0,5	0,13	0,13	0,14

Гранулированные цеолиты ZSM-5 без связующих веществ в различных катион-декатенированных формах используют в качестве катализаторов для процессов крекинга и гидрокрекинга, изомеризации *n*-парафинов и нафтен, полимеризации и олигомеризации олефиновых или ацетиленовых соединений, риформинга, алкилирования и изомеризации, а также диспропорционирования алкилзамещенных ароматических соединений [106].

Как и при синтезе гранулированных низкомолекулярных цеолитов без связующих веществ, так и при синтезе высокомолекулярных цеолитов без связующих веществ, кристаллизацию осуществляют в растворе [106-114] или без него [115-124].

В [106] предлагается гранулированный цеолитный катализатор, в котором кристаллы первого цеолита связаны с кристаллами второго цеолита. Средний размер частиц последнего меньше размера первичных кристаллов. Причем, вторичные кристаллы срастаются с первичными кристаллами и покрывают их частично или полностью. Такой катализатор готовят в три стадии. На первой стадии предусмотрен синтез высокодисперсного цеолита требуемого типа, по описанным в литературе способам [125-129]. Далее полученный цеолит смешивают с силиказолом и формуют. Условия формовки зависят от области использования. Например, при получении гранул смесь гомогенизируют до получения пасты, способной к экструзии. Образовавшуюся пасту формуют в гранулы, сушат при 100-150°C в течение 4-12 ч и прокалывают на воздухе при 400 до 550°C в течение 1-10 ч. Содержание цеолита в полученном экструдате составляет от 55 до 85 %мас. Остальное приходится, главным образом, на диоксид кремния. Связанный диоксидом кремния цеолит может быть получен в форме очень малых частиц, которые находят применение в процессах крекинга углеводородных фракций в псевдооживленном слое катализатора.

Учитывая, что при кристаллизации присутствует жидкая фаза, находящаяся вне гранул, то может происходить изменение формы гранул или их разрушение, поэтому другой подход к синтезу гранулированных цеолитов ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, Beta и SSZ-32 без связующих

веществ приведен в работах [115-124]. Кристаллизация цеолита проходит в гранулах в отсутствие внешней (вне гранул) жидкой фазы. При таком способе получения гранулированных цеолитов без связующих веществ готовят реакционную смесь, содержащую источники кремния и алюминия, органический темплатный агент (способный образовывать цеолит необходимого структурного типа) и достаточное для придания смеси формы количество воды. Наиболее подробно такой подход при кристаллизации цеолита ZSM-5 без связующих веществ рассмотрен в работах [120, 124].

Согласно публикации [120] для введения в состав реакционной смеси компонента кремния используют силикаты, гидрогель диоксида кремния, кремниевую кислоту, коллоидный диоксид кремния, белую сажу, тетраалкилортосиликаты, силикагель или глины. В качестве сырья, содержащего алюминий, предлагают алюминаты натрия, оксид алюминия, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, каолинитовые глины.

В реакционную смесь наряду с кремнием и алюминием могут быть добавлены соединения титана, хрома, германия, галлия, железа и бора.

Органический темплатный агент формирует цеолит заданного структурного типа. Источниками органических азотсодержащих катионов служат первичные, вторичные или третичные амины, а также четвертичные аммонийные соли. Требуемое количество темплатного агента для получения высококремнеземных цеолитов меньше, чем в синтезах высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов. Мольное соотношение темплатного агента к SiO_2 в реакционной смеси составляет от 0,01 до 0,3.

Реакционная смесь может содержать один или более одного источника таких щелочных металлов, как литий, натрий и калий в виде гидроксидов, нитратов, сульфатов, галогенидов, оксалатов, цитратов и ацетатов. Мольное соотношение щелочной металл/диоксид кремния составляет от 0,05 до 0,3. Соединение щелочного металла также является источником гидроксид иона. Как правило, синтез цеолитов осуществляется при мольном соотношении OH^-/SiO_2 в реакционной смеси от 0,05 до 0,3 и pH смеси, равной 8-14.

Реакционную смесь формуют в гранулы. Сформованные гранулы получают в виде экструдатов, шариков, таблеток, агломератов и микросферических гранул требуемого размера и формы. Перед формованием можно изменить содержание воды в смеси (путем высушивания или добавления жидкости) для того, чтобы получить гранулы, которые сохраняют свою форму после грануляции. Как правило, содержание воды составляет от 30 до 50%мас. от массы реакционной смеси. Для обеспечения высокой механической прочности на раздавливание в гранулы, как правило, вводят природные глины - бентонит, каолин, монтмориллонит, сепиолит и аттапульгит. Введение целлюлозы в эту смесь улучшает условия формования и физико-химические свойства образующихся гранул.

Предпочтительный интервал химического состава исходных гранул (моль/моль) указан ниже:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12 - ∞
M^+/SiO_2	0,03 - 0,5
R/SiO_2	0,01 - 0,3
OH^-/SiO_2	0,05 - 0,3
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	1 - 3

где M^+ - катион щелочного металла, R - темплатный агент.

В соответствии с литературными данными [120] кристаллизацию гранул проводят в автоклаве под избыточным давлением при 100-170°C в течение от 3 ч до 4 суток. Синтезированные в указанных условиях гранулы содержат не менее 90%мас. цеолита. После завершения кристаллизации гранулы цеолита без связующих веществ промывают водой, а затем высушивают при 90 - 150°C в течение 8-24 ч. По такому способу можно синтезировать гранулированные цеолиты без связующих веществ указанных выше типов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ больше 12. Тип полученного цеолита зависит от ряда факторов: условий кристаллизации, конкретного состава реакционной смеси и типа используемого темплатного агента [120].

Важной отличительной чертой рассматриваемого способа является малый

размер образовавшихся кристаллитов цеолита, из которых состоит гранула. Обычно кристаллы цеолита имеют диаметр менее 1 мкм. Изменяя условия кристаллизации, можно получить кристаллы цеолита с диаметрами менее 0,1 мкм. Этому результату добиваются снижением температуры кристаллизации, увеличением содержания алюминия в реакционной смеси и/или снижением содержания воды в гранулах перед их кристаллизацией [120].

В зависимости от области применения, полученные таким образом, цеолиты используют в том виде, в котором они сформированы при синтезе или получают катион-декаатионированные формы ионным обменом.

Методы ионного обмена включают непосредственный контакт гранулированного цеолита с раствором, содержащим соль желаемого катиона или катионов [120]. Типичные ионообменные катионы включают катионы таких металлов, как Ga, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Fe и Co. В качестве солей предлагают использовать хлориды или иные галогениды, нитраты и сульфаты металлов. Ионный обмен проводят перед или после термообработки цеолита. Затем цеолит промывают водой и сушат при 65-315°C. Цеолит прокаливают на воздухе или в токе инертного газа при 200-820°C в течение 1-48 ч для получения каталитически активного алюмосиликата.

Металлы могут вводиться в кристаллическую решетку цеолитов введением желаемых металлов в виде ионов в исходные рентгеноаморфные гранулы перед кристаллизацией.

В [124] описывается способ получения гранулированного без связующего кристаллического цеолита ZSM-5, включающий пропитку твердых частиц силикагеля раствором реакционной смеси с получением прекурсора, характеризующегося составом, соответствующим области кристаллизации цеолита ZSM-5. В прекурсор мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет не менее 30, мольное отношение $\text{MeOH}:\text{SiO}_2$ менее 0,3, где MeOH - гидроксид щелочного металла, мольное отношение $\text{R}:\text{SiO}_2$ в диапазоне от 0,02 до 0,20, где R - органический темплат, пригодный для кристаллизации цеолита ZSM-5. После пропитки силикагеля раствором реакционной смеси прекурсор подсушивают до

остаточной влажности 15-25% мас. при температуре не более 30°C. Затем осуществляют кристаллизацию при повышенной температуре в отсутствие свободной воды, промывку и сушку твердых частиц, имеющих форму, идентичную форме частиц исходного силикагеля. Полученный продукт обладает 100%-ой степенью кристалличности, объемом пор 0,25 см³/г, объемом микропор 0,12 см³/г, объемом макропор 0,62 см³/г, концентрацией кислотных центров равной 570 мкмоль/г и прочностью гранул 10 Н/мм².

Недостатком приведенного способа получения цеолита ZSM-5 без связующего является сложность получения прекурсора необходимой влажности. Увеличение или уменьшение температуры подсушивания приводит к градиенту распределения компонентов пропитывающего раствора по объему частицы прекурсора или уменьшению прочности гранул.

Практический интерес представляют публикации [130, 131], содержащие данные о синтезе цеолита ZSM-5 в виде износоустойчивых микросферических гранул и представляющих собой единый поликристаллический сросток. Синтез подобных алюмосиликатов проходит в несколько стадий, а именно синтез силикагелей на основе растворов силиката натрия и серной кислоты при рН, равном 3 с получением микросферического ксерогеля методом распылительной сушки, последующая промывка ксерогеля от сульфата натрия, сушка и прокалка отмытых микросферических гранул при 600°C в течение 8 ч и, наконец, кристаллизация с использованием в качестве органического темплата моноэтаноламина (МЭА), введенного в состав гранул, содержащих в соотношении 0,04МЭА·0,04Na₂O·0,02Al₂O₃·SiO₂·10H₂O.

В таблице 1.7 приведены результаты изучения влияния рН среды на свойства силикагеля и цеолита ZSM-5, приготовленного на его основе. Видно, что увеличение концентрации органического и щелочного компонентов в РС выше оптимального ведет к росту содержания кристаллической фазы в гранулах, но при этом происходит снижение механической прочности последних. Рост мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ в РС с 50 до 100 также приводит к снижению прочности гранул.

Таблица 1.7 – Влияние pH среды на свойства силикагеля и синтезированных на его основе пентасилов [131]

№ п/п	pH кремнегеля	Износоустойчивость аморфных гранул	Характеристика образцов цеолита *			
			Фазовый состав	Адсорбционная емкость по парам <i>n</i> -гептана, см ³ /г, при 20 ⁰ С и p/p _s		Износоустойчивость, %мас.
				0,1	0,5	
1.	3,0	80-85	ZSM-5	0,16	0,17	70-80
2.	3,5	70-75	ZSM-5	0,15	0,17	35-45
3.	4,0	60-65	ZSM-5	0,16	0,17	20-30
4.	4,5	50-55	ZSM-5	0,16	0,17	10-15
5.	8,0	30-40	ZSM-5	0,16	0,17	2-5
6.	9,0	20-30	ZSM-5	0,16	0,17	пыль

* - Состав РС: 0,04МЭА· 0,04 Na₂O·0,02Al₂O₃·SiO₂·10H₂O. Время кристаллизации 24 ч при 170⁰С

Синтезированный в виде поликристаллических сростков микросферический пентасил обладает степенью кристалличности, близкой к ~100%, высокой адсорбционной емкостью по гептану (0,15-0,17 см³/г) и износоустойчивостью гранул на уровне микросферических катализаторов крекинга углеводородного сырья.

1.2 Процессы адсорбционной осушки, очистки и разделения газовых и жидких сред на цеолитсодержащих адсорбентах

Для цеолитов свойственны следующие особенности в сорбции молекул различных соединений [4, 5, 132-134]. Первичная пористая структура цеолитов характеризуется микропорами строго определенного размера (менее 1 нм) и «местом» сорбции в них становится весь объем микропор, поэтому, если в объемной фазе адсорбат находится в виде пара, то в микропорах он пребывает в состоянии, близком к жидкому. Кроме того, в полостях кристаллической решетки цеолитов А и X, которые наиболее широко используются в сорбции, находится

весьма большое количество катионов. Их наличие обуславливает следующие дополнительные особенности при сорбции: влияние химической природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов (молекулярно-ситовой эффект); при обмене катионов Na^+ на другие катионы возможно изменение положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения и гидрофильности цеолитов, поэтому из смеси паров воды, CO_2 , H_2S и органических соединений цеолиты сорбируют, в первую очередь, молекулы воды. Еще одна особенность цеолитов - специфическое взаимодействие молекул адсорбата с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

В настоящее время наиболее крупнотоннажными областями применения цеолитсодержащих адсорбентов в России являются осушка и очистка природного и попутного газа от сернистых соединений и диоксида углерода [31, 46, 47, 49, 52, 135-150]. Кроме основных углеводородных компонентов, в них присутствуют такие нежелательные примеси как пары воды, углекислый газ, сероводород и меркаптаны. Влага снижает калорийность горючих газов, образует ледяные пробки, закупоривающие газопроводы и нарушающие режим работы технологических установок. Особое затруднение вызывают кристаллогидраты углеводородов – снегообразные твердые соединения, образующиеся при плюсовых температурах в условиях повышенных давлений. Соединения сероводорода и меркаптанов постепенно приводит к коррозии элементов трубопроводов, а диоксид углерода часто является причиной закупорки элементов трубопровода малого сечения.

В зависимости от месторождения содержание нежелательных примесей в природном или попутном газе меняется, поэтому для каждого месторождения предлагается конкретная технологическая схема осушки и очистки газообразных углеводородов. В то же время последней стадией, практически всегда, является адсорбционная стадия с использованием гранулированных цеолитов А и X. Принципиальная схема установки адсорбционной очистки и осушки газа представлена на рисунке 1.3.

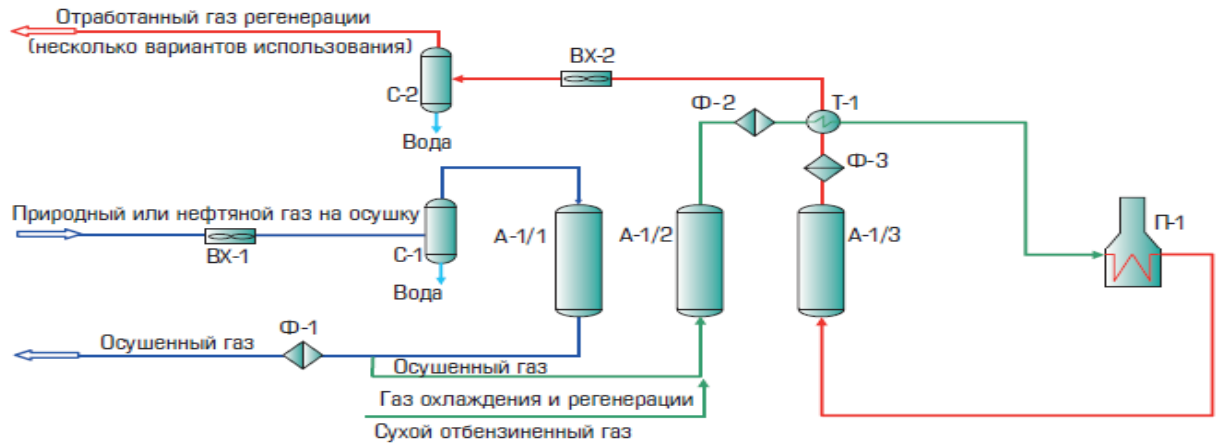


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема установки адсорбционной очистки и осушки газа: А-1/1–1/3 – адсорберы; П-1 – печь; С-1,С-2 – сепараторы; Т-1 – теплообменник; ВХ-1, ВХ-2 – воздушные холодильники; Ф-1-Ф-3 – фильтры [137]

Кроме того, цеолитсодержащие адсорбенты применяют в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для осушки этилена, пропилена и т.д., а также при осушке циркуляционного водородсодержащего газа каталитического риформинга бензиновых фракций [132-134].

Надежность и долговечность герметичных холодильных машин во многом зависит от чистоты хладагентов и смазочных масел. До 80% образующихся во фреоновых холодильных машинах загрязнений, вызывающих коррозию системы и, в конечном итоге, сгорание встроенных электродвигателей связано с присутствием влаги.

Адсорбционная осушка широко используется для восстановления отработанных трансформаторных масел, для снижения диэлектрических потерь свежих трансформаторных масел, при осушке масла цеолитами, в фильтрах непрерывной регенерации масла трансформаторов и т. д.

Процессы адсорбционного разделения смесей наиболее эффективны, когда их компоненты имеют близкие температуры кипения или неустойчивы при

температурах ректификации. В мире эти процессы применяют для разделения ароматических углеводородов и их производных (например, изомеры ксилола, пара-диэтилбензол, цимол); неароматических углеводородов (например, олефин / парафин, *n*-парафин/ изопарафин); разделение углеводов и органических кислот (например, фруктозы/глюкозы, лимонной кислоты, жирных кислот); тонкого разделения химических и фармацевтических препаратов (например, энантиомеров, витаминов) и т.д. [1, 151, 152].

В нашей стране промышленные адсорбционные процессы разделения с использованием цеолитов (процессы Парекс) используются для извлечения *n*-парафинов из фракции дизельного топлива, выделения *n*-ксилола в комплексах получения ароматических углеводородов.

Сырьем для адсорбционного выделения *n*-парафинов $C_{10}-C_{20}$ является гидроочищенная дизельная фракция 200-320°C со следующими показателями качества: плотность = 0,825-0,845; йодное число $\leq 1,6$; содержание серы $\leq 0,05\%$; ароматических углеводородов $\leq 35\%$; парафинов 18-21%. Продукция: нормальные жидкие парафины ($C_{10}-C_{20}$) с чистотой основного вещества не менее 99,1-99,5% мас.; используются в производстве биологически разлагаемых поверхностно-активных веществ (сульфонатов, высших жирных спиртов и др.), пластификаторов. Депарафинированная дизельная фракция (денормализат) имеет температуру застывания от -60 до -70°C и используется как компонент зимнего дизельного топлива. В нашей стране для этих целей производят адсорбент на основе цеолита А в Са-форме.

Адсорбционное разделение ксилолов на цеолитах более эффективно и экономично, чем кристаллизация и экстракция [1, 151]. Степень извлечения *n*-ксилола при одноступенчатом адсорбционном процессе составляет 98,4%, при кристаллизации – 60%, а при экстракции – 80%. Чаще всего для разделения ксилолов используют адсорбент на основе цеолита ВаХ.

1.3 Каталитические процессы переработки углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах

Возможность создания и регулирования силы, а также концентрации кислотных центров за счет изменения структурного типа, химического состава (декатионирование, мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, наличие других атомов в кристаллической решетке, таких как Ti, Ga, Fe, B, и т.д.), уникальные молекулярно-ситовые свойства и термическая стабильность ряда синтетических цеолитов привели к тому, что в настоящее время трудно представить каталитическую переработку органических веществ без применения цеолитсодержащих катализаторов. История промышленного производства катализаторов на основе синтетических цеолитов насчитывает более полувека.

Революционный прорыв в нефтехимии и нефтепереработке, который произошел в середине XX века и привел к существенному повышению эффективности, был связан с внедрением цеолитных катализаторов и созданием современных инновационных технологий на их основе. В настоящее время цеолиты как компоненты катализаторов применяются более чем в половине современных процессов нефтегазохимии.

Мировое производство синтетических цеолитов в 2023 году составило более 2500 тыс. тонн, из них 18 % используют в качестве компонентов катализаторов [153]. Основными преимуществами цеолитсодержащих катализаторов являются экологичность, химическая инертность, высокая химическая и термическая стабильность, широкая вариабельность структур, форм-селективность, возможность изменения свойств путем модифицирования, длительность работы, технологичность использования, а также регенерируемость, т. е. восстановление активности путем отжига кокса.

В настоящее время в промышленности применяют катализаторы, содержащие не только алюмосиликатные цеолиты, но и силикаалюмофосфаты SAPO-11, SAPO-34 [154, 155], а также титаносиликаты TS-1 [156].

На сегодняшний день в мире самыми крупнотоннажными каталитическими

процессами, в которых используются цеолитсодержащие катализаторы, являются процессы каталитического крекинга в псевдооживленном слое ($\approx 95\%$ цеолитсодержащих катализаторов, процесс FCC, цеолиты Y и ZSM-5), гидрокрекинга (цеолиты Y), гидроизомеризации C₅-C₆ парафинов (морденит), гидродеароматизации (цеолиты Y и ZSM-5), депарафинизации и изодепарафинизации топлив и масел (цеолит ZSM-5) [153]. Однако перечисленными процессами промышленное применение катализаторов на основе цеолитов не ограничивается. В таблице 1.8 и на рисунке 1.4 приведен перечень молекулярных сит, которые в настоящее время используются в качестве компонентов катализаторов многотоннажных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии, и их роль в ключевых процессах нефтепереработки.

Таблица 1.8 - Промышленные каталитические процессы переработки углеводородов с использованием цеолитсодержащих катализаторов [153]

Структурный тип (цеолит)	Каталитические процессы
FAU (HY, USY)	Каталитических крекинг ^R , гидрокрекинг ^R , гидродеароматизация и диспропорционирование полиалкилбензолов ^R
MOR (Морденит)	Гидроизомеризация n-парафинов C ₅ -C ₆ ^R , изомеризация ксилолов и диэтилбензолов ^R , диспропорционирование толуола ^R , трансалкилирование ароматических углеводородов C ₉₊ ^R
MFI (ZSM-5)	Каталитических крекинг (добавка) ^R , гидрокрекинг ^R , гидродепарафинизация ^R , диспропорционирование толуола ^R , олигомеризация олефинов C ₃ -C ₄ ^R , газофазное алкилирование бензола этиленом ^R , ароматизация олефинов
BEA (Beta)	Гидрокрекинг ^R , алкилирование бензола пропиленом, диспропорционирование полиалкилбензолов ^R , олигомеризация олефинов C ₃ -C ₄ , ацилирование
MTT (ZSM-23)	Изодепарафинизация дизельного топлива и масел ^R
LTL (L)	Ароматизация бензиновой фракции
MWW (MCM-22)	Жидкофазное алкилирование бензола этиленом или пропиленом ^R

AEL (SAPO-11)	Гидроизомеризация масел и восков ^R
CHA (SAPO-34)	Синтез низших олефинов из метанола (MTO)
MFI (TS-1)	Жидкофазное окисление фенола перекисью водорода, эпексидирование пропилена перекисью водорода
MFI (Silicalite-1)	Газофазная изомеризация циклогексаноноксима в капролактам

^R – промышленные каталитические процессы, реализованные в России

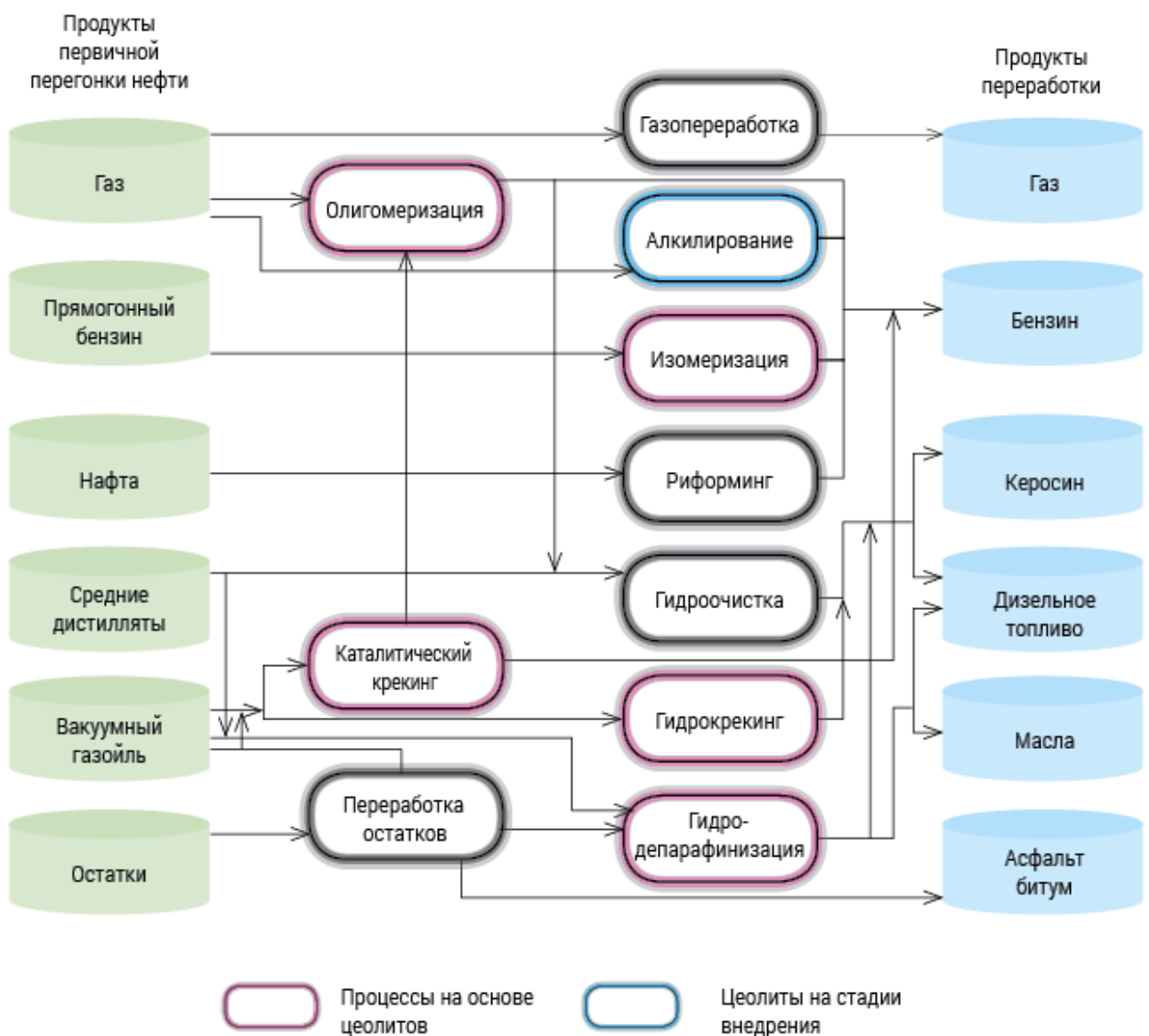


Рисунок 1.4 - Роль цеолитных катализаторов в ключевых процессах нефтепереработки [157]

Видно, что в нашей стране весьма широко используются каталитические системы на основе цеолитных материалов. В то же время из упомянутых в таблице 1.8 молекулярных сит в России производятся в промышленном масштабе только цеолиты HY, USY и ZSM-5 и на их основе – микросферические и гранулированные цеолитсодержащие катализаторы крекинга, гидрооблагораживания и гидродепарафинизации нефтяных фракций, процессов превращения отходящих нефтезаводских олефиносодержащих газов, а также низкооктановых прямогонных нефтяных или газоконденсатных бензиновых фракций в высокооктановый компонент автомобильных бензинов, катализаторы гидродепарафинизации дизельных и масляных фракций, ароматизации газообразных углеводородов, переработки спиртосодержащего сырья, облагораживания бензинов, получения высокооктанового бензина, дизельного топлива и сжиженного газа C₃-C₄ из газовых конденсатов и средних нефтяных дистиллятов, ароматизации пропан-бутановой фракции.

На базе цеолитсодержащих катализаторов созданы технологии изомеризации олефинов и их олигомеризации. В последние годы разработаны и внедрены три технологии твердофазного алкилирования на цеолитах: Alkyclean® (ABB Lummus-Albemarle), Eurofuel® (Lurgi-Süd Chemie), ExSact® (Excelus).

В нефтехимии и органическом синтезе цеолитные катализаторы применяются в процессах алкилирования бензола олефинами, ведущих к получению кумола и этилбензола, важных прекурсоров для полимерной промышленности, диспропорционирования толуола (цеолиты MCM-22, морденит и ZSM-5) и изомеризации C₈ - фракции алкилароматических углеводородов (морденит и ZSM-5), ведущих к получению ксилолов, в процессе окисления пропилена в пропиленоксид (TS-1), а также в ряде других (Рисунок 1.5).

Замена цеолитсодержащими катализаторами жидких кислот Фриделя – Крафтса или фосфорной кислоты на кизельгуре, на которых проводили, а в большинстве стран, в том числе и в России, до сих пор проводят алкилирование, позволило решить целый ряд экологических, экономических и технологических проблем, связанных с низкой селективностью, коррозией оборудования,

загрязнением окружающей среды, большим объемом сточных вод.

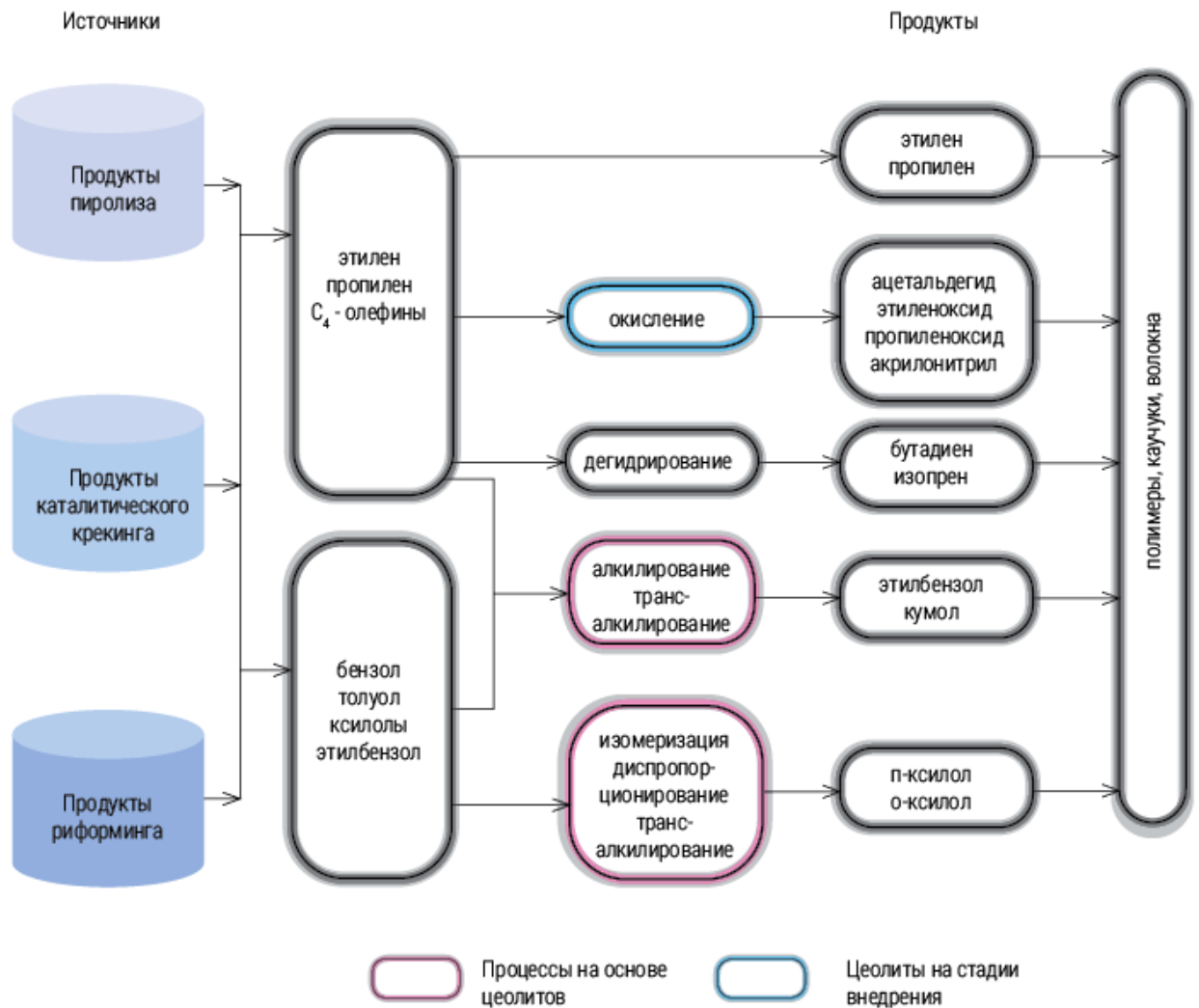


Рисунок 1.5 - Роль цеолитных катализаторов в процессах нефтехимического синтеза [157]

В области газохимии актуальной задачей сегодня является «разработка цеолитсодержащих катализаторов целевой переработки алканов, которые позволят заменить пиролитические процессы переработки газа каталитическими, а также создание новых технологий монетизации газового сырья и получения на его основе ценных продуктов для промышленности. В настоящее время в газохимии на базе цеолитов ZSM-5 и SAPO-34 внедрены процессы получения из природного газа через метанол/диметиловый эфир высокооктанового бензина (Mobil), этилена и пропилена (UOP, Lurgi, DCIP, Sinopec, JGC, ExxonMobil),

изомеризации бутена в изобутилен на цеолите FER и др.» [157]

Анализ перспектив развития нефтегазохимической отрасли в области цеолитного катализа показывает, что «первоочередной задачей здесь является разработка и внедрение отечественной технологии синтеза наноразмерных высококремнистых цеолитов ZSM-5, Beta, MCM-22 и морденита, необходимых для обеспечения действующих нефтехимических производств» [157].

Кроме того, актуальной задачей представляется «создание новых цеолитных катализаторов и технологий для обеспечения интеграции НПЗ и НХК; создания прямых процессов конверсии нефти в ценные продукты нефтехимии; реализации процессов «замкнутого цикла» – конверсии CO₂, отходов и пластиков в мономеры и топлива; осуществление конверсии биомассы в топлива и ценные химические продукты, а также конверсии метана в водород и олефины или ароматические углеводороды. Реализация этих задач позволит осуществить переход к новой энергетической политике» [157].

Заключение по главе 1

В настоящее время в мире производят в промышленных масштабах для дальнейшего приготовления адсорбентов и катализаторов следующие высокодисперсные цеолиты: A, X, Y, L, ферриерит, морденит, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-23, силикалит-1, Beta, MCM-22, Rho, Eu-1, TS-1, SAPO-11 и SAPO-34, на основе которых готовят гранулированные цеолитсодержащие адсорбенты и катализаторы различной формы и размеров по технологиям приготовления со связующими материалами и без них.

Наиболее крупнотоннажными областями применения цеолитсодержащих адсорбентов на основе цеолитов A и X являются осушка и очистка от сернистых соединений и диоксида углерода различных газовых и жидких сред. Кроме того, цеолитсодержащие адсорбенты применяют для разделения ароматических углеводородов и их производных (например, изомеры ксилола, парадиэтилбензол, цимол); неароматических углеводородов (например, олефин /

парафин, *n* - парафин/ изопарафин); углеводов и органических кислот (например, фруктозы / глюкозы, лимонной кислоты, жирных кислот); тонкого разделения химических и фармацевтических препаратов (например, энантиомеров, витаминов).

Следует отметить, что в перечисленных областях в настоящее время отечественные адсорбенты полностью заменили импортные. В промышленных процессах извлечения *n*-парафинов из фракции дизельного топлива и выделения *n*-ксилола в комплексах получения ароматических углеводородов используют как отечественные, так и импортные сорбенты. Цеолитсодержащие адсорбенты для стеклопакетов импортируются.

В нашей стране цеолитсодержащие катализаторы используются в 14 промышленных каталитических процессах превращения органических веществ (Таблица 1.8). В тоже время только потребности в катализаторах для установок каталитического крекинга вакуумного газойля, гидроизомеризации *n*-парафинов C_5-C_6 , олигомеризации олефинов C_3-C_4 в настоящее время полностью обеспечиваются производимыми в России катализаторами, не уступающими по своим эксплуатационным характеристикам импортным аналогам. В остальных перечисленных в таблице 1.8 каталитических процессах применяются импортные катализаторы.

Анализ литературных данных по синтезу гранулированных цеолитов без связующих веществ показывает, что они представляют собой единые сростки кристаллов. Синтез таких цеолитных гранул направлен на получение продуктов, обладающих высокой адсорбционной ёмкостью, сопоставимой с ёмкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов. Цеолиты в виде поликристаллических сростков получают кристаллизацией предварительно сформованных из различного Al, Si-содержащего сырья механически прочных гранул, содержащих в 10-20 раз меньшее количество воды по сравнению с гидрогелями. Полученные цеолитные гранулы сохраняют первоначальный размер и форму, а за счёт образования единых поликристаллических сростков приобретают дополнительную механическую прочность.

Проведенный в данном обзоре анализ литературных данных показал, что за последние 10-15 лет разработаны перспективные способы получения гранулированных цеолитов без связующих веществ структурных типов LTA, FAU, MOR и MFI. При этом наиболее подробно описаны в литературе синтезы низкомолекулярных цеолитов типов А и X. Определены условия их кристаллизации, позволяющие синтезировать продукты, которые по степени кристалличности и адсорбционной емкости микропористой структуры близки к высокодисперсным цеолитам тех же структурных типов. Показано, что по механической прочности гранулированные цеолиты без связующих веществ значительно превосходят цеолиты, гранулированные с ними. В отличие от высокодисперсных цеолитов, в синтезе цеолитов без связующих веществ широкое применение находит сырье природного происхождения. К сожалению, пористая структура таких материалов, в основном, сформирована из микропор, поэтому в проточных системах при малых временах контакта они оказались менее эффективны, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом.

В связи с изложенным выше актуальна разработка перспективных для практической реализации способов приготовления гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой и на их основе высокоэффективных адсорбентов, а также катализаторов для процессов переработки углеводородного сырья, что и явилось целью данной диссертационной работы.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе описаны методики синтеза, постсинтетических обработок, исследования физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5, а также гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ без связующих веществ.

2.1 Синтез порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 на основе метаксаолина

При изучении процесса кристаллизации порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденит и ZSM-5 из метаксаолина использовали те же интервалы составов реакционных смесей (РС) и температур, что и при их кристаллизации с использованием в качестве основных источников кристаллообразующих элементов их растворов.

Эксперименты проводили в стеклянных колбах объемом 100 мл или железных автоклавах с тефлоновым вкладышем, в зависимости от условий кристаллизации. Одновременно использовали 4-6 колб или автоклавов. В каждую колбу или автоклав засыпали по 10-20 г метаксаолина и заливали кристаллизационным раствором. Необходимый объем раствора рассчитывали, исходя из заданного состава РС и концентраций, с учетом массы навески. Полученную суспензию гомогенизировали с помощью стеклянной мешалки, после чего помещали в воздушный термостат, включали обогрев термостата и поднимали температуру до заданной. После ее достижения суспензию выдерживали запланированное время.

После окончания кристаллизации полученную суспензию охлаждали, разделяли на центрифуге твердую фазу от маточного раствора. Твердую фазу промывали дистиллированной водой (до $pH=7-8$ промывной воды), сушили при

120-140°C.

Условия кристаллизации порошкообразного цеолита А

Метакаолин кристаллизовали в водных растворах гидроксида натрия с концентрацией по Na_2O от 132 до 558 г/л. Часть экспериментов осуществляли в растворе алюмината натрия с концентрацией по $\text{Na}_2\text{O} = 132$ г/л и по $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$ г/л. Составы РС варьировали в следующих интервалах: (2,0-12,0) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,0-2,4) \text{SiO}_2 \cdot (60,0-252,0) \text{H}_2\text{O}$. В основном, использовали те же составы, которые применяют при синтезе высокодисперсного цеолита А из растворов алюмината и силиката натрия [66].

Ранее установлено [81], что при получении гранулированного цеолита А из синтетических алюмосиликатных рентгеноаморфных гранул необходима предварительная низкотемпературная (~30°C) термохимическая обработка гранул в кристаллизационном растворе для образования в них рентгеноаморфного алюмосиликата натрия. Только в этом случае при дальнейшей кристаллизации при 60-80°C образовывались цеолитные гранулы высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. В настоящей работе также изучено влияние продолжительности предварительной выдержки высокодисперсного метакаолина при 30°C в течение 1 - 6 ч. Последующую кристаллизацию осуществляли при 60-80°C в течение 6 - 24 ч.

Условия кристаллизации порошкообразного цеолита Х

Метакаолин кристаллизовали в водных растворах силиката натрия с концентрацией по Na_2O 120 - 330 г/л и концентрацией по SiO_2 35 - 50 г/л. Составы РС варьировали в следующих интервалах: (2,3-2,6) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,0-3,5) \text{SiO}_2 \cdot (60-80) \text{H}_2\text{O}$. В основном, использовали те же составы, которые применяют при синтезе высокодисперсного цеолита Х из растворов алюмината и силиката натрия [66].

В настоящей работе изучено влияние продолжительности предварительной выдержки метакаолина в кристаллизационном растворе при 30°C в течение 1 - 24 ч. Последующую кристаллизацию осуществляли при 96-98°C в течение 4 - 48 ч при периодическом перемешивании. В ряде опытов использовали коллоидную

затравку, которая представляла собой аморфный силикаалюмогидрогель следующего состава: $12,7\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12,0\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Условия кристаллизации порошкообразного цеолита Y

Кристаллизацию метакаолина в порошкообразные цеолиты Y осуществляли в растворе силикатанатрия из реакционных смесей PC-I ($2,2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6,5\text{SiO}_2 \cdot 155\text{H}_2\text{O}$) и PC-II ($3,0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 220\text{H}_2\text{O}$), концентрации Na_2O и SiO_2 в исходном кристаллизационном растворе 45 - 50 и 85 - 90 г/л, соответственно, диапазон температуры 96 - 98⁰С, продолжительности 4 – 72 ч. Кристаллизации предшествовала стадия предварительной низкотемпературной (~30⁰С) термохимической обработки в кристаллизационном растворе для превращения метакаолина в рентгеноаморфный алюмосиликат натрия. После кристаллизации образцы отмывали от компонентов маточного раствора и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 140 - 150⁰С в течение 4 ч и при 450 - 460⁰С в течение 4 ч. В ряде опытов использовали коллоидную затравку, которая представляла собой аморфный силикаалюмогидрогель следующего состава: $12,7\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12,0\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Условия кристаллизации порошкообразного морденита

Недостающие в реакционной смеси, содержащей, метакаолин, кристаллообразующие компоненты добавляли с раствором силиката натрия, в котором и осуществляли кристаллизацию. PC состава: $2,2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2\cdot 300\text{H}_2\text{O}$ кристаллизовали при 150⁰С и непрерывном перемешивании. В PC предварительно вводили 10 % масс. кристаллической затравки (порошкообразный цеолит морденит) и перед кристаллизацией выдерживали в течение 24 ч при 30 °С.

Условия кристаллизации порошкообразного цеолита ZSM-5

Образцы цеолита ZSM-5 получали гидротермальной кристаллизацией деалюминированного метакаолина в растворе силиката натрия при 170⁰С в присутствии органических структурообразователей при следующем мольном составе PC : 2,2 Na_2O : 2,3 R_2O : Al_2O_3 : 70 SiO_2 : 444 H_2O . В PC предварительно вводили 10% масс. кристаллической затравки (фазово чистый порошкообразный

цеолит ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$). В качестве органических структурообразователей использовали следующие соединения: гексаметилендиамин, тетрабутиламмоний бромид, моноэтаноламин, диэтаноламин, *i*-бутанол и *n*-бутанол.

2.2 Синтез цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$

Образцы для кристаллизации готовили путем смешения в различных соотношениях высокодисперсного цеолита соответствующего типа с каолином или синтетическим аморфным алюмосиликатом с добавлением пластифицирующей добавки (крахмальный клейстер, поливиниловый спирт) в смесителе (VINCI Technologies MX 0.4) с последующей грануляцией на экструдере (VINCI Technologies VTE1). Полученные гранулы сушили в атмосфере воздуха при 30°C в течение 24 ч, затем прокаливали при $600 - 650^\circ\text{C}$ в течение 4 ч для удаления пластификатора, содержащегося в гранулах. Кроме того, в гранулах, содержащих каолин, при прокаливании происходила его аморфизация и гранулы приобретали механическую прочность. Затем прокалённые алюмосиликатные гранулы подвергали гидротермальной кристаллизации в растворе щелочи, алюмината или силиката натрия в зависимости от состава реакционной смеси.

Синтезы цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} и Y_{mmm} проводили в герметичных колбах объемом 100 мл, а MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$ – в автоклавах объемом 200 мл. Температуру синтеза изменяли в интервале от 25 до 170°C , а продолжительность от 12 до 96 ч. Полученные гранулы промывали дистиллированной водой до $\text{pH}=8-9$ промывной воды, сушили при $120 - 140^\circ\text{C}$ и прокаливали при 600°C в течение 3 ч. При изучении процесса кристаллизации цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и ZSM-5_{mm} использовали те же интервалы составов реакционных смесей (РС) и температур, что и при кристаллизации метакаолина в порошкообразные цеолиты А, Х, Y, морденит и ZSM-5.

Составы, условия приготовления исходных гранул и их последующей кристаллизации в цеолит NaA_{mmm}

Сведения о содержании отдельных компонентов в исходных гранулах, которые подвергали кристаллизации, приведены в таблице 2.1.

Кристаллизацию гранулированных цеолитных адсорбентов NaA_{mmm} проводили при следующих составах реакционной смеси:

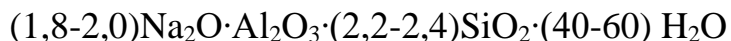
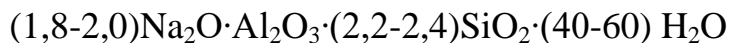


Таблица 2.1 - Состав исходных гранул

№ п/п	Порошкообразный цеолит NaA, %мас.	Каолин марки П-2, %мас.	D, мм
1	0	100	1,6±0,1
2	10	90	-//-
3	30	70	-//-
4	70	30	-//-

Кристаллизацию гранулированных цеолитных адсорбентов NaA_{mmm} проводили при следующих составах реакционной смеси:



Сформованные гранулы помещали в раствор гидроксида натрия с концентрацией 170,0 г/л, затем выдерживали при 30°C в течение 24 ч, непосредственно кристаллизацию проводили при 60°C в течение 24 ч.

Составы, условия приготовления исходных гранул и их последующей кристаллизации в цеолит NaX_{mmm}

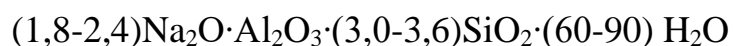
Сведения о содержании отдельных компонентов в исходных гранулах, которые подвергали кристаллизации, приведены в таблице 2.2.

Еще более важными факторами являются составы реакционной смеси и температура. Для каждого типа цеолита существует своя область составов реакционной среды, внутри которой он кристаллизуется. Высокодисперсный цеолит X из метакаолина кристаллизуют при 92 - 98°C с использованием следующих составов реакционной смеси (PC): $(2,3-2,6)\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(3,0-3,5)\text{SiO}_2\cdot(60-80)\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2.2 - Состав исходных гранул

№ п/п	Порошкообразный цеолит NaX, %мас.	Каолин марки П-2, %мас.	«Белая» сажа марки БС-100, %мас.	Трошковская глина, %мас.	D, мм
1	30,0	70,0	-	-	1,6±0,1
2	50,0	50,0	-	-	-//-
3	70,0	30,0	-	-	-//-
4	50,0	50,0	-	-	-//-
5	70,0	30,0	-	-	-//-
6	60,0	35,0	5,0	-	-//-
7	65,0	25,0	10,0	-	-//-
8	70,0	20,0	-	10,0	-//-
9	70,0	10,0	-	20,0	-//-
10	70,0	15,0	-	15,0	-//-
11	20,0	56,0	24,0	-	-//-
12	30,0	49,0	21,0	-	-//-
13	40,0	42,0	18,0	-	-//-
14	60,0	30,0	10,0	-	-//-
15	10,0	77,0	13,0	-	-//-
16	20,0	68,5	11,5	-	-//-
17	40,0	52,5	7,5	-	-//-
18	50,0	42,8	7,2	-	-//-

В данной работе для кристаллизации гранулированных образцов использовали аналогичные составы. При этом большую часть экспериментов проводили при следующих составах РС:



Мольные отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (без учета состава цеолита) в кристаллизующейся части исходных гранул приведены в таблице 2.3. Видно, что они отличаются между собой и от указанных выше составов реакционных смесей, применяемых при кристаллизации цеолита X. Недостающие количества натрия, алюминия или кремния в реакционную смесь добавляли с растворами, составы которых приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.3 - Мольные отношения* $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в кристаллизующейся части исходных гранул без учета состава цеолита

№ п/п образца*	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2
1	0,003	1,0	2,3
2	0,003	1,0	2,3
3	0,003	1,0	2,3
4	0,003	1,0	2,3
5	0,003	1,0	2,3
6	0,003	1,0	2,9
7	0,003	1,0	4,0
8	0,004	1,0	2,4
9	0,006	1,0	2,6
10	0,005	1,0	2,5
11	0,003	1,0	4,1
12	0,003	1,0	4,1
13	0,003	1,0	4,1
14	0,003	1,0	3,7
15	0,003	1,0	3,0
16	0,003	1,0	3,0
17	0,003	1,0	2,9
18	0,003	1,0	3,0

* - номера образцов соответствуют номерам, указанным в таблице 2.2.

Таблица 2.4 - Концентрации Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 в исходных растворах и составы реакционных смесей при кристаллизации гранул

№ п/п образец а*	Концентрация компонентов в растворе, г/л			Состав реакционной смеси
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
1	110,0	0	35,0	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 70,0\text{H}_2\text{O}$
2	110,0	0	35,0	$1,8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
3	110,0	0	35,0	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 86,0\text{H}_2\text{O}$
4	128,0	0	40,2	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 86,0\text{H}_2\text{O}$
5	128,0	0	40,2	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 86,0\text{H}_2\text{O}$
6	110,0	0	35,0	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,6\text{SiO}_2 \cdot 70,0\text{H}_2\text{O}$
7	110,0	0	35,0	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,1\text{SiO}_2 \cdot 70,0\text{H}_2\text{O}$
8	110,0	0	35,0	$2,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{SiO}_2 \cdot 86,0\text{H}_2\text{O}$
9	110,0	0	35,0	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 86,0\text{H}_2\text{O}$
10	110,0	0	35,0	$2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,2\text{SiO}_2 \cdot 70,0\text{H}_2\text{O}$

11	248,0	16,1	0	$2,0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
12	248,0	16,1	0	$2,0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
13	108,5	16,1	0	$2,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
14	65,9	16,5	0	$1,8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 90,0\text{H}_2\text{O}$
15	131,8	0	0	$2,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
16	131,8	0	0	$2,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
17	131,8	0	0	$2,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$
18	131,8	0	0	$2,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot 60,0\text{H}_2\text{O}$

* - номера образцов соответствуют номерам, указанным в таблицах 2.2. и 2.3

Составы, условия приготовления исходных гранул и их последующей кристаллизации в цеолит NaY_{mmm}

Сведения о содержании отдельных компонентов в исходных гранулах, которые подвергали кристаллизации, приведены в таблице 2.5.

Прокалённые гранулы предварительно выдерживали при $\sim 30^\circ\text{C}$ в течение 1-24 ч, а затем подвергали кристаллизации при $90-100^\circ\text{C}$ в течение 2-52 ч в растворе силиката натрия при следующем диапазоне состава реакционной смеси:

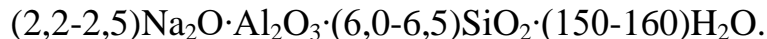


Таблица 2.5 - Состав исходных гранул

№ п/п	Порошкообразный цеолит NaY , %мас.	Каолин марки П-2, %мас.	«Белая» сажа марки БС-100, %мас.	Пластификатор, %мас.	D, мм
1	10	90	-	3	$1,6 \pm 0,1$
2	30	70	-	3	-//-
3	60	40	-	3	-//-
4	60	35	5	3	-//-
5	65	35	-	3	-//-
6	70	30	-	3	-//-

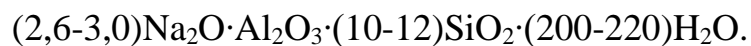
Составы, условия приготовления исходных гранул и их последующей кристаллизации в цеолит NaMOR_{mmm}

Прокалённые гранулы, состав которых приведен в таблице 2.6, подвергали гидротермальной кристаллизации в растворе силиката натрия.

Таблица 2.6 - Состав прокаленных гранул до кристаллизации

№ п/п	Порошкообразный морденит, %мас.	Каолин марки П-2, %мас.	«Белая» сажа марки БС-100, %мас.	D, мм
1	30	65	5	1,6±0,1
2	30	70	-	-//-
3	40	55	5	-//-
4	40	60	-	-//-
5	50	45	5	-//-
6	50	50	-	-//-
7	60	40	-	-//-
8	60	35	5	-//-
9	60	30	10	-//-
10	65	35	-	-//-

При кристаллизации гранул использовали следующий состав РС:



Гранулы предварительно выдерживали при комнатной температуре в течение 1-32 ч. Температуру кристаллизации изменяли в интервале от 98 до 150°C, а продолжительность - от 4 до 72 ч.

Составы, условия приготовления исходных гранул и их последующей кристаллизации в цеолит NaZSM-5_{mm}

Синтез цеолита Na-ZSM-5 с иерархической пористой структурой осуществляли кристаллизацией предварительно сформованных гранул $d=1.6$ мм и $l=3.6$ мм. Гранулы для кристаллизации готовили смешением порошков цеолита Na-ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, аморфного алюмосиликата мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ и пластифицирующей добавки (крахмальный клейстер) Содержание указанных компонентов для трех составов гранул приведено в таблице 2.7.

Прокаленные гранулы кристаллизовали при 150-160°C в течение 24-120 ч в растворе силиката натрия при следующем составе РС: $(2.2-2.3)\text{Na}_2\text{O}\cdot(2.0-2.3)\text{R}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(35-40)\text{SiO}_2\cdot(450-550)\text{H}_2\text{O}$, где R – органический структурообразователь (темплат), в качестве которого использовался

тетрабутиламмоний бромид.

Таблица 2.7 – Состав исходных гранул для кристаллизации

№ п/п	Цеолит ZSM-5, %мас	Аморфный алюмосиликат, %мас.
1	10	90
2	30	70
3	60	40

2.3 Условия приготовления K, Li, NH₄, Ca, Mg и La-форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}

K, Li, NH₄, Ca, Mg и La-формы цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} синтезировали из их Na-форм ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. На основании предварительных экспериментов были выбраны следующие условия: температура 70-90⁰C, исходная концентрация соли в растворе 70 г/л (избыток обменного катиона по отношению к натрию), изотермический реактор периодического действия, продолжительность обработки 2 ч, постоянная циркуляция раствора через слой гранул. Значения степеней обмена Na⁺ на K⁺($\alpha_{(Na \rightarrow K)}$), Li⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$), NH₄⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow NH_4)}$), Ca²⁺($\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$), Mg²⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$) и La³⁺($\alpha_{(Na \rightarrow La)}$) регулировали количеством обменов (от 1 до 4) без промежуточных термообработок. HNa-формы цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} готовили термообработкой при 450 ⁰C в течение 4 ч на воздухе их NH₄Na-форм после последнего обмена. Для сравнения были также получены обменные формы порошкообразных цеолитов A и X с размером частиц 1 – 8 мкм (далее цеолиты A и X).

2.4 Условия декатионирования и деалюминирования цеолита NaY_{mmm}

Для приготовления цеолита Y_{mmm} в NH₄Na-форме со степенью обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺, равной 0,75 ($\alpha_{Na \rightarrow NH_4} = 0,75$) в гранулах проводили три

ионных обмена в водном растворе хлорида аммония при $T = 80-90^{\circ}\text{C}$, соотношении катионов NH_4^+ в растворе и катионов Na^+ в цеолите $G = 1,5$ г-экв/г-экв, $\text{pH} = 5,5 - 7,0$ и продолжительности $\tau = 1$ ч. После термической обработки цеолита $\text{NH}_4\text{NaY}_{\text{mmm}}$ сначала при $110-120^{\circ}\text{C}$ не менее 12 ч в атмосфере сухого воздуха, затем при 540°C в течение 4 ч в той же атмосфере или 100% водяного пара, были получены образцы цеолита, которые далее обозначены как $0,75\text{HNa-Y-m}$ и $0,75\text{HNa-Y-m-S}$, соответственно. В предварительных экспериментах установлено, что при концентрации кислот менее 0,3 н деалюминирование цеолита практически не происходит, а при концентрации более 1,0 н наблюдается частичное разрушение гранул. Поэтому были выбраны следующие условия кислотной обработки указанных образцов: концентрации растворов азотной (HNO_3) и лимонной ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) кислот 0,3; 0,5; 0,8 и 1,0 н, соотношение «цеолит/раствор кислоты» = 1/7 (г/мл), температура - $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$, продолжительность – 1 ч. После кислотной обработки образцы промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \sim 7$, сушили при $110-120^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение 12 ч, а затем прокачивали при 540°C в течение 4 ч. Условные обозначения гранул после обработок приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Условные обозначения образцов после обработки водными растворами азотной и лимонной кислот различной нормальности

Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты	Условные обозначения образцов	Нормальность раствора кислоты
HNa-Y-m-1	0,3н HNO_3	HNa-Y-m-S-1	0,3н HNO_3
HNa-Y-m-2	0,5н HNO_3	HNa-Y-m-S-2	0,5н HNO_3
HNa-Y-m-3	0,8н HNO_3	HNa-Y-m-S-3	0,8н HNO_3
HNa-Y-m-4	1,0н HNO_3	HNa-Y-m-S-4	1,0н HNO_3
HNa-Y-m-5	0,3н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HNa-Y-m-S-5	0,3н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
HNa-Y-m-6	0,5н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HNa-Y-m-S-6	0,5н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
HNa-Y-m-7	0,8н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HNa-Y-m-S-7	0,8н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
HNa-Y-m-8	1,0н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HNa-Y-m-S-8	1,0н $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

2.5 Условия декатионирования и деалюминирования цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$

Для модифицирования физико-химических свойств цеолита MOR_{mmm} использовали постсинтетические термохимические обработки в среде водяного пара и водных растворах кислот. Обработке подвергали NH_4 -форму упомянутого цеолита. В результате предварительных исследований были выбраны следующие условия: кислотная обработка – 0,1÷0,9 н водные растворы лимонной кислоты, 85-90 °С 1 ч; термопаровая обработка - 100% водяной пар при 550°С 3 ч. После кислотной обработки образцы промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали на воздухе при 540 °С 3 ч. Для сравнения таким же обработкам был подвергнут образец порошкообразного микропористого морденита в NH_4 -форме. Условия приготовления образцов и их обозначения приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 - Условия приготовления и обозначения образцов

Условное обозначение образца	Условия кислотной обработки образца до ТПО	Условное обозначение образца	Условия кислотной обработки образца после ТПО
микро-НМОР	микропористый морденит до обработки	-	-
микро-НМОР-0,9н	микро-НМОР обр. 0,9н лим. кислотой	микро-НМОР-US-0,9н	микро-НМОР после ТПО и обр. 0,9н лим. кислотой
$\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$	$\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ до обработки	НМОРm-US	НМОР _{mmm} после ТПО
НМОРm-0,1н	$\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ после обр. 0,1н лим. кислотой	НМОРm-US-0,1н	НМОР _{mmm} -US после обр. 0,1н лим. кислотой
НМОРm-0,3н	$\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ после обр. 0,3н лим. кислотой	НМОРm-US-0,3н	НМОР _{mmm} -US после обр. 0,3н лим. кислотой

HMOR _m -0,5 _n	NH ₄ MOR _{mmm} после обр. 0,5 _n лим. кислотой	HMOR _m -US-0,5 _n	HMOR _{mmm} -US после обр. 0,5 _n лим. кислотой
HMOR _m -0,9 _n	NH ₄ MOR _{mmm} после обр. 0,9 _n лим. кислотой	HMOR _m -US-0,9 _n	HMOR _{mmm} -US после обр. 0,9 _n лим. кислотой

2.6 Условия декатионирования и деалюминирования цеолита NaZSM-5_{mmm}

Образцы цеолита ZSM-5_{mmm} в H-форме готовили с помощью ионного обмена катионов Na⁺ на катионы NH₄⁺ в водном растворе хлорида аммония исходной концентрации 70 г/л (избыток обменного катиона) при 70-90°C в течение 1 ч при перемешивании. После чего образцы высушивали при 120-150°C и прокаливали при 540-550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Образцы цеолита ZSM-5_{mmm} с разной степенью обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ получали, изменяя количество обменных обработок от одной до четырех. Для сравнения была приготовлена H-форма высокодисперсного микропористого цеолита ZSM-5.

Для модифицирования физико-химических свойств цеолита ZSM-5_{mmm} использовали постсинтетические термохимические обработки в среде водяного пара и водных растворах кислот. Обработке подвергали NH₄-форму упомянутого цеолита. В результате предварительных исследований были выбраны следующие условия: кислотная обработка – 0,1÷1,0 н водные растворы лимонной кислоты, 85-90 °С, 6 ч; термопаровая обработка - 100% водяной пар при 500 и 540°C 3 ч. Для сравнения таким же обработкам был подвергнут образец порошкообразного микропористого цеолита ZSM-5 в NH₄-форме. Условия приготовления образцов и их обозначения приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Условные обозначения и условия постсинтетических обработок образцов

Условное обозначение образца	Условия приготовления образца
микро-HZSM-5	микропористый NaZSM-5 после 3-х ионообменных обработок
микро-HZSM-5-0,3н	микро HZSM-5, обр. 0,3 н лим. кислотой
HZSM-5 _{mmm}	NaZSM-5 _{mmm} после 3-х ионообменных обработок
HZSM-5m-0,1н	HZSM-5 _{mmm} после обр. 0,1 н лим. кислотой
HZSM-5m-0,3н	HZSM-5 _{mmm} после обр. 0,3 н лим. кислотой
HZSM-5m-1,0н	HZSM-5 _{mmm} после обр. 1,0 н лим. кислотой
HZSM-5m-ТПО-1	HZSM-5 _{mmm} , ТПО 540°C
HZSM-5m-ТПО-1-0,3н	HZSM-5 _{mmm} -ТПО-1 обр. 0,3н лим. кислотой
HZSM-5m-ТПО-2	HZSM-5 _{mmm} , ТПО 500°C
HZSM-5m-ТПО-2-0,3н	HZSM-5 _{mmm} -ТПО-2 обр. 0,3н лим. кислотой

2.7 Физико-химические исследования полученных материалов

2.7.1 Определение химического состава образцов

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000P (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15-50 кВ, ток 20-1000 мкА, вакуум, коллиматор 3-5 мм).

Перевод образцов в раствор осуществлялся следующим образом: в платиновую чашку с погрешностью не более 0,0002 г отвешивают на аналитических весах около 0,4 г подготовленной к химическому анализу пробы. Навеску смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 15мл плавиковой кислоты и 0,5 мл серной кислоты, упаривают досуха на песочной бане. Затем чашку охлаждают, приливают 12,5 мл соляной кислоты, разбавленной 1:2 и нагревают до полного растворения осадка. Раствор

количественно переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Определение содержания натрия (в пересчете на оксид, %мас.)

Определение оксида натрия производилось пламеннофотометрическим методом. Прибор готовили к работе согласно инструкции. Нулевую точку шкалы устанавливали по дистиллированной воде, стопроцентную точку шкалы устанавливали по наибольшему эталонному раствору оксида натрия. Строили калибровочный график зависимости показаний прибора от концентрации оксида натрия в исследуемом растворе выше концентрации оксида натрия в наибольшем эталонном растворе, анализируемый раствор соответственно разбавляли. По калибровочному графику определяли концентрацию оксида натрия в анализируемом растворе в г/мл. По формуле рассчитывали процентную концентрацию оксида натрия.

$$\text{Na}_2\text{O} = a \cdot 10^{-6} \cdot n \cdot 100 / g, \text{ где}$$

$a \cdot 10^{-6}$ – концентрация оксида натрия в анализируемом растворе по калибровочному графику, г/мл;

g – навеска, г;

n – коэффициент разбавления.

За результат определения принимали среднее арифметическое результатов трех последовательных измерений, расхождение между которыми не превышало 5% отн.

2.7.2 Определение фазового состава, степени кристалличности и параметров кристаллической решетки цеолитов

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах Bruker D8 Advance и Shimadzu XRD 7000 в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5 до 40° с шагом 1 град/мин. Рентгенограммы обрабатывали в программах TOPAS, Eva и Shimadzu PCXRD с привлечением базы данных PDF2 (2011 год), содержащую более 300000 карточек. Карточка разделена

на несколько подбаз, содержащих значения межплоскостных расстояний d/n , сингония, пространственная группа симметрии, значения периодов кристаллической решетки, угловые параметры элементарной ячейки α , β , γ , структурную формулу соединения, полный рентгеновский спектр – d/n , I/I_0 , индексы Миллера (hkl) и номер карточки.

Расчет абсолютной степени кристалличности проводили в программах TOPAS и Shimadzu XRD Crystallinity с учетом гало в области от 15 до 30°C, характерного для аморфной фазы.

2.7.3 Определение координационного окружения алюминия в алюмосиликатах методом ЯМР спектроскопии ^{27}Al в твердом теле

Координационное окружение алюминия по кислороду в твердых образцах алюмосиликатов определяли ЯМР спектроскопией ^{27}Al в твердом теле. ЯМР спектры ^{27}Al записывали на спектрометре Bruker AVANCE-400 с многоядерным датчиком SB4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом ($\sim 10^4$ Гц) в роторах из диоксида циркония, частота Лармора – 404 МГц, длительность импульса - 2.5 μs , интервал повторения импульсов - 0.5 с, ширина окна - 20800 Гц, число точек на спектре – 4096, общее количество импульсов – 1024. Внешний стандарт - водный раствор AlCl_3 с концентрацией 1 моль/л. Долю интенсивности характерных сигналов для ^{27}Al определяли путем интегрирования с использованием программного обеспечения “Bruker”.

2.7.4 Изучение морфологии кристаллов и гранул

Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (ПЭ-СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем

напряжении 5 кВ. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи углеродной проводящей липкой ленты.

2.7.5 Определение характеристик пористой структуры методом ртутной порометрии

Пористую структуру гранул исследовали методом ртутной порометрии на ртутном порозиметре Carlo Erba «Porosimeter-2000» по измерению кривых вдавливания ртути [158]. Пенетрацию ртути в поры радиусом 30-10000 Å осуществляли при давлении от 0,1 до 200 МПа. Определяли следующие показатели: «средний радиус пор, распределение пор по радиусам, объем пор и удельную поверхность. При этом сначала получали интегральные кривые, отражающие зависимость суммарного объема пор, непосредственно измеренного в дилатометре, от размера пор, вычисляемого из давления интрузии. Интегральные кривые начинались с нулевого объема пор, а затем возрастали по мере вхождения ртути во всё более мелкие поры. При обработке данных получали дифференциальные кривые распределения пор по радиусу, по которым определили вклад пор различного размера в общий объем пористого пространства гранул катализатора» [158].

2.7.6 Определение характеристик пористой структуры низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота

Характеристики пористой структуры определялись методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматизированном газо-адсорбционном анализаторе Quantachrome Nova 1200e. Количество рабочих адсорберов – 1, рабочий объем ампулы адсорбера – 3,5 см³, предел допускаемой погрешности температур ~ 10 °С. Навеска образца для анализа составляла 0,2 – 0,3 г. Дегазация образцов осуществлялась в условиях вакуума и температуре

350°C в течение 2 - 4 ч. Расчет удельной поверхности исследуемого образца проводился с использованием одно- и многоточечного метода БЭТ диапазоне относительных давлений от 0,05 до 0,20. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЖН (Barrett-Joyner-Halendy) по ветви десорбции. Объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t-plot Хэлси [159-163].

2.7.7 Определение прочности гранул

Прочность гранул оценивали методом механической прочности на раздавливание по методике Bulk Crushing Strength SHELL method SMS-1471.

2.7.8 Определение кислотных свойств образцов цеолитных катализаторов методом термопрограммированной десорбции (ТПД)

Термопрограммируемая десорбция как метод определения кислотности предполагает обязательное предварительное насыщение поверхности образца адсорбированными зондовыми молекулами, а их десорбция может регистрироваться любым детектором состава газа (катарометром, масс-спектрометром, хроматографом). В качестве зондовых молекул для определения кислотных центров в данной работе использовали аммиак и пары пиридина.

ТПД аммиака проводилась на установке, схема которой приведена на рисунке 2.1.

Образец катализатора массой около 0,2 г взвешивали и помещали в стеклянный реактор (слой примерно 4 мм), выдерживали в течение 2 ч в токе гелия при 550°C. Расход газа-носителя – 40 см³/мин. Затем образец охлаждали до 100°C и насыщали аммиаком в смеси с гелием в течение 20 мин.

Смесь аммиака и гелия получали, пропуская гелий через раствор концентрированного аммиака при 30°C, очищали от оксида углерода и влаги в двух последовательно установленных поглотителях, заполненных гидроксидом калия. Остаточную влагу вымораживали в ловушке, которую охлаждали смесью

льда и соли, помещенной в сосуд Дьюара. Расход газового потока регулировали по реометру, установленному перед реактором. Объем пропущенного через реактор аммиака составлял не менее $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. После насыщения исследуемого образца при температуре 100°C проводили десорбцию физически адсорбированного аммиака в течение 2,5 ч.

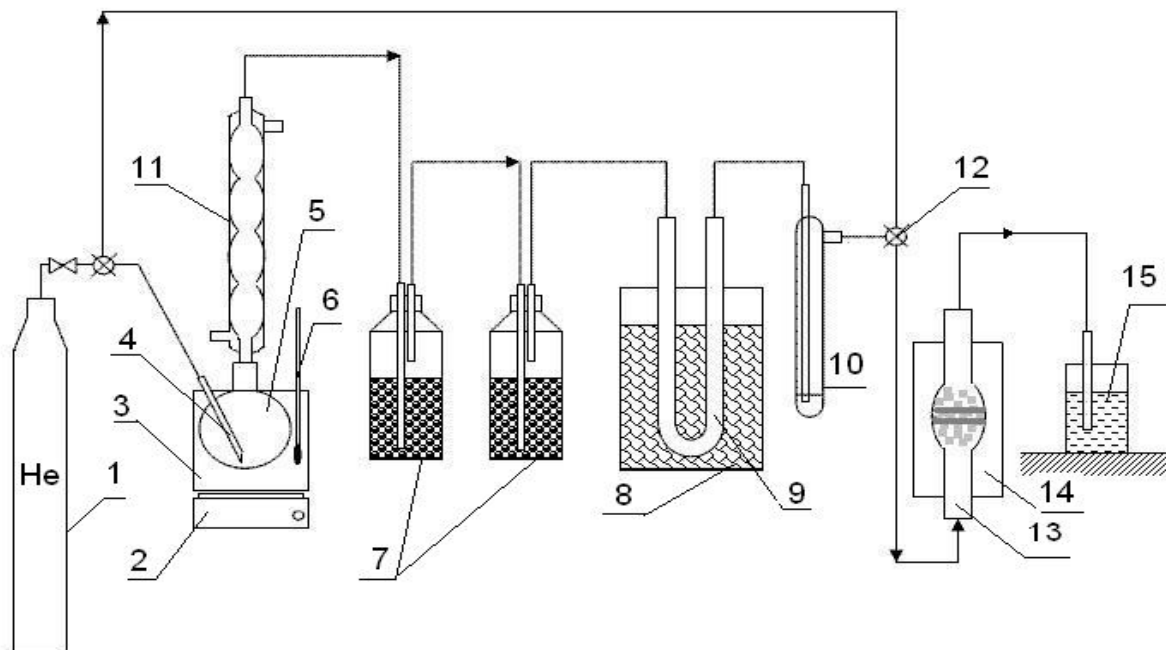


Рисунок 2.1 – Схема установки для определения кислотности катализаторов методом ТПД аммиака: 1 – баллон с гелием; 2 – плитка; 3 – водяная баня; 4 – трубка для подачи гелия; 5 – круглодонная колба с жидким аммиаком; 6 – термометр; 7 – осушители с гидроксидом калия; 8 – ловушка, охлаждаемая смесью льда и соли; 9 – стеклянная петля; 10 – реометр; 11 – обратный холодильник; 12 – трехходовой кран; 13 – реактор; 14 – печь; 15 – стакан

Затем осуществляли десорбцию аммиака в интервале температур $100\text{-}550^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры в печи $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуру в зоне катализатора регистрировали термопарой. Десорбирующийся аммиак улавливали в мерный стакан с 10 см^3 дистиллированной воды и спиртовым раствором индикатора – фенолфталеина. Отбор пробы осуществляли через каждые 50°C . Затем отобранные пробы растворенного аммиака титровали $0,01 \text{ Н}$ раствором HCl до обесцвечивания раствора. Кислотность катализатора рассчитывали по

следующим формулам:

$$X_i = 0,01 \cdot V_i / 1000 \cdot m \text{ (моль/г)} \text{ или } X_i = 10 \cdot V_i / m \text{ (мкмоль/г)},$$

где X_i – кислотность катализатора, которая соответствует температуре измерения;

V_i – объем 0,01N раствора HCl, пошедшего на титрование пробы, см³;

m – масса катализатора, взятого на анализ, г.

Сумма измерений X_i в температурном интервале от 150 до 350°C соответствует количеству «слабых» кислотных центров. Сумма измерений X_i в температурном интервале от 350 до 550°C соответствует количеству «сильных» кислотных центров.

Изменение силы кислотных центров оценивали по положению максимума на части десорбтограмме аммиака, характеризующей его удаление с «сильных» кислотных центров.

ТПД паров пиридина. ИК-спектры адсорбированного пиридина регистрировали на Фурье-спектрометре Protégé 460 Nicolet. Спектры записывали с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Диаметр таблетки для регистрации ИК-спектров составлял 10 мм. Адсорбцию пиридина проводили при 423 К в течение 30 минут, затем физически адсорбированный пиридин удаляли путём вакуумирования при 423 К в течение 30 минут. Количественную оценку Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) проводили путём интегрирования пика при 1545 см⁻¹, Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) – при 1454 см⁻¹, исходя из известных в литературе интегральных молярных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [164].

2.8 Методики исследования адсорбционных и каталитических свойств полученных материалов

Адсорбционные свойства обменных форм цеолитов характеризовали равновесными адсорбционными емкостями (мг/г) по парам воды, бензола, гептана и CO₂ - A_{H2O}, A_{C6H6}, A_{C7H16} и A_{CO2}, а также адсорбционными активностями (мг/г) в осушке CH₄ - D_{H2O} и его очистки от примесей H₂S - D_{H2S} и CO₂ - D_{CO2} в

динамическом режиме. Для определения значений A_{H_2O} , A_{CO_2} использовали распространенный в промышленной практике эксикаторный способ [132]. Измерения проводили при 20 °С. Значения D_{H_2O} и D_{CO_2} цеолитов определяли в проточном адсорбере при атмосферном давлении, температуре 20-25 °С и объеме загруженного адсорбента 150 см³ [159]. Осушке подвергали увлажненный CH₄ с концентрацией по парам H₂O 14±1 мг/дм³, а для опытов по его очистке использовали бинарные смеси CH₄ с H₂S или CO₂. При этом концентрация H₂S составляла 1±0,2 г/м³, а CO₂ – 200±10 мг/дм³. Скорость подачи смеси CH₄ с H₂O или CO₂ составляла 1,0±0,25 дм³/мин, а смеси CH₄ с H₂S - 2,4±0,25 дм³/мин. Адсорбционный эксперимент по осушке прекращали при «проскоковой» концентрации по воде, соответствующей точке росы -70 °С. При очистке CH₄ от примесей CO₂ эксперимент прекращали при появлении последнего на выходе из адсорбера, а от примесей H₂S при «проскоковой» концентрации, соответствующей 7 мг/м³ по свинцовой индикаторной бумаге.

Значения адсорбционных активностей обменных форм цеолитов рассчитывали по формуле:

$$D = 1000 \times (M_2 - M_1) / V_{ад} \times \eta$$

где: D – адсорбционная активность, мг/г; M₂ и M₁ – массы образца после и до адсорбционного эксперимента, г; V_{ад} – объем адсорбента (150 см³); η – насыпная плотность, г/см³

Каталитические эксперименты

Олигомеризация непредельных соединений: линейные α-олефины: пент-1-ен (фирмы Acros, 97 % мас.), окт-1-ен (фирмы Acros, 99+ % мас.); дец-1-ен (фирмы Acros, 95 % мас.), додец-1-ен (фирмы Acros, 93-95 % мас.), тетрадец-1-ен (фирмы Aldrich, 92 % мас.), гексадец-1-ен (фирмы Acros, 92 % мас.); циклены: цис-циклооктен (фирмы Acros, 95 % мас.); норборнен (фирмы Acros, 99 % мас.); виниларены: α-метилстирол (фирмы Acros, 99 % мас.).

Олигомеризацию линейных α-олефинов проводили без растворителя, циклооктена - в гептане, норборнена - в хлористом метиле, α-метилстирола - в хлорбензоле (фирмы Acros, 99 % мас.).

Каталитические превращения линейных α -олефинов C_5 - C_{16} , циклоолефинов и норборнена осуществляли в терморегулируемом непрерывно вращающемся автоклаве в интервале температур 60–250 °С в течение 1-5 ч. Масса исходного олефина составляла от 1,0 до 2,0 г, содержание катализатора - 10–30 % от массы сырья. Начальная концентрация циклооктена в растворителе составляла 1,2 моль/л, норборнена – 3,5 моль/л. После опытов реакцию смесь охлаждали, отделяли фильтрованием от катализатора и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа HRGS 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонна длиной 25 м, SE-30, температура анализа 50-280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин). Для определения состава олигомеров продукты анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе HP-1090. Условия анализа: полистирольная колонка Plgel 100Å, скорость подачи толуола 0,8 мл/мин, скорость ленты 1,5 см⁻¹, рефрактометрический детектор.

Строение димеров исследованных α -олефинов и более высокомолекулярных олигомеров, выделенных из реакционной массы при помощи вакуумной перегонки, определяли с помощью масс-спектрологии, ИК-спектрологии, ЯМР ¹H и ¹³C- спектрологии, а также метода ¹³C-DEPT. Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе фирмы «Fisons», хроматограф которого снабжен капиллярной кварцевой колонкой DB-560 (50 м); нагрев колонки от 50 до 320 °С со скоростью 4 °/мин; электронный удар (70 eV). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» с рабочей частотой для ядер ¹H 400,13 МГц, для ядер ¹³C 100,62 МГц в стандартных ампулах диаметром 5 мм для растворов веществ в CDCl₃. В качестве внутреннего стандарта использовали бензол-d₆, толуол-d₈.

Активность катализаторов оценивали величиной конверсии исходного мономера. Селективность по отдельным продуктам реакции рассчитывали по формуле $S_i=c_i/K$ (c_i – содержание i -группы компонентов, например (изомеры, димеры, тримеры) в продуктах реакции, K – конверсия исходного мономера).

Синтез пиридинов осуществляли взаимодействием этанола с формальдегидом и аммиаком в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1 г, цеолит HY и HZSM-5 в виде порошка, HY_{mmmm} HZSM-5_{mmmm} измельчены до частиц размером 20–100 мкм) при 400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья (w) 7 ч⁻¹, мольном соотношении C₂H₅OH : CH₂O : NH₃ = 1,0 : 0,8 : 1,5. После окончания реакции реактор продували азотом. Продукты реакции, собранные в охлаждаемый льдом приемник, экстрагировали диэтиловым эфиром и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе (“Carlo Erba”, Италия) с пламенно-ионизационным детектором (насадочная колонка 3 м, фаза 15% ПЭГ-6000 на Хроматоне, температура анализа 50–200°C с программированным нагревом со скоростью 8 °C/мин).

Синтез хинолинов по Скрауну осуществляли реакцией анилина с 20%-ным водным раствором глицерина в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1 г) при 450°C, атмосферном давлении, $w = 0.2$ ч⁻¹, мольном соотношении анилин : глицерин = 1 : 3. Анилин и водный раствор глицерина подавали в реактор в токе азота (10 мл/мин) двумя насосами. После окончания реакции реактор продували азотом в течение 0,5 ч. Продукты реакции, собранные в охлаждаемый льдом приемник, экстрагировали хлористым метиленом и анализировали с помощью ГЖХ на хроматографе GC-9A (“Shimadzu”, Япония) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка длиной 25 м, фаза SE-30, температура анализа 50–80°C с программированным нагревом со скоростью 8 °C/мин). 3-Нитротуол добавляли, как внутренний стандарт.

Диалкилхинолины синтезировали реакцией анилина с альдегидами C₃–C₄ в автоклаве при 160°C, мольном соотношении анилин : альдегид == 1 : 2, 6 ч, в присутствии 20 мас. % катализатора. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, продукты реакции экстрагировали дихлорметаном, после отгонки растворителя анализировали с помощью ГЖХ на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО “НПФ “Мета-хром”, Россия) (детектор по теплопроводности, стеклянная капиллярная колонка фирмы “Agilent” с фазой

DB-5 (50 м × 0.32 мм; толщина слоя – 0,52 мкм), программированный нагрев 100–250°C со скоростью 8 °C/мин, газ-носитель – гелий). Индивидуальные соединения выделяли методом колоночной хроматографии (сорбент –SiO₂, 35–70 нм, “Sigma-Aldrich”) с использованием градиентного элюирования. В качестве компонентов элюента применяли гексан (неполярный растворитель) и этилацетат (полярный растворитель) с соотношением (об. %) от 100 : 0 до 20 : 80.

Синтез хинолинов по Фридендеру осуществляли взаимодействием 2-аминоацетофенона и 2,4-пентандиона в автоклаве при 150°C в присутствии 25 мас. % катализатора (в расчете на сумму реагентов), мольном соотношении кетоамин : дикетон = 1 : 1. Автоклав помещали в печь и нагревали при перемешивании в течение 5 ч. После окончания реакции автоклав охлаждали, продукты экстрагировали из реакционной массы ацетоном и анализировали с помощью ГЖХ на хроматографе Кристаллюкс- 4000М (детектор по теплопроводности, стеклянная капиллярная колонка фирмы “Agilent” с фазой DB-5 (50 м × 0,32 мм; толщина слоя 0,52 мкм), программированный нагрев 100–250°C со скоростью 8 °C/мин, газ-носитель – гелий). Степень превращения исходного 2-аминоацетофенона определяли относительно внутреннего стандарта – толуола, в количестве 10% на исходный кетоамин. 1-(2,4-Диметилхинолин-3-ил)этанол выделяли при помощи колоночной хроматографии (SiO₂, 100–200 мкм). Использовали элюентную смесь гексан : этилацетат = 1 : 2. Масс-спектры соединений получали на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010Plus (“Shimadzu”, Япония) (фаза SPB-5, капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура программирования 40–100°C, температура ионного источника – 200°C, энергия ионизации – 70 эВ). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C, гомо- и гетероядерные методики COSY, HSQC, HMBC регистрировали на приборе Avance III 500 HD Ascend (“Bruker”, Германия) (рабочая частота для ¹H – 500,17 МГц, для ¹³C – 125,78 МГц), растворитель – CDCl₃. Конверсию X (%) и селективность S_i (%) рассчитывали по формулам:

$$X=100\% \times (m_n \text{ в сырье} - m_n \text{ в реакц. смеси}) / m_n \text{ в сырье},$$

$$S_i=100\% \times m_i / \sum m_i$$

где m_n в сырье – масса n -го компонента в исходной смеси; m_n в реакц. смеси – масса n -го компонента в реакционной смеси; где m_i – масса i -го продукта в реакционной смеси; Σm_i – суммарная масса всех продуктов.

Превращения n -гексана на полученных каталитических системах изучали в проточном реакторе с объемом катализатора 5 см^3 при $250\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ $1\text{-}3 \text{ ч}^{-1}$ при давлении водорода (P_{H_2}), равном $3,0 \text{ МПа}$ и расходе $1300\text{-}1700 \text{ л}/(\text{л}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Выбор n -гексана в качестве модельного сырья обусловлен тем, что в бензиновых фракциях его содержание может достигать $20\text{-}25 \text{ \%масс}$.

Для анализа газообразных и жидких продуктов реакции использовали метод газо-жидкостной хроматографии. Газообразные углеводороды анализировали на набивной колонке из нержавеющей стали длиной 6 м диаметром 3 мм с фазой $10\% \text{ SE-30}$ на Хромосорбе W ($60\text{-}80$ меш). Жидкие продукты анализировали на капиллярной колонке длиной 50 м (фаза SE-30). Анализ проводили на хроматографе Chrom-5 , с пламенно-ионизационным детектором в режиме программированного подъема температуры колонки от 70 до $180 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Каталитические исследования **гидроизомеризации модельной смеси**, содержащей 20 \%масс . бензола и 80 \%масс . n -гептана проводили на проточной установке с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора. Загружаемый в реактор объем катализатора — 5 см^3 (фракция $0,25\text{—}0,75 \text{ мм}$). Схема установки показана на рисунке 2.2.

Металлический трубчатый реактор с объемом изотермической зоны 10 мл помещали в печь с электрообогревом, контроль температуры в зоне реакции осуществляли с помощью термопары ХК, подключенной к потенциометру КСП-4. Регулирование температуры осуществляли изменением напряжения, подаваемого на обмотку печи при помощи регулятора температуры. Изменение объемной скорости производили путем регулирования подачи сырья дозировочным насосом. Жидкие продукты реакции периодически выгружали из сепаратора - 11, взвешивали и анализировали методом газожидкостной хроматографии.

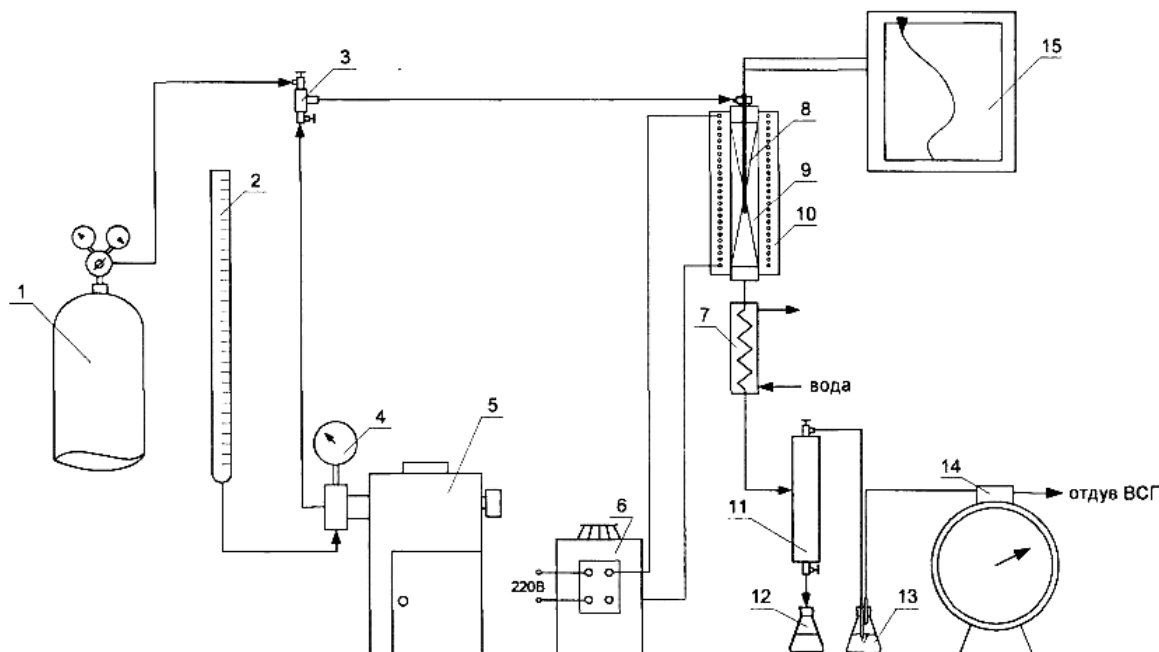


Рисунок 2.2 - Схема лабораторной проточной установки высокого давления
 1 - баллон с водородом; 2 - сырьевая бюретка; 3 - тройник смешения; 4 - манометр; 5 - дозировочный насос; 6 – регулятор температуры; 7 - водяной холодильник; 8 - термопара; 9 - реактор; 10 - печь; 11 - сепаратор; 12 - приёмник; 13 - абсорбер; 14 – газовые часы; 15 - потенциометр

Каталитические свойства морденитсодержащих катализаторов в гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол (80 мас.% C_7H_{16} и 20 мас.% C_6H_6) изучали в следующих условиях: температура = $250 \div 325$ °С, давление = 1,5 МПа, мольное отношение водород : сырье, равное 3, объемная скорость подачи сырья — $2-3$ ч⁻¹. Мерой активности и селективности катализаторов служили конверсия сырья и выходы целевых продуктов.

Заключение по главе 2

В результате проведенных исследований разработаны методики синтеза и постсинтетических обработок порошкообразных и гранулированных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5.

Выбраны современные физико-химические методы анализа химического и фазового составов, удельной поверхности и объема микро-, мезо- и макропор, морфологии кристаллов, прочности гранул, адсорбционных и каталитических свойств изучаемых объектов для установления степени кристалличности, характеристик пористой структуры, изучения механизма кристаллизации, а также эффективности работы полученных материалов в адсорбции и катализе.

ГЛАВА 3

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ А, Х, Y, МОРДЕНИТА И ZSM-5 ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

3.1 Разработка способов кристаллизации порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 с использованием каолинов

На момент начала наших исследований в литературе было описано множество способов синтеза порошкообразных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5 с использованием различных синтетических источников кремния и алюминия [66, 68, 100, 165-174]. В то же время сведения о синтезах перечисленных цеолитов с использованием каолина в качестве основного источника кремния и алюминия были весьма ограничены, поэтому данный раздел посвящен исследованию физико-химических свойств каолинов различных марок и приготовленных из них метакаолинов, а также разработке с их применением способов синтеза высокодисперсных цеолитов А, Х, Y, морденита и ZSM-5. Результаты проведенных исследований опубликованы в [175-184].

3.1.1 Исследование физико-химических свойств каолинов различных месторождений

Приведенные ниже результаты описаны в [175].

Основным компонентом обогащенных каолинов является глинистый минерал со слоистой решеткой – каолинит. В интервале температур 500-800 °С из-за эндотермической дегидратации происходит образование разупорядоченной (рентгеноаморфной) фазы метакаолина (дисиликат алюминия), которая может кристаллизоваться [185-191].

Для кристаллизации цеолитов в данной работе были взяты 5 марок производимых в настоящее время в России каолинов различных месторождений. Их

названия и производители указаны в таблице 3.1.

В таблице 3.2 приведены результаты анализа химического состава полученных из них метаксаолинов.

Таблица 3.1 - Наименования марок каолинов и их месторождений

№ п/п	Марка каолина	Месторождение/Производитель
1	П-2	Просьяновское / ООО «Проско»
2	КЖВ	Журавлиный лог /ООО «Пласт-Рифей»
3	МП КАХ	Кыштымское /ООО «Кыштымский каолин»
4	КЧ-2	Чекмакульское /АО «Новокаолиновый ГОК»
5	КР-2	Еленинское /АО «Новокаолиновый ГОК»

Таблица 3.2 - Сравнительный анализ химического состава метаксаолинов, полученных из каолинов различных марок

№ п/п	Марка каолина	Массовая доля, %							
		Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
1	П-2	0,07	0,52	53,38	0,47	43,82	0,28	0,12	1,07
2	КЖВ	0,04	0,66	53,11	0,74	44,47	0,26	0,14	0,40
3	МП КАХ	0,04	0,28	52,95	1,31	44,30	0,25	0,14	0,62
4	КЧ-2	0,04	0,21	54,25	1,24	42,61	0,19	0,07	1,30
5	КР-2	0,04	0,64	54,6	1,26	42,21	0,21	0,11	0,74

Видно, что основными компонентами всех каолинов являются кремний (содержание от 52,38 до 55,07 %мас., в пересчете на SiO₂) и алюминий (содержание от 39,2 до 44,47 %мас., в пересчете на Al₂O₃). В качестве основной примеси присутствует оксид железа, содержание которого изменяется от 0,45 до 1,37 %мас. и оксид калия, содержание которого изменяется от 0,18 до 2,14 %мас, в зависимости от месторождения. Таким образом, принципиальные различия в химическом составе глин, использовавшихся для кристаллизации цеолитов, отсутствуют.

В таблицах 3.3 и 3.4 приведены результаты сравнительного анализа

фракционного состава использовавшихся для кристаллизации метакаолинов.

Таблица 3.3 - Сравнительный анализ фракционного состава метакаолинов, полученных из каолинов различных марок

Содержание фракции, %	Марка каолина				
	П-2	КЖВ	МП КАХ	КЧ-2	КР-2
0,5-2 мкм	44,56	26,77	34,85	15,31	20,25
2-4 мкм	17,84	16,53	22,56	8,96	10,99
4-6 мкм	8,66	14,59	20,36	7,44	8,71
6-10 мкм	14,41	16,66	10,09	8	9,53
10-20 мкм	12,54	19,52	5,95	23,15	20,44
20-30 мкм	0	4,89	3,95	16,45	13,54
30-40 мкм	0	1,04	2,24	17,61	14,49
40-50 мкм	0	0	0	2,98	2,03
50-100 мкм	0	0	0	0,06	0,03
100-200 мкм	0	0	0	0	0
Средний размер частиц, мкм	4,02	6,8	5,2	16,1	13,7

Таблица 3.4 - Содержание фракции 0,5-20 мкм (%мас.) метакаолинов

№ п/п	Марка каолина	Содержание фракции, % мас. (0,5-20 мкм)
1	П-2	98,01
2	КЖВ	94,07
3	МП КАХ	93,81
4	КЧ-2	62,86
5	КР-2	69,92

Видно, что результаты измерения содержания отдельных фракций в одном образце существенно меняется от одного измерения к другому. В то же время из данных таблицы 3.4 видно, что содержание фракции 0,5-20 мкм (%мас.) увеличивается в следующем ряду метакаолинов марок: КЧ-2 → КР-2 → МП КАХ → КЖВ → П-2. Таким образом, максимальной дисперсностью характеризуется

метакаолин марки П-2 со средним размером частиц - 4,02 мкм. Наиболее грубодисперсные метакаолины марок КЧ-2 и КР-2 (средний размер частиц 16,1 и 13,7 мкм, соответственно).

В таблице 3.5 приведены значения равновесных адсорбционных емкостей исследуемых метакаолинов. Видно, что исследуемые метакаолины характеризуются низкими значениями равновесных адсорбционных емкостей по парам воды (A_{H_2O}) и бензола ($A_{C_6H_6}$) и существенно не различаются между собой. Как отмечалось в литературном обзоре, из-за высокой устойчивости слоистой решетки каолинита в щелочных растворах кристаллизации подвергают продукт его термической дегидратации при 600-900 °С - метакаолин ($Al_2Si_2O_7$).

Таблица 3.5 - Значения A_{H_2O} и $A_{C_6H_6}$ метакаолинов

№ п/п	Марка каолина	A_{H_2O} , мг/г	$A_{C_6H_6}$, мг/г
1	П-2	10	53
2	КЖВ	10	53
3	МП КАХ	10	62
4	КЧ-2	10	44
5	КР-2	10	35

Из данных рентгенофазового анализа (РФА), представленных на рисунке 3.1, следует, что после термической обработки при 600 °С каолин аморфизуется. Таким образом, изложенные выше результаты подтверждают литературные данные о том, что в интервале температур 550-650 °С происходит дегидратация каолина с образованием рентгеноаморфной фазы метакаолина ($Al_2Si_2O_7$).

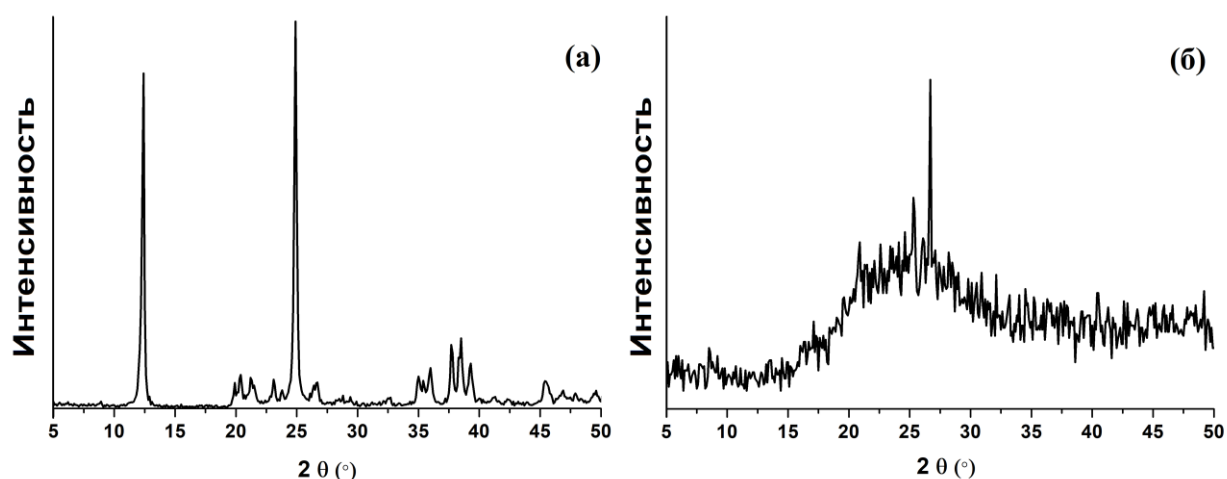


Рисунок 3.1 - Рентгенограммы каолина марки П-2 (а) и полученного из него метаксаолина (б) (дифрактометр Bruker D8 Advance)

В таблице 3.6 приведены данные о насыпной плотности, адсорбционной емкости по сконденсированным парам воды, бензола и гептана в статических условиях, а также удельной поверхности по азоту ($S_{уд. по N_2}$) исследуемых каолинов и полученных из них путем термообработки в течение 4 ч при $650^{\circ}C$ в атмосфере воздуха метаксаолинов.

Таблица 3.6 - Физико-химические свойства каолинов и полученных из них метаксаолинов

№ п/п	Марка каолина и условия термообработки	Насып. плотность, г/см ³	A_{H_2O} , мг/г	$A_{C_6H_6}$, мг/г	$A_{C_7H_{16}}$, мг/г	$S_{уд. по N_2}$, м ² /г
1	П-2 ($140^{\circ}C$ - 4ч)	0,55	4	53	48	15,0
2	П-2 ($650^{\circ}C$ - 4ч)	0,52	1	62	48	15,0
3	КЖВ ($140^{\circ}C$ - 4ч)	0,46	3	53	48	15,0
4	КЖВ ($650^{\circ}C$ - 4ч)	0,45	1	53	48	15,0
5	МП КАХ ($140^{\circ}C$ - 4ч)	0,59	7	62	48	15,0
6	МП КАХ ($650^{\circ}C$ - 4ч)	0,57	2	62	55	14,0
7	КЧ-2 ($140^{\circ}C$ - 4ч)	0,65	3	44	34	14,0
8	КЧ-2 ($650^{\circ}C$ - 4ч)	0,64	1	44	34	14,0
9	КР-2 ($140^{\circ}C$ - 4ч)	0,60	2	35	27	14,0
10	КР-2 ($650^{\circ}C$ - 4ч)	0,59	1	35	27	14,0

Из приведенных данных следует, что изученные каолины и метакаолины не обладают большой удельной поверхностью. Малые значения величин адсорбционной емкости по воде свидетельствуют о том, что в каолинах и полученных из них метакаолинах практически отсутствуют микропоры (радиус пор менее 0,2 нм), в которых возможна капиллярная конденсация. После превращения каолина в метакаолин количество микропор ещё уменьшается.

Адсорбционные емкости по сконденсированным парам бензола и гептана, которые характеризуют суммарные объемы микро - и мезопор, не превышают 0,08 см³/г, следовательно, и количество мезопор не велико. После превращения каолина в метакаолин количество мезопор не изменяется.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что физико-химические свойства изученных каолинов и полученных из них метакаолинов близки, за исключением фракционного состава.

3.1.2 Разработка и исследование процесса синтеза порошкообразного цеолита NaA на основе метакаолина

3.1.2.1 Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaA

Приведенные ниже результаты описаны в [176,177]

Сырьем в экспериментах служили образцы метакаолинов, условия получения и характеристики которых описаны в подразделе 3.1. Условия кристаллизации приведены в главе 2.

В таблице 3.7 приведены результаты изучения влияния продолжительности предварительной выдержки метакаолина, полученного термообработкой каолина марки П-2, в кристаллизационном растворе при 25-30 °С на свойства образцов цеолита А, синтезированных в результате дальнейшей кристаллизации. Видно, что увеличение продолжительности низкотемпературной выдержки от 1 до 6 ч при синтезе образцов порошкообразного цеолита А не влияет на их степени кристалличности и адсорбционные характеристики.

Таблица 3.7 - Влияние продолжительности выдержки метакаолина в кристаллизационном растворе при 25-30 °С на степени кристалличности (СК) и адсорбционные характеристики образцов цеолита А

№	Продолжительность выдержки (ч) при 25-30°С	Фазовый состав по данным РФА	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г
1	0	Цеолит А	92	230
2	1	Цеолит А	97	240
3	4	Цеолит А	97	240
4	6	Цеолит А	97	240

Условия выдержки: состав РС 2,4Na₂O·Al₂O₃·2,2SiO₂·60H₂O; 60°С – 20 ч

Из литературных данных [192] известно, что при кристаллизации гранулированных алюмосиликатных ксерогелей в цеолит А обязательной стадией является стадия выдержки исходных гранул в щелочных растворах при 25-30 °С в течение 12 ч. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что при кристаллизации порошкообразного метакаолина из-за малых размеров его частиц (1-3 мкм) влияние стадии низкотемпературной выдержки не столь значительно. При этом 100%-ный выход цеолита А не достигается из-за присутствия в метакаолине примесей в количестве до 2,5 %мас.

На рисунке 3.2 приведена кинетическая кривая кристаллизации метакаолина в порошкообразный цеолит А. Как и при синтезе цеолита этого же структурного типа из синтетических силикаалюмогидрогелей кривая имеет S-образный вид.

Сопоставление характеристик продуктов кристаллизации метакаолинов, приготовленных из каолинов различных марок термообработкой при 650 и 850 °С приведено в таблице 3.8.

Обнаружено, что во всех случаях образуется порошкообразный цеолит А высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

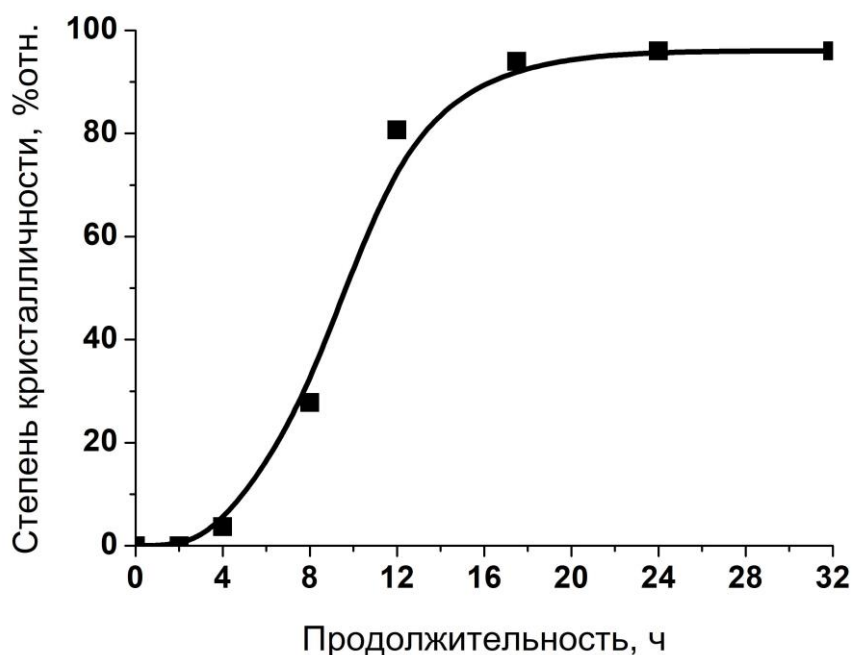


Рисунок 3.2 - Кинетическая кривая кристаллизации порошкообразного метакaoлина в цеолит А

Таблица 3.8 - Влияние температуры термообработки каолинов различных месторождений на степень кристалличности и адсорбционные характеристики синтезированного* цеолита А

Марка каолина и условия его термообработки	Фазовый состав по данным РФА	СК по данным РФА, %	A_{H_2O} , мг/г
П-2 650 °С - 4ч	Цеолит А	96	240
П-2 850 °С - 4ч	Цеолит А	96	240
КЖВ 650 °С - 4ч	Цеолит А	96	240
КЖВ 850 °С - 4ч	Цеолит А	96	240
МП КАХ, 650 °С - 4ч	Цеолит А	95	230
МП КАХ, 850 °С - 4ч	Цеолит А	95	230

* - Условия кристаллизации: состав РС: $2,4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,2SiO_2 \cdot 60H_2O$; 25-30 °С – 1 ч; 60 °С – 20 ч

В таблице 3.9 приведены характеристики продуктов кристаллизации метакaoлинов, полученных термообработкой из каолинов марок П-2 и МП КАХ в щелочном растворе. Из приведенных данных следует, что в обоих случаях

образуется цеолит А высокой степени кристалличности.

Таблица 3.9 - Характеристики продуктов кристаллизации* метакаолинов в щелочном растворе

Марка каолина	СК по данным РФА, %	A_{H_2O} , мг/г
П-2	96	240
МП КАХ	96	240

*- Условия кристаллизации: состав РС: $2,4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 60H_2O$; $C(NaOH) = 170$ г/л; $25-30^\circ C - 6$ ч; $60^\circ C - 20$ ч

В таблице 3.10 приведены результаты исследования влияния состава реакционной смеси (РС) и концентрации гидроксида натрия в растворе на степень кристалличности и адсорбционные свойства продуктов кристаллизации метакаолина.

Таблица 3.10 - Влияние состава РС и концентраций раствора гидроксида натрия на характеристики продуктов кристаллизации метакаолина

Состав реакционной смеси	Концентрация NaOH в растворе, г/л	СК по данным РФА, %	A_{H_2O} , мг/г
$2,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 120H_2O$	70	74	180
$2,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 60H_2O$	140	92	230
$2,4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 120H_2O$	85	76	180
$2,4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 60H_2O$	170	96	240
$3,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 120H_2O$	105	85	200
$3,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 60H_2O$	210	84	200
$6,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 120H_2O$	190	88	210
$6,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 60H_2O$	380	48	120
$12,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 120H_2O$	360	52	130
$12,0Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2 \cdot 60H_2O$	720	4	10

Условия кристаллизации: $30^\circ C - 1$ ч, $60^\circ C - 20$ ч

Из приведенных выше данных видно, что цеолит А высокой степени

кристалличности образуется из реакционной смеси следующего состава: $2,4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2\cdot 60\text{H}_2\text{O}$.

Увеличение щелочности реакционной смеси выше 2,4 приводит к снижению степени кристалличности продукта, а в реакционной смеси состава $12,0\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2\cdot 60\text{H}_2\text{O}$ метакаолин в цеолит не кристаллизуется.

Таким образом, разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита типа А, основанный на кристаллизации природного алюмосиликата со структурой метакаолина в растворе гидроксида натрия при 60-80 °С. Состав реакционной смеси, из которой кристаллизуется цеолит А высокой степени кристалличности и фазовой чистоты, равен: $2,4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2\cdot 60\text{H}_2\text{O}$.

Внедрение разработанного способа позволяет расширить сырьевую базу производства цеолита А, упростить его синтез и снизить стоимость полученных продуктов.

На рисунке 3.3 приведен снимок, сделанный с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что кристаллы цеолита имеют кубическую форму, их размеры составляют от 2 до 5 мкм.

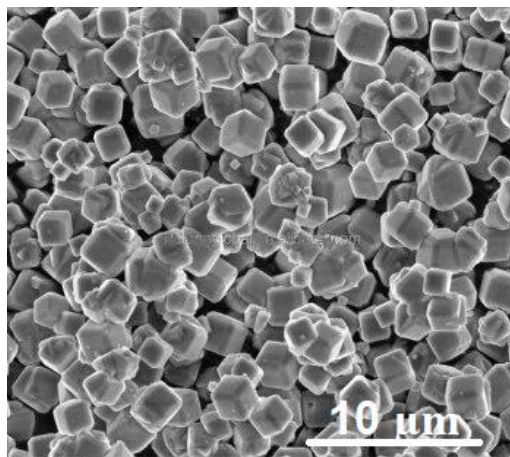


Рисунок 3.3 – Снимок СЭМ для цеолита А, синтезированного из метакаолина (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Таким образом, разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита А (Рисунок 3.4). Способ основан на кристаллизации метакаолина в растворе гидроксида или алюмината натрия при следующих условиях

кристаллизации: состав РС $(2,0-2,4)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,0-2,2)\text{SiO}_2 \cdot (60-100)\text{H}_2\text{O}$, 25-30 °C (1-4ч), 60-80 °C (16-20ч).

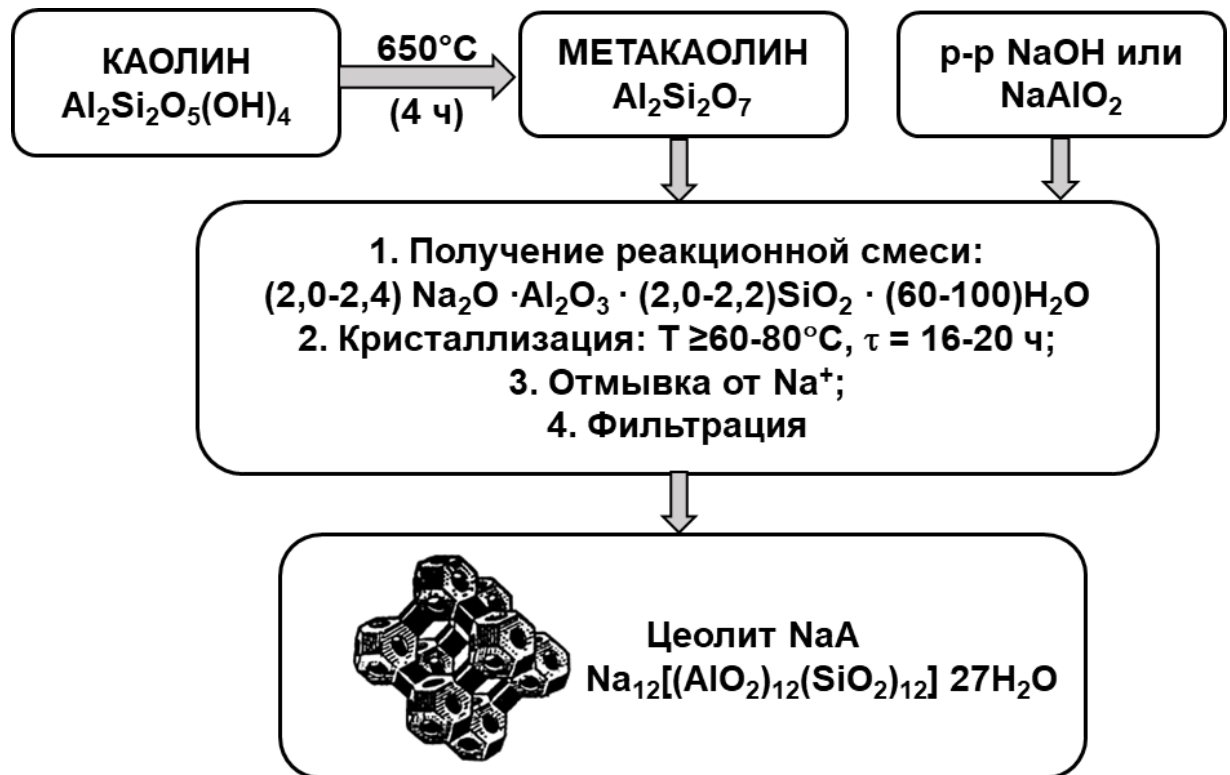


Рисунок 3.4 – Синтез высокодисперсного цеолита А из каолина

Показано, что порошкообразный цеолит А высокой степени кристалличности и фазовой чистоты образуется из всех исследованных метакаолинов при указанных выше условиях. Обнаружено, что уменьшение температуры термообработки каолинов различных марок (П-2, КЖВ, МП КАХ) с 850 до 650 °C не влияет на результаты кристаллизации образующихся метакаолинов в цеолит А.

3.1.2.2 Исследование кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации метакаолина в цеолит А

Представленные ниже результаты исследований опубликованы в [178]

При кристаллизации метакаолина в цеолит А массообмен между жидкой и твердой фазами РС из-за отличия их химического состава играет более

значительную роль, чем при кристаллизации гидрогелей. Для лучшего понимания процесса кристаллизации нами изучено влияние температуры и продолжительности термохимической обработки метакаолина в щелочном растворе с различными концентрациями гидроксида натрия на составы жидкой и твердой фаз.

На рисунке 3.5 приведены данные о влиянии продолжительности термохимической обработки метакаолина при 30 °С в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации на кинетику изменения концентраций оксидов натрия, алюминия и кремния в жидкой фазе.

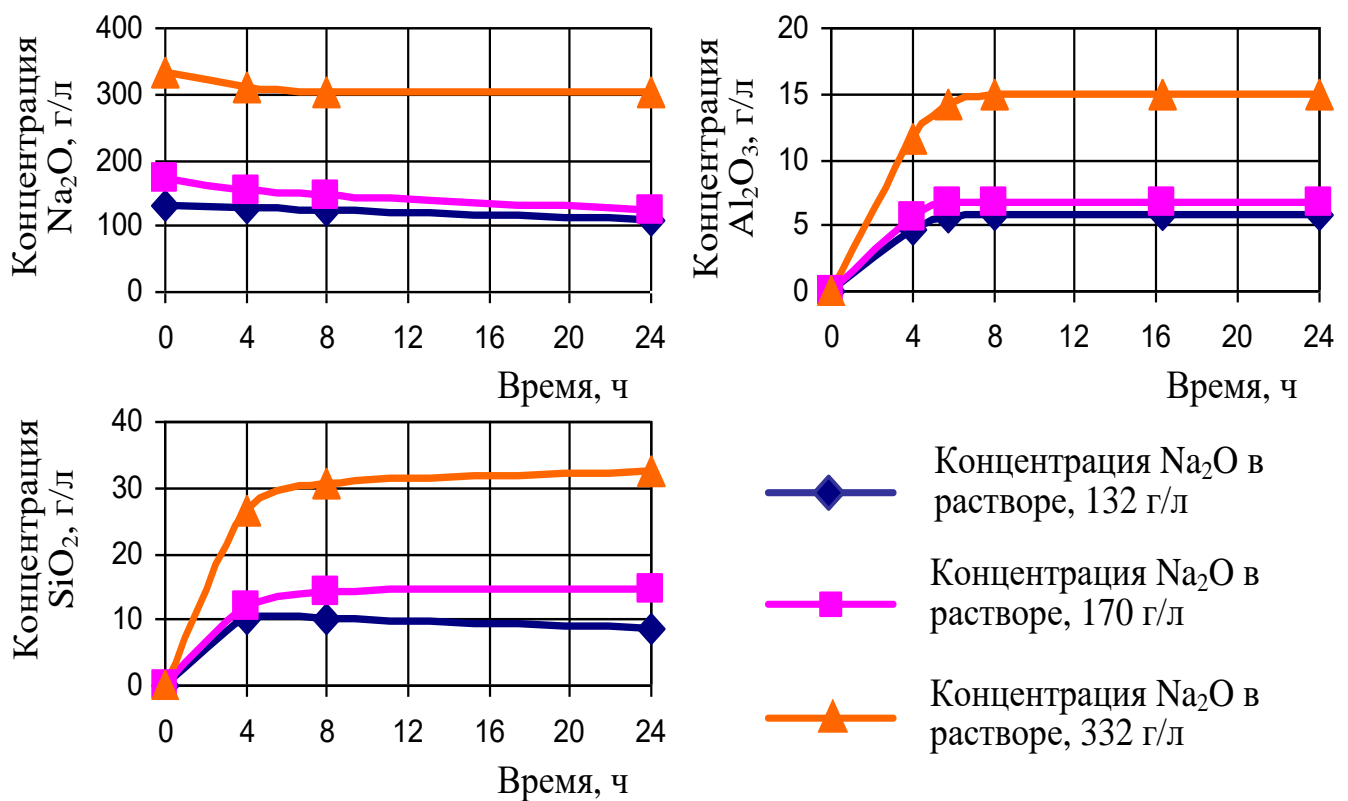


Рисунок 3.5 - Влияние продолжительности термохимической обработки метакаолина при 30°С в водных растворах гидроксида натрия различной исходной концентрации на содержание кристаллообразующих компонентов в жидкой фазе реакционной смеси

Из приведенных данных видно, что во время обработки концентрация оксида натрия в растворе постепенно снижается. При исходных концентрациях Na_2O 132 и 332 г/л величина этого снижения в течение 24 ч составляет 24 и 31 г/л,

соответственно. Одновременно с переходом натрия в твердую фазу в раствор из метакаолина выщелачиваются оксиды алюминия и кремния. Их концентрации постепенно увеличиваются и через 8 ч достигают максимальных величин, которые составляют $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5,8$ г/л и $C(\text{SiO}_2) = 11,0$ г/л. При повышении начальной концентрации оксида натрия в кристаллизационном растворе до 332 г/л они возрастают до 15 и 30 г/л, соответственно. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки концентрации оксидов кремния и алюминия не изменяются.

Расчеты показывают, что при 30°C и начальной концентрации оксида натрия 132 г/л максимальное количество оксидов алюминия и кремния, перешедших в раствор, составляет 5,1 и 7,4 %мас. от их содержания в метакаолине, соответственно. При повышении концентрации Na_2O в растворе до 332 г/л эти значения увеличиваются до 12,6 и 20,0 %мас.

Таким образом, уже при 30 °C происходит массообмен между твердой и жидкой фазами реакционной смеси. Причиной этого является химическое взаимодействие метакаолина с полигидрооксикомплексами натрия. По данным анализов химического и рентгенофазового составов твердой фазы реакционной смеси основная часть метакаолина превращается в аморфный алюмосиликат натрия. Одновременно в раствор из твердой фазы частично переходят оксиды алюминия и кремния, вероятно, в виде водорастворимого алюмосиликата натрия. Через 8 ч массообмен прекращается и в дальнейшем состав твердой и жидкой фаз реакционной смеси не изменяется. Составы жидкой и твердой фаз реакционной смеси приведены в таблице 3.11.

Из данных таблицы видно, что составы фаз сильно отличаются между собой и от состава цеолита А. В жидкой части суспензии соотношение оксида натрия к оксиду алюминию в 35-37 раз больше, а твердой фазе в 2-5 раз меньше, чем в цеолите.

Таблица 3.11 - Соотношение кристаллообразующих компонентов в жидкой и твердой фазах реакционной смеси через 8 ч обработки при 30 °С в растворах гидроксида натрия различной концентрации

Концентрация Na ₂ O в растворе, г/л	Мольное отношение в жидкой фазе			Мольное отношение в твердой фазе		
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
132	35,0	1,0	3,5	0,2	1,0	2,0
170	35,0	1,0	3,5	0,3	1,0	2,0
332	37,0	1,0	3,6	0,5	1,0	2,0

Таким образом, при 30 °С в течение 24 ч цеолит не образуется. В твердой фазе происходит накопление аморфного алюмосиликата натрия.

При повышении температуры кристаллизации с 30 до 60 °С (Рисунок 3.6) концентрация оксида натрия в растворе снижается только в первые 6 ч и в дальнейшем не изменяется. Следует отметить, что концентрация снижается более заметно, чем при 30 °С. Это свидетельствует о более интенсивном массообмене между метакаолином и раствором гидроксида натрия.

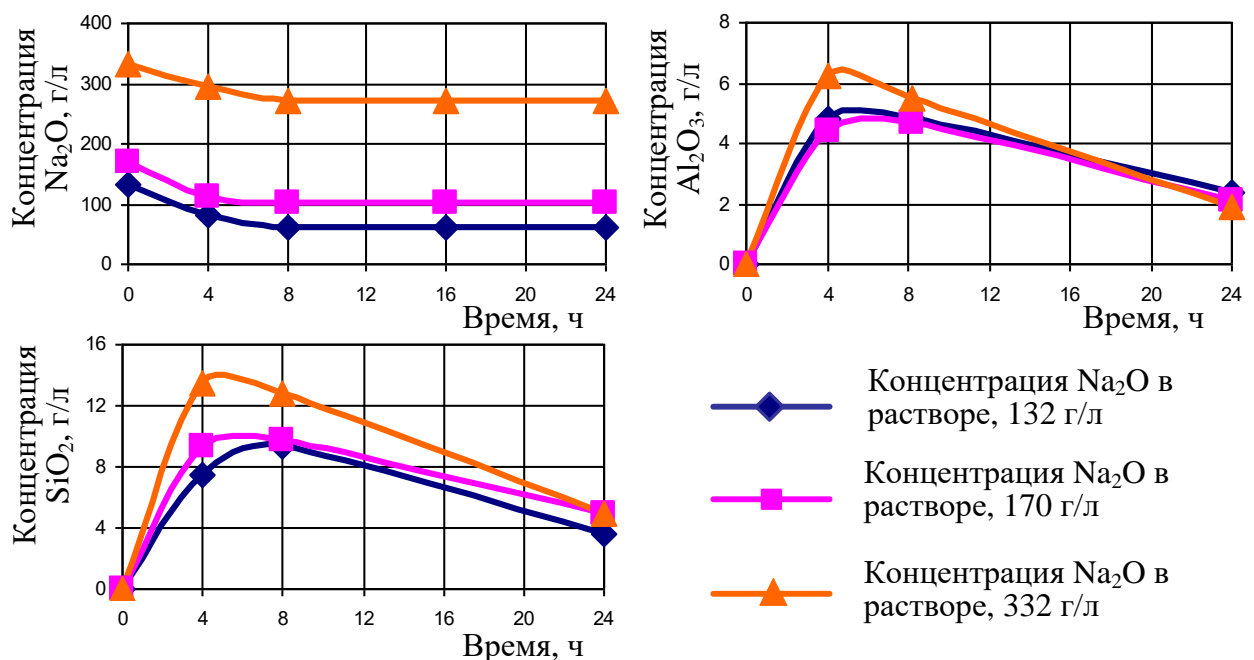


Рисунок 3.6 - Влияние продолжительности термохимической обработки метакаолина при 60°С в растворах гидроксида натрия различной концентрации на содержание кристаллообразующих компонентов в жидкой фазе реакционной смеси

Концентрации кремния и алюминия в пересчете на их оксиды в жидкой фазе реакционной смеси в первые 6 ч обработки при 60 °С растут и достигают максимума. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки они уменьшаются.

Расчеты показывают, что при 60 °С и начальной концентрации оксида натрия 132 г/л в кристаллизационном растворе, максимальное количество алюминия и кремния в пересчете на оксиды, перешедших в раствор, составляют 4,4 и 6,0 %мас. от их содержания в метакаолине, соответственно. При повышении концентрации Na₂O в растворе до 332 г/л эти значения увеличиваются до 4,6 и 9,4 %мас. Соотношения Na₂O /Al₂O₃ /SiO₂ в жидкой и твердой фазах реакционной смеси в момент максимального выхода алюминия и кремния из метакаолина в раствор приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Состав жидкой и твердой фаз реакционной смеси через 6 ч обработки при 60 °С в растворах гидроксида натрия различной концентрации

Концентрация Na ₂ O в растворе, г/л	Мольное отношение в жидкой фазе			Мольное отношение в твердой фазе		
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
132	24,0	1,0	3,3	1,0	1,0	2,0
170	35,0	1,0	3,4	1,1	1,0	2,0
332	89,0	1,0	4,3	1,3	1,1	2,0

Как и при 30 °С, составы фаз отличаются между собой. В твердой фазе продолжается формирование рентгеноаморфного алюмосиликата натрия, в котором отношение оксида натрия к оксиду алюминия совпадает или несколько больше, чем в цеолите А. Одновременно начинается образование зародышей (центров кристаллизации) и затем – собственно кристаллизация. Содержание цеолита А через 6 ч кристаллизации в твердой фазе реакционной смеси достигает ~5%мас.

При дальнейшем повышении температуры обработки с 60 до 80 °С (Рисунок

3.7) концентрация натрия в пересчете на его оксид в растворе снижается только в первый час и в дальнейшем не изменяется.

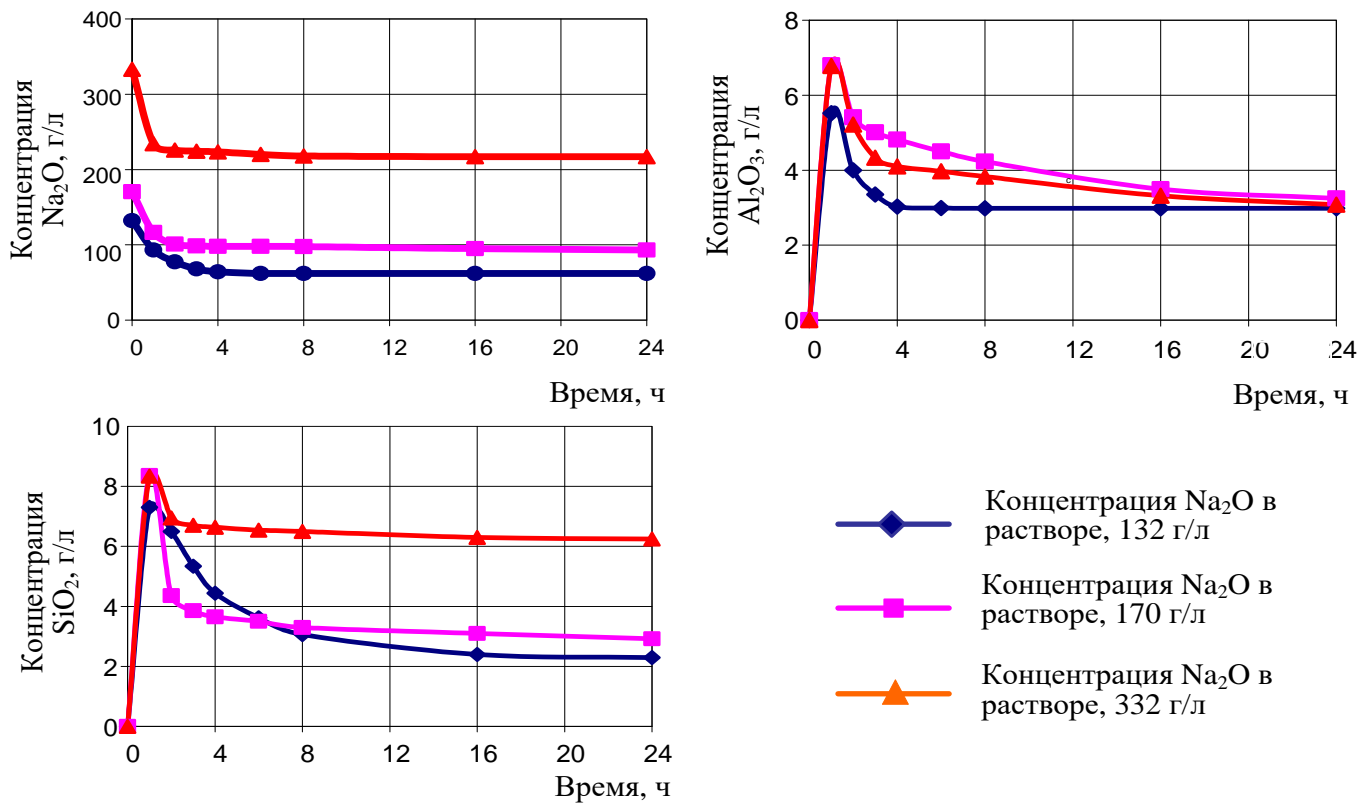


Рисунок 3.7 - Влияние продолжительности термохимической обработки метаксаолина при 80°С в растворах гидроксида натрия различной концентрации на содержание кристаллообразующих компонентов в жидкой фазе реакционной смеси

Концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе в первый час обработки при 80 °С растут и достигают максимума. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки они уменьшаются.

Полученные данные показывают, что при 80 °С и начальной концентрации оксида натрия 132 г/л в кристаллизационном растворе максимальное количество алюминия и кремния, перешедших в раствор, составляют 5,1 и 5,4 %мас. от их содержания в метаксаолине, соответственно. При повышении концентрации Na₂O в растворе до 332 г/л эти значения увеличиваются до 6,3 и 6,6 %мас.

Соотношения Na₂O /Al₂O₃ /SiO₂ в жидкой и твердой фазах в момент

максимального выхода алюминия и кремния из метакаолина приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Состав жидкой и твердой фаз реакционной смеси через 1 ч обработки при 80 °С в растворах гидроксида натрия различной концентрации

Концентрация раствора по Na ₂ O, г/л	Мольное отношение в жидкой фазе			Мольное отношение в твердой фазе		
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
132	27,7	1,0	2,2	1,0	1,0	2,0
170	28,1	1,0	2,2	1,0	1,0	2,0
332	56,7	1,0	2,2	1,6	1,0	2,0

Как и при 60 °С, составы фаз отличаются между собой. В то же время в твердой фазе продолжается кристаллизация цеолита А.

Ранее установлено [193], что кристаллизация аморфных гранул в цеолиты типов А и Х протекает через следующие стадии:

- а) диффузия кристаллообразующих компонентов из раствора к поверхности и внутрь гранул;
- б) образование в гранулах рентгеноаморфного алюмосиликата натрия;
- в) образование центров кристаллизации;
- г) рост и сращивание кристаллов (собственно кристаллизацию) с образованием поликристаллических сростков.

Из наших данных следует, что процесс кристаллизации метакаолина в цеолит А также протекает через стадию образования рентгеноаморфного алюмосиликата натрия. Показано, что образовавшийся алюмосиликат натрия формируется при взаимодействии метакаолина (Al₂Si₂O₇) с полигидрооксокомплексами натрия. Скорость этой стадии увеличивается при повышении температуры и концентрации оксида натрия в растворе. Эти же параметры определяют и состав рентгеноаморфного алюмосиликата натрия. Обязательным условием кристаллизации метакаолина в цеолит А является трансформация его химического состава в алюмосиликат натрия, содержащий

катионы натрия в количестве, эквивалентном содержанию катионов алюминия. Показано, что такой алюмосиликат не кристаллизуется в цеолит А в случае, если соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ больше 1.

3.1.3 Разработка и исследование процесса синтеза порошкообразного цеолита NaX на основе метакаолина

3.1.3.1 Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaX

Приведенные ниже результаты опубликованы в [175-177, 179].

Сырьем в экспериментах служили образцы метакаолина, условия получения и свойства которых описаны в подразделе 3.1. Выше уже отмечалось, что химический состав метакаолина отличается от состава цеолита X отсутствием натрия и недостатком кремния, поэтому кристаллизацию метакаолина в цеолит X проводили в растворах силиката натрия [179].

В таблице 3.14 приведены результаты изучения влияния продолжительности предварительной выдержки метакаолина, полученного путем термообработки каолина марки П-2, в кристаллизационном растворе при 25-30 °С на свойства цеолитов X, синтезированных в результате дальнейшей кристаллизации.

Таблица 3.14 - Влияние продолжительности выдержки метакаолина в кристаллизационном растворе при 25-30 °С на степень кристалличности и адсорбционные характеристики цеолитов X

№	Продолжительность выдержки (ч) при 25-30 °С	Фазовый состав по данным РФА	СК по данным РФА, %	$A_{\text{H}_2\text{O}}$, мг/г	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мг/г
1	1	Цеолит X	93	270	246
2	8	Цеолит X	96	290	255

3	12	Цеолит X	96	290	255
4	24	Цеолит X	96	290	255

Условия кристаллизации: $2,4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3,0\text{SiO}_2\cdot 80\text{H}_2\text{O}$; 96°C – 24 ч

Видно, что увеличение продолжительности низкотемпературной выдержки свыше 1 и 8 ч при синтезе порошкообразных цеолитов X не влияет на их степень кристалличности и адсорбционные характеристики.

Из литературных данных [173] известно, что при кристаллизации гранулированных алюмосиликатных ксерогелей в цеолиты X обязательной стадией является стадия выдержки исходных гранул в щелочных растворах при $25\text{-}30^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что при кристаллизации порошкообразного метакаолина из-за малых размеров его частиц (1-2 мкм) влияние стадии низкотемпературной выдержки не столь значительно. При этом 100%-ный выход цеолитов X не достигается из-за присутствия в метакаолине примесей в количестве до 2,5 %мас.

На рисунке 3.8 приведены кинетические кривые кристаллизации метакаолина в порошкообразный цеолит X. Как и при синтезе цеолитов из синтетических силикаалюмогидрогелей кривые имеют S-образный вид.

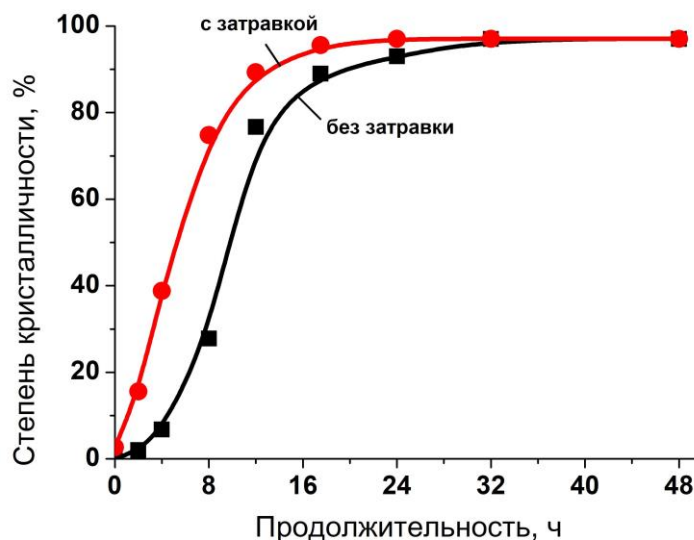


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые кристаллизации порошкообразного метакаолина в цеолит X

(Условия кристаллизации: $2,4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3,0\text{SiO}_2\cdot 80\text{H}_2\text{O}$; 96°C)

Из представленных данных видно, что для сокращения времени кристаллизации цеолита X с 32 до 16 ч необходимо вводить кристаллическую затравку (порошкообразный цеолит X) не менее 3 %мас. При дальнейшей гидротермальной кристаллизации метакаолина, в зависимости от условий, образуются цеолиты X высокой степени кристалличности.

В таблице 3.15 приведены значения A_{H_2O} и $A_{C_6H_6}$ для образцов твердой фазы, формирующейся при различной продолжительности кристаллизации метакаолина в растворе силиката натрия при 94-96 °С.

Таблица 3.15 - Влияние продолжительности кристаллизации* метакаолина в растворе силиката натрия при 96 °С на адсорбционные емкости формирующейся твердой фазы

Продолжительность кристаллизации, ч	СК по данным РФА, %	A_{H_2O} , мг/г	$A_{C_6H_6}$, мг/г
2,0	0	4	4
4,0	4	10	18
6,0	13	40	35
8,0	28	80	62
12,0	80	240	211
18,0	92	280	255
24,0	96	290	255
32,0	97	300	255
46,0	97	300	264

* Условия кристаллизации: состав РС $2,4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 80H_2O$; $C(Na_2O) = 105$ г/л; $C(SiO_2) = 34$ г/л; предварительная выдержка при 30 °С — 24 ч.

Видно, что через 12 ч продукт кристаллизации представляет собой цеолит типа X с примесями в количестве 6-7% мас. рентгеноаморфной фазы. Другие фазы не обнаружены.

Сопоставление характеристик продуктов кристаллизации метакаолинов, приготовленных из каолинов различных марок термообработкой при 650 и 850 °С приведено в таблице 3.16.

Обнаружено, что во всех случаях образуются порошкообразные цеолиты X высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Таблица 3.16 - Влияние температуры термообработки каолинов различных месторождений на степень кристалличности и адсорбционные характеристики синтезированных* цеолитов X

Марка каолина и условия его термообработки	Фазовый состав по данным РФА	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
П-2 650 °С- 4ч	Цеолит X	96	300	264
П-2 850 °С- 4ч	Цеолит X	96	300	255
КЖВ 650 °С- 4ч	Цеолит X	96	300	264
КЖВ 850 °С- 4ч	Цеолит X	96	300	255
МП КАХ, 650 °С- 4ч	Цеолит X	95	290	246
МП КАХ, 850 °С- 4ч	Цеолит X	95	290	246

* - Условия кристаллизации: состав РС: 2,4Na₂O·Al₂O₃·3,0SiO₂·80H₂O; 25-30 °С – 8 ч; 96 °С – 32 ч

В дальнейшем была изучена кристаллизация метакаолинов, исследуемых в данной работе марок, в цеолит X. На рисунке 3.9 и в таблице 3.17 приведены данные рентгенофазового анализа и адсорбционных измерений.

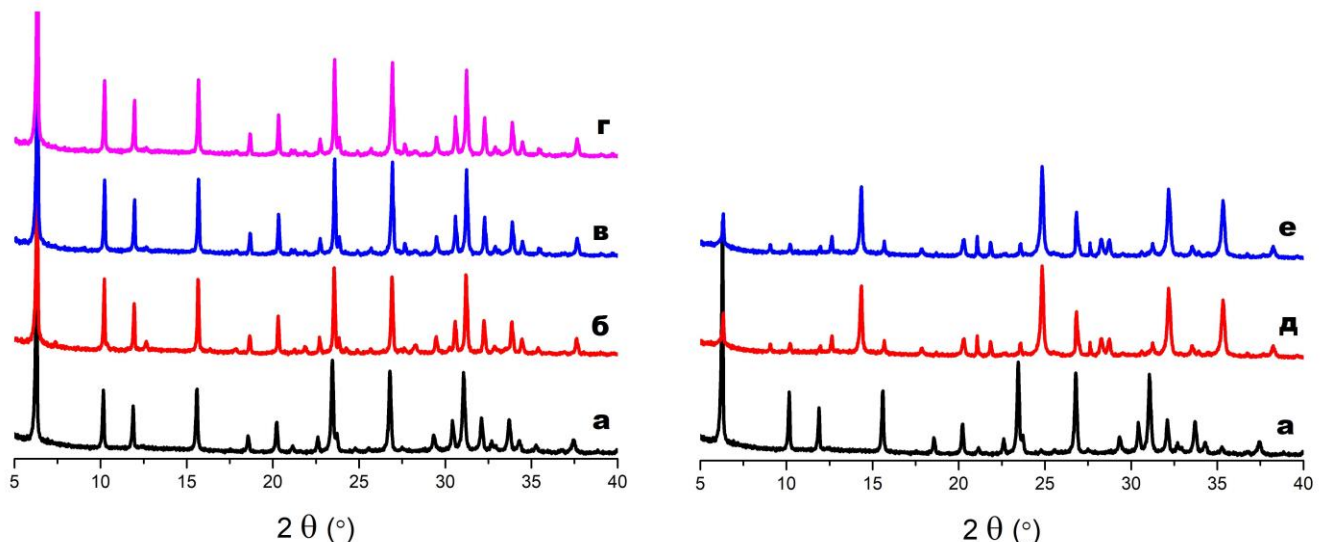


Рисунок 3.9 - Рентгенограммы продуктов кристаллизации метакаолинов различных марок: а) NaX эталон; б) П-2; в) КЖВ; г) МП КАХ; д) КР-2; е) КЧ-2 (дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

Видно, что в исследованных условиях образцы цеолита X при отсутствии или следовых количествах примесных фаз формируются из метакаолинов следующих марок: П-2, КЖВ и МП КАХ. Из метакаолинов марок КР-2 и КЧ-2 не удается кристаллизовать цеолит X, чистый в фазовом отношении.

Таблица 3.17 - Значения равновесных адсорбционных ёмкостей и степеней кристалличности продуктов кристаллизации метакаолинов различных марок

№	Марка каолина	A_{H_2O} , мг/г	$A_{C_6H_6}$, мг/г	Фазовый состав по данным РФА	СК по данным РФА, %
1	П-2	280	246	Цеолит X	97
2	КЖВ	280	246	Цеолит X	97
3	МП КАХ	280	246	Цеолит X, незнач. следы филлипсита	90
4	КЧ-2	120	97	Смесь фаз: цеолит X, содалит, кристобаллит, филлипсит	39
5	КР -2	120	97	Смесь фаз: цеолит X, содалит, кристобаллит, филлипсит	39

Из результатов, приведенных в таблице 3.17, видно, что из метакаолинов марок П-2 и КЖВ образуется цеолит X высокой фазовой чистоты со степенью кристалличности 97 %. Этот вывод подтверждается максимальными значениями адсорбционных емкостей по парам воды и бензола, близким к таковым для эталонного образца. При кристаллизации метакаолина МП КАХ наблюдается образование следовых количеств примесной фазы филлипсита, о чем так же свидетельствует снижение значений адсорбционных емкостей. Из метакаолинов марок КЧ-2 и КР-2 образуется смесь фаз, состоящая из цеолита X, филлипсита, содалита и кристобаллита.

Таким образом, из каолина не каждого месторождения возможна кристаллизация цеолита X в условиях, приведенных в [66].

Из результатов, представленных в таблице 3.2, следует, что химические составы каолинов отличаются незначительно, все они после термообработки превращаются в аморфный метакаолин. В то же время дисперсный состав - содержание фракции 0,5-20 мкм и средний размер частиц каолинов (Таблица 3.3 и 3.4) отличается существенно. Каолины, из которых кристаллизуется цеолит X, более высокодисперсные: средний размер частиц каолинов марки П-2, КЖВ и МП КАХ составляет 4,02; 6,8 и 5,2 мкм, соответственно.

Существенное отличие кристаллизации цеолитов, в том числе цеолита X, с использованием метакаолина от кристаллизации этих же цеолитов из силикаалюмогидрогелей заключается в том, что твердая и жидкая фазы присутствуют в реакционной смеси с самого начала синтеза и отличаются между собой химическими составами. При изучении кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционной смеси при кристаллизации метакаолина в порошкообразный цеолит X было показано, что кристаллизации предшествует стадия образования рентгеноаморфного алюмосиликата натрия, который формируется при взаимодействии метакаолина с полигидрооксикомплексами натрия [178]. Обязательным условием последующей кристаллизации образовавшегося геля алюмосиликата является близость его химического состава к составу синтезируемого цеолита.

В связи с изложенным выше, было высказано предположение, что причиной различия в результатах кристаллизации исследованных метакаолинов является несовпадение их дисперсности и, как следствие, различные скорости массообмена между твердой и жидкой фазой. Для подтверждения этого предположения использовали результаты изучения кинетики растворимости конкретного метакаолина в щелочном растворе. Следует отметить, что в начале щелочной обработки весь натрий присутствует только в растворе, а алюминий и кремний только в твердой фазе (метакаолин). При частичном растворении метакаолина в жидкой фазе появляются алюминий и кремний, а в дальнейшем появляется и дополнительная фаза силикаалюмогидрогеля натрия.

На рисунке 3.10 представлены данные о зависимости концентрации натрия

и алюминия в жидкой фазе от продолжительности термохимической обработки метаксаолинов различных месторождений в водном растворе гидроксида натрия.

Из представленных данных видно, что концентрации натрия и алюминия в жидкой фазе через 4-6 ч щелочной обработки в указанных выше условиях близки для метаксаолинов, которые кристаллизуются в цеолит X, и составляют 5-6 г/л, и 70-80 г/л, соответственно. В этих же условиях метаксаолины марок КР-2, КЧ-2 медленнее растворяются, концентрация алюминия в жидкой фазе через 4-6 ч меньше и составляет 3,7 г/л.

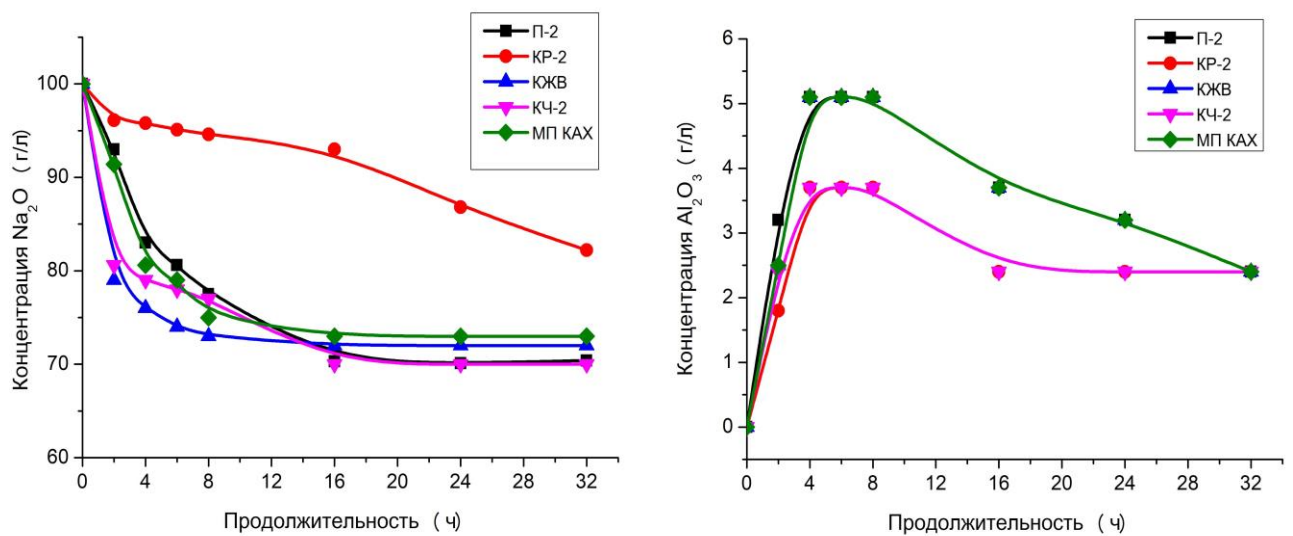


Рисунок 3.10 - Зависимости концентрации натрия и алюминия в жидкой фазе от продолжительности термохимической обработки метаксаолинов различных месторождений в водном растворе гидроксида натрия

(Условия обработки: $C(\text{Na}_2\text{O}) = 100$ г/л; 96°C)

На рисунке 3.11 приведен снимок, сделанный с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что кристаллы имеют вид сросшихся между собой двух тетраэдров размером от 2 до 5 мкм.

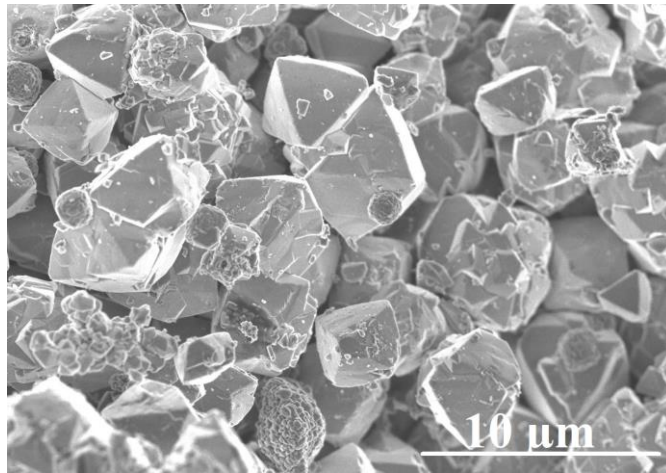


Рисунок 3.11 – Снимок СЭМ для цеолита X, синтезированного из метакаолина (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Таким образом, разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита X (Рисунок 3.12). Способ основан на кристаллизации метакаолина в растворе силиката натрия при следующих условиях кристаллизации: состав РС (2,3-2,6) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,0-3,5) \text{SiO}_2 \cdot (60-80)\text{H}_2\text{O}$, 25-30 °С (8-10ч), 95-96 °С (24-28ч).

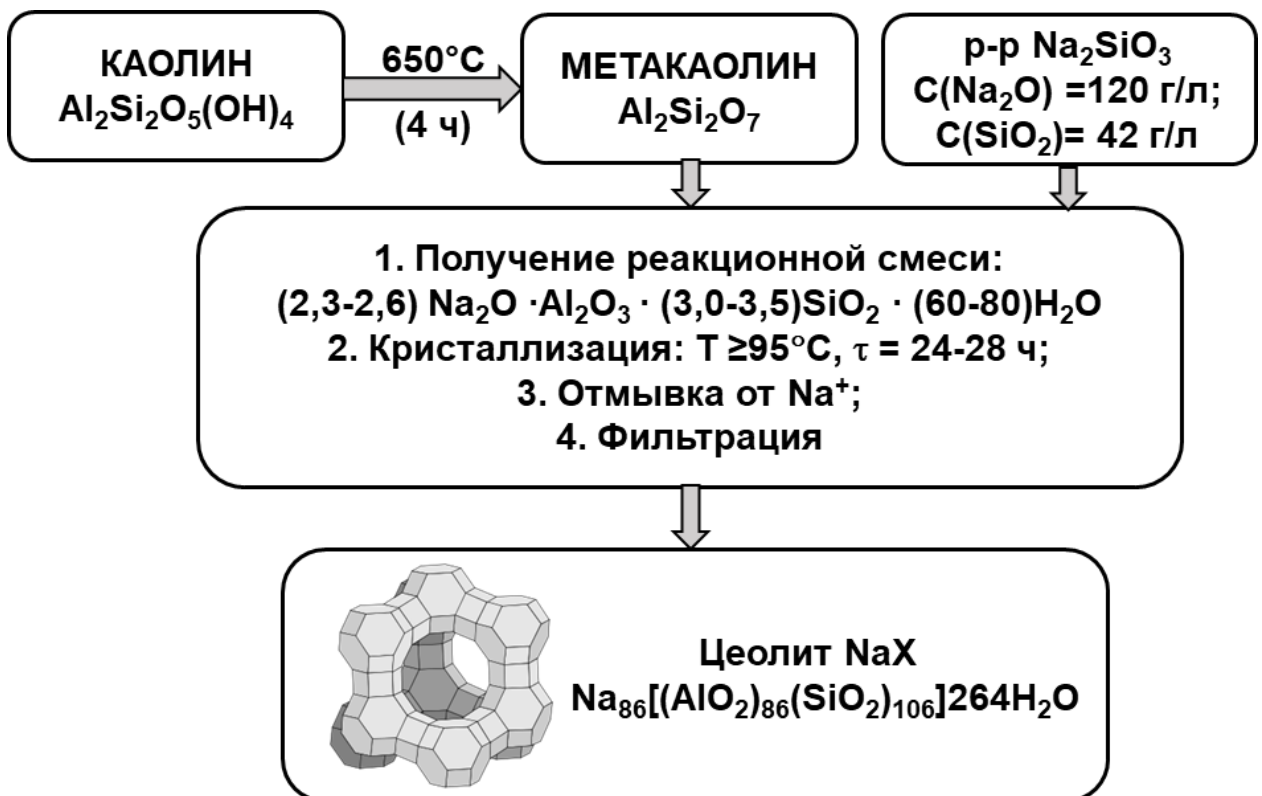


Рисунок 3.12 – Синтез высокодисперсного цеолита X из каолина

Установлено, что цеолит X со степенью кристалличности ~90 % при отсутствии или следовых количествах примесных фаз в исследованных в данной работе условиях формируется из метакаолинов марок П-2, КЖВ и МП КАХ. Из метакаолинов марок КР-2 и КЧ-2 не удается кристаллизовать цеолит X со степенью кристалличности более 70 % и отсутствием примесей других фаз. Причиной различия в результатах кристаллизации исследованных метакаолинов является несовпадение их дисперсности и, как следствие, различные скорости массообмена между твердой и жидкой фазой.

3.1.3.2 Исследование кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации метакаолина в цеолит X

На рисунке 3.13 приведены результаты изучения влияния продолжительности термохимической обработки метакаолина при 30 °С в водных растворах силиката натрия различной концентрации на кинетику изменения концентраций оксидов натрия, алюминия и кремния в жидкой фазе.

Из полученных результатов видно, что при 30 °С в течение всей обработки концентрация натрия в растворе уменьшается из-за взаимодействия метакаолина с полигидрооксикомплексами натрия с образованием рентгеноаморфного алюмосиликата натрия. При исходных концентрациях Na_2O 120 и 230 г/л величина этого снижения в течение 24 ч составляет 36 и 38 г/л, соответственно. Одновременно с переходом натрия в твердую фазу в растворе появляются алюминий, концентрация которого постепенно повышается в течение всех 24 ч обработки и составляет $C(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,2$ г/л. Учитывая присутствие силикат-ионов в исходном растворе можно было ожидать их внедрения в твердую фазу уже на начальных стадиях термохимической обработки. Однако в течение первых 8 ч концентрация кремния в жидкой фазе увеличивается и равна $C(\text{SiO}_2) = 64,4$ г/л, а затем начинает уменьшаться. При этом даже после 24 ч выдержки концентрация кремния в жидкой фазе РС выше, чем в исходном растворе силиката натрия.

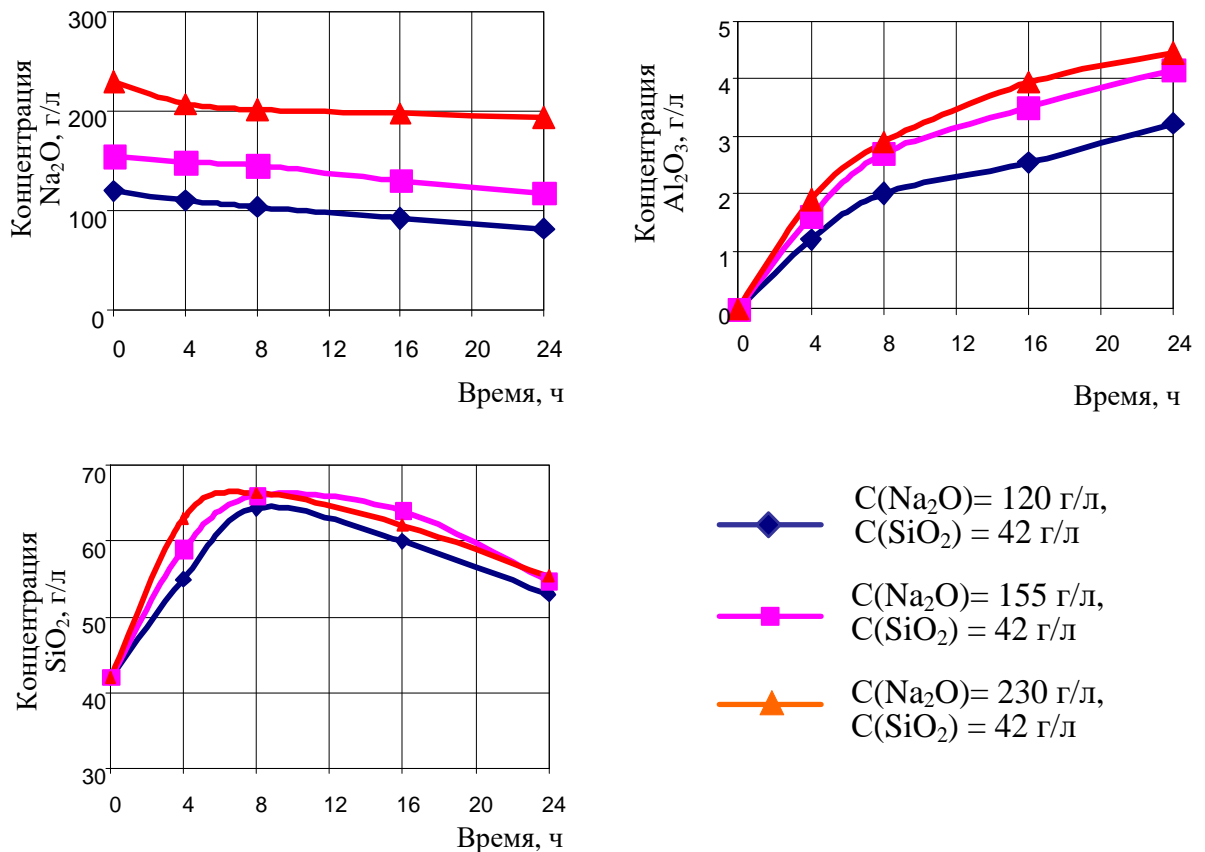


Рисунок 3.13 - Влияние продолжительности термохимической обработки метаксаолина при 30 °С в водных растворах силиката натрия различной концентрации по Na_2O на содержание кристаллообразующих компонентов в жидкой фазе РС

При повышении начальной концентрации оксида натрия в кристаллизационном растворе до 230 г/л концентрации оксидов алюминия и кремния возрастают до 4,4 и 66,4 г/л, соответственно.

Расчеты показывают, что при 30 °С и начальной концентрации оксида натрия 120 г/л максимальное количество оксидов алюминия и кремния, перешедших в раствор, составляет 2,4 и 20 %мас. от их содержания в метаксаолине, соответственно. При повышении концентрации Na_2O в растворе до 230 г/л эти значения увеличиваются до 3,5 и 21,8 %мас.

Таким образом, уже при 30 °С происходит массообмен между твердой и жидкой фазами реакционной смеси. Причиной этого является химическое взаимодействие метаксаолина с полигидрооксикомплексами натрия. По данным

анализов химического и рентгенофазового составов твердой фазы реакционной смеси основная часть метакаолина превращается в аморфный алюмосиликат натрия. Одновременно в раствор из твердой фазы частично переходят оксиды алюминия и кремния.

Составы жидкой и твердой фазах РС приведены в таблице 3.18. Видно, что составы фаз отличаются между собой и от состава цеолита X. В жидкой части суспензии соотношение оксида натрия к оксиду алюминию в 85-100 раз больше, а твердой фазе в 2 раза меньше, чем в цеолите.

Таблица 3.18 – Мольные отношения $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ в жидкой и твердой фазах реакционной смеси через 8 ч обработки при 30 °С в растворах силиката натрия различной концентрации

Концентрация раствора, г/л		Мольное отношение в жидкой фазе			Мольное отношение в твердой фазе		
Na_2O	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2
120	42	85,4	1,0	54,7	0,2	1,0	1,9
155	42	88,8	1,0	41,6	0,3	1,0	1,8
230	42	114,3	1,0	38,9	0,6	1,0	1,8

Таким образом, при 30 °С в течение 24 ч цеолит не образуется. В твердой фазе происходит накопление аморфного алюмосиликата натрия.

При повышении температуры кристаллизации с 30 до 60 °С (Рисунок 3.14) концентрация оксида натрия в растворе снижается только в первые 8 ч и в дальнейшем не изменяется.

Следует отметить, что концентрация снижается более заметно, чем при 30 °С. Это свидетельствует о более интенсивном массообмене между метакаолином и раствором силиката натрия.

Концентрации кремния и алюминия в пересчете на их оксиды в жидкой фазе РС в первые 8 ч обработки при 60 °С растут и достигают максимума. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки они уменьшаются.

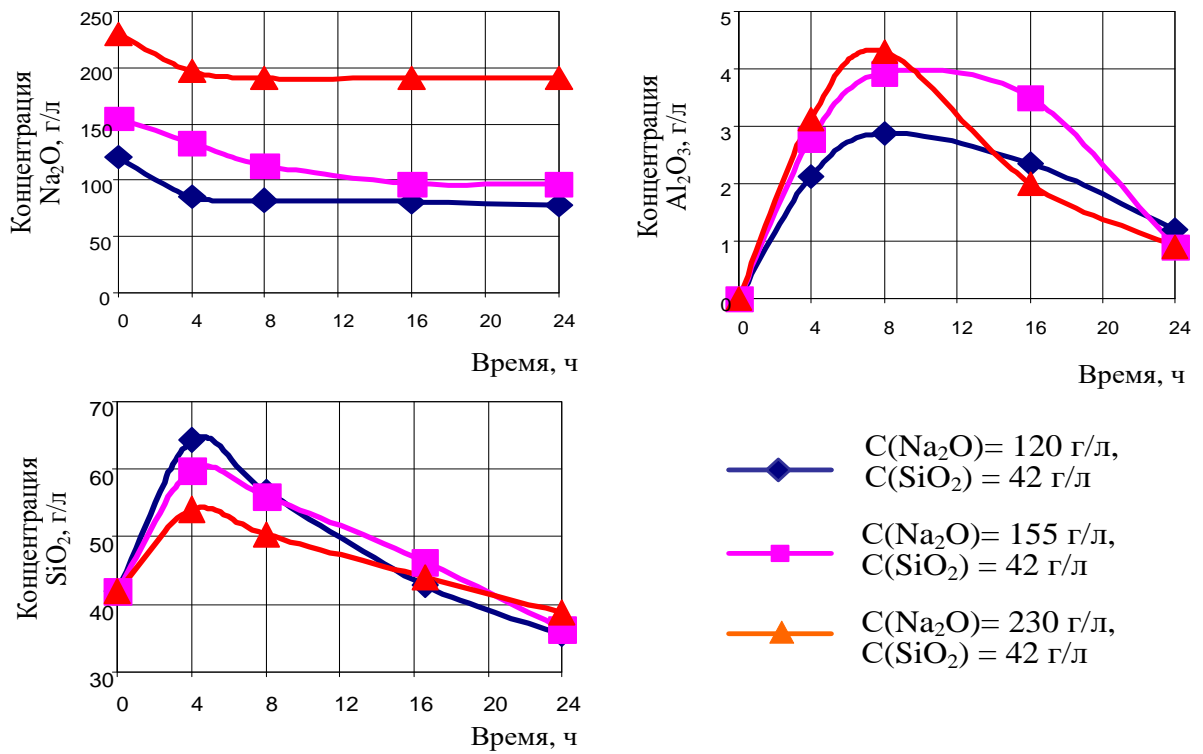


Рисунок 3.14 - Влияние продолжительности термохимической обработки метаксаолина при 60 °С в водных растворах силиката натрия различной концентрации по Na_2O на содержание кристаллообразующих компонентов в жидкой фазе РС

Расчеты показывают, что при 60 °С и начальной концентрации оксида натрия 120 г/л в кристаллизационном растворе, максимальное количество алюминия и кремния в пересчете на оксиды, перешедших в раствор, составляют 3,4 и 13,1 %мас. от их содержания в метаксаолине, соответственно. При повышении концентрации Na_2O в растворе до 230 г/л количество оксида алюминия увеличивается до 5,1 %мас., а содержание оксида кремния снижается до 7,4 %мас.

Мольные отношения $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ в жидкой и твердой фазах РС в момент максимального выхода алюминия и кремния из метаксаолина в раствор приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 - Состав жидкой и твердой фаз реакционной смеси через 6 ч обработки при 60 °С в растворах силиката натрия различной концентрации

Концентрация раствора, г/л		Мольное отношение в жидкой фазе			Мольное отношение в твердой фазе		
Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
120	42	48,7	1,0	33,5	0,7	1,0	2,0
155	42	47,4	1,0	24,2	0,8	1,0	2,1
230	42	72,9	1,0	19,9	0,9	1,0	2,2

Исходя из данных, представленных в таблице 3.19, можно предположить, что при 60 °С после 6 ч термохимической обработки уже начинается кристаллизация твердой фазы. При этом основная часть Al и Si, перешедшая на ранних этапах в раствор, расходуется на образование цеолита X. При этом массообмен между твердой и жидкой фазами реакционной массы продолжается вплоть до завершения кристаллизации.

При дальнейшем повышении температуры обработки с 60 до 98 °С (Рисунок 3.15) концентрация натрия в пересчете на его оксид в растворе снижается только в первые 4 ч, а в дальнейшем не изменяется.

Концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе в первые 4 ч обработки при 98 °С растут и достигают максимума в двух случаях, когда концентрации растворов по Na₂O составляют 120 и 155 г/л. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки они уменьшаются. В случае с раствором силиката натрия концентрацией по Na₂O 230 г/л наблюдается постепенное увеличение в растворе содержания алюминия и кремния. Как показывают результаты рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, происходит формирование фазы со структурной формулой Na₆(AlSiO₄)₆×8H₂O с высокой степенью кристалличности.

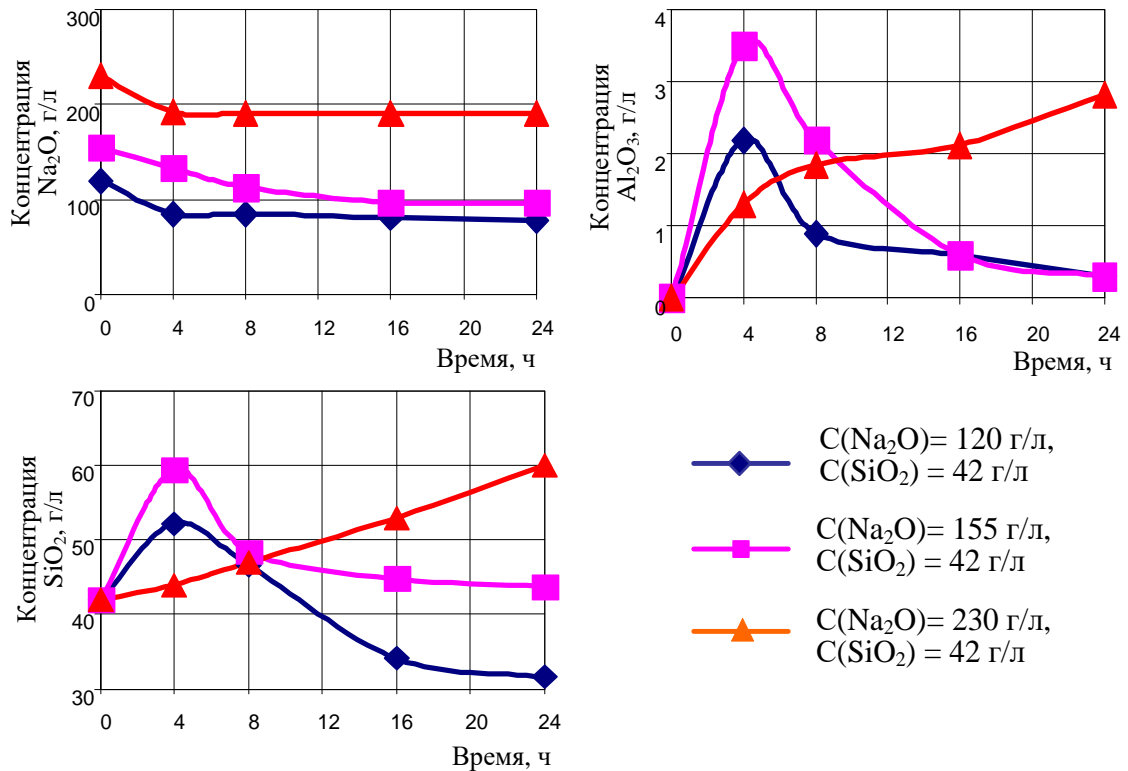


Рисунок 3.15 - Влияние продолжительности термохимической обработки метакАОлина при 98 °С в водных растворах силиката натрия различной концентрации по Na_2O на содержание кристаллообразующих компонентов в жидкой фазе РС

Полученные данные показывают, что при 98 °С и начальной концентрации оксида натрия 120 г/л в кристаллизационном растворе, максимальное количество алюминия и кремния, перешедших в раствор, составляют 2,6 и 9,1 %мас. от их содержания в метакАОлине, соответственно. При повышении концентрации Na_2O в растворе до 155 г/л эти значения увеличиваются до 4,2 и 15,5 %мас.

Мольные отношения $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ в жидкой и твердой фазах в момент максимального выхода алюминия и кремния из метакАОлина приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 - Состав жидкой и твердой фаз реакционной смеси через 4 ч обработки при 98 °С в растворах силиката натрия различной концентрации

Концентрация раствора, г/л		Мольное отношение в жидкой фазе			Мольное отношение в твердой фазе		
Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
120	42	65,0	1,0	40,3	0,7	1,0	2,0
155	42	74,6	1,0	33,7	0,8	1,0	2,0
230	42	234,2	1,0	57,1	0,9	1,0	2,3

Таким образом, из полученных нами результатов следует, что уже при 30 °С происходит взаимодействие метаксаолина с комплексами натрия и кремния, содержащимися в растворе. Видно, что при повышении температуры концентрация натрия в растворе снижается быстрее, особенно, в течение первых 4-6 ч. В дальнейшем она уменьшается не существенно. Следует отметить, что концентрация натрия при большей температуре уменьшается на большую величину, чем при низкой. Этот факт свидетельствует о большой глубине взаимодействия между метаксаолином и раствором. Концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе в течение первых 4-8 ч обработки растут и достигают максимума. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки они начинают уменьшаться. Необходимо отметить, что максимальные концентрации кремния и алюминия при 30 °С выше, чем при 60 и 98 °С.

3.1.4 Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaY на основе метаксаолина

Сырьем в экспериментах служили образцы метаксаолинов, условия получения которых и свойства описаны в подразделе 3.1. Условия кристаллизации приведены в главе 2. Результаты исследований, приведенные в данном разделе, опубликованы в [176, 177, 180].

На рисунке 3.16 представлены результаты, полученные при изучении влияния кристаллической затравки на кристаллизацию метаксаолина в цеолит Y.

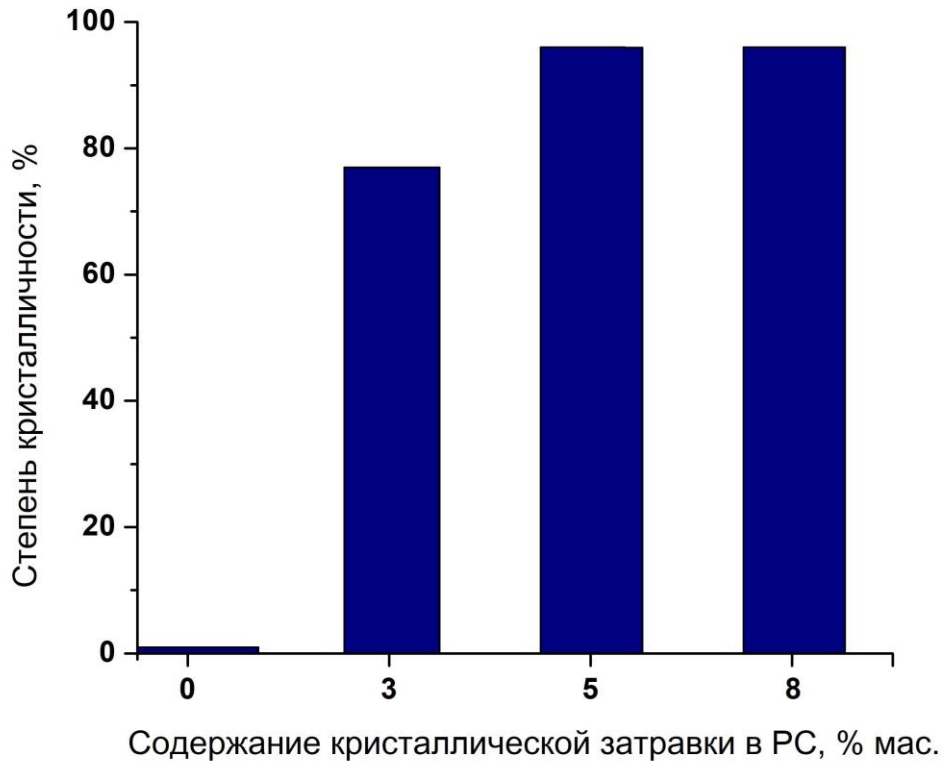


Рисунок 3.16 - Влияние содержания кристаллической затравки в реакционной смеси на степень кристалличности цеолита Y

PC: $2,2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6,5\text{SiO}_2\cdot 155\text{H}_2\text{O}$; 25-30 °C - 8ч, 96 °C - 48ч

Из приведенных данных видно, что при отсутствии кристаллической затравки цеолит не образуется. Для получения цеолита Y высокой степени кристалличности необходимо использовать не менее 5 %мас. кристаллической затравки.

Необходимо отметить, что увеличение продолжительности выдержки РС при 25-30 °C с 8 до 24 ч не оказывает заметного влияния на фазовый состав и адсорбционные свойства цеолита Y.

В таблице 3.21 приведены данные о влиянии продолжительности кристаллизации метакаолина, полученного путем термообработки каолина марки П-2, в растворе силиката натрия при 98 °C на содержание цеолита Y и его адсорбционные характеристики.

Установлено, что через 48 ч продукт кристаллизации представляет собой цеолит Y со степенью кристалличности около 97 %. Других кристаллических фаз

не обнаружено. Дальнейшее увеличение продолжительности кристаллизации приводит к постепенной аморфизации цеолита Y, а затем и к образованию цеолита филлипсит, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

Таблица 3.21 - Влияние продолжительности кристаллизации* метакаолина в растворе силиката натрия при 98 °С на степень кристалличности и адсорбционные характеристики цеолита Y

Продолжительность кристаллизации при 98 °С, ч	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
24	84	250	229
32	90	270	246
48	97	280	246
55	90	270	246
72	85	260	229

* - Условия кристаллизации: состав РС:2,2Na₂O · Al₂O₃ · 6,5SiO₂ · 155,0H₂O; 25-30 °С – 8 ч.

Сопоставление характеристик продуктов кристаллизации метакаолинов, приготовленных из каолинов различных марок термообработкой при 650 и 850 °С, приведено в таблице 3.22. Обнаружено, что во всех случаях образуется порошкообразные цеолиты Y высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Ранее [176] было установлено, что для получения из метакаолина высокодисперсных цеолитов типов А и X высокой степени кристалличности, перед стадией собственно кристаллизации, проводимой при температуре 96-98 °С, необходима предварительная выдержка РС при температуре 25 °С в течение 1 ч. При этом в реакционной смеси образуется рентгеноаморфный алюмосиликат натрия, по химическому составу близкий к составу цеолитов.

Таблица 3.22 - Влияние температуры термообработки каолинов различных месторождений на степени кристалличности и адсорбционные характеристики синтезированных цеолитов Y

Марка каолина и условия его термообработки	Фазовый состав по данным РФА	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
П-2 650 °С - 4ч	Цеолит Y	96	300	264
П-2 850 °С - 4ч	Цеолит Y	96	300	255
КЖВ 650 °С - 4ч	Цеолит Y	96	300	264
КЖВ 850 °С - 4ч	Цеолит Y	96	300	255
МП КАХ, 650 °С - 4ч	Цеолит Y	95	290	246
МП КАХ, 850 °С - 4ч	Цеолит Y	95	290	246

* - Условия кристаллизации: состав РС 2,2Na₂O·Al₂O₃·6,5SiO₂·155H₂O; 25-30 °С - 8 ч; 96-98 °С - 48 ч

В таблице 3.23 приведены данные о влиянии продолжительности низкотемпературной (25 °С) выдержки РС-I и РС-II, содержащих 5 % мас. затравки и кристаллизовавшихся в течение 30 ч (РС-I) и 42 ч (РС-II) при 96-98 °С, на свойства высокодисперсного цеолита Y [180].

Таблица 3.23 – Влияние продолжительности низкотемпературной выдержки РС на свойства цеолита Y

Продолжительность низкотемпературной выдержки, ч	Свойства цеолита					
	СК, %		A _{H2O} , мг/г		A _{C6H6} , мг/г	
	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II
2	93	84	280	250	264	237
4	98	96	300	290	281	272
6	98	98	300	300	281	281
8	98	98	300	300	281	281

Из приведенных данных следует, что для получения цеолита Y высокой степени кристалличности из РС-I достаточно четырехчасовой, а из РС-II

шестичасовой выдержки при 25 °С. Увеличение продолжительности выдержки до 8 ч не оказывает заметного влияния на свойства цеолита. Это объясняется тем, что стадии диффузии кристаллообразующих компонентов из раствора к поверхности и внутрь частиц метакаолина не являются лимитирующими, и, следовательно, не влияют на скорость кристаллизации высокодисперсного цеолита Y.

В таблице 3.24 приведены данные о кинетике кристаллизации высокодисперсного цеолита Y. После 30 ч кристаллизации РС-I при 96-98 °С (для РС-II, 42 ч) цеолит Y обладает близкой к 100% степенью кристалличности без примеси иных кристаллических фаз и такой же адсорбционной емкостью, как цеолит, полученный из силикаалюмогидрогеля [4].

Таблица 3.24 – Кинетика кристаллизации высокодисперсного цеолита Y

Продолжительность кристаллизации при 98 °С, ч	Свойства цеолита					
	СК, %		A _{H2O} , мг/г		A _{C6H6} , мг/г	
	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II
15	30	-	90	-	88	-
18	42	7	130	20	123	18
24	86	15	260	50	146	44
30	98	32	300	90	281	88
36	-	68	-	210	-	193
42	-	98	-	300	-	281

На рисунке 3.17 приведены данные о дисперсном составе метакаолина и синтезированного из него цеолита Y. Для обоих образцов характерно широкое распределение частиц по размерам. При этом, средний размер кристаллов цеолита Y значительно меньше, чем частиц метакаолина.

Результаты изучения морфологии кристаллов синтезированного из метакаолина цеолита Y с помощью сканирующей электронной микроскопии приведены на рисунке 3.18. Видно, что кристаллы имеют вид сросшихся между собой двух тетраэдров размером от 1 до 2,5 мкм.

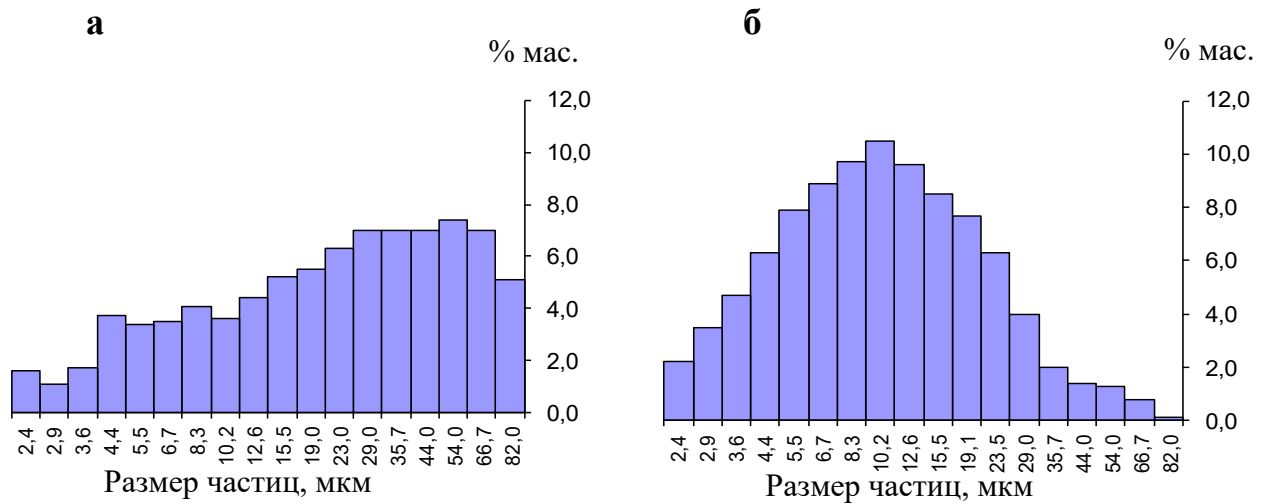


Рисунок 3.17 – Распределение частиц порошкообразного метакаолина (а) и синтезированного из него цеолита Y (б) по размерам

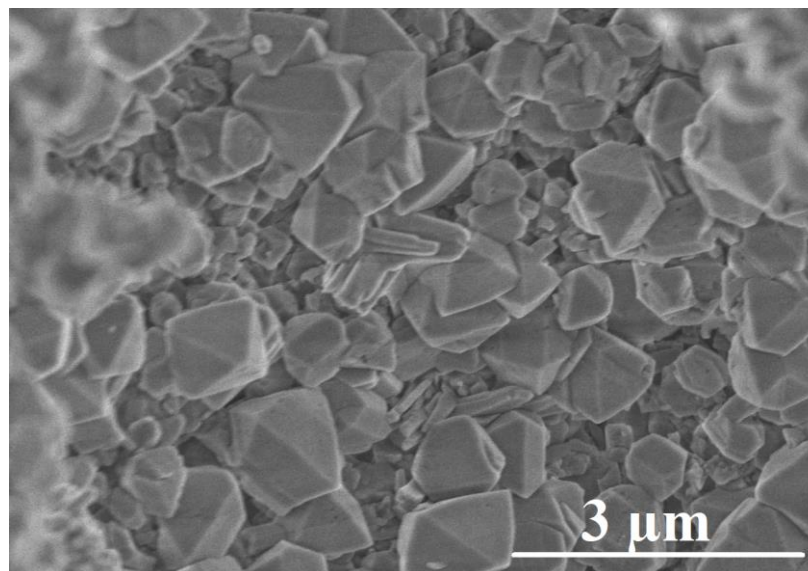


Рисунок 3.18 – Снимок СЭМ для цеолита Y, синтезированного из метакаолина (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Таким образом, разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита Y (Рисунок 3.19) с модулем от 4,9 до 6,1, основанный на кристаллизации метакаолина в растворе силиката натрия при следующих условиях кристаллизации: состав РС (2,0-2,2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6,0-6,5) \text{SiO}_2 \cdot (150-160)\text{H}_2\text{O}$, 25-30 °С (8-10ч), 96-98 °С (48-52ч). Установлено, что для синтеза такого цеолита в реакцию смесь необходимо вводить не менее 5 %мас. кристаллической

затравки (порошкообразный цеолит Y).

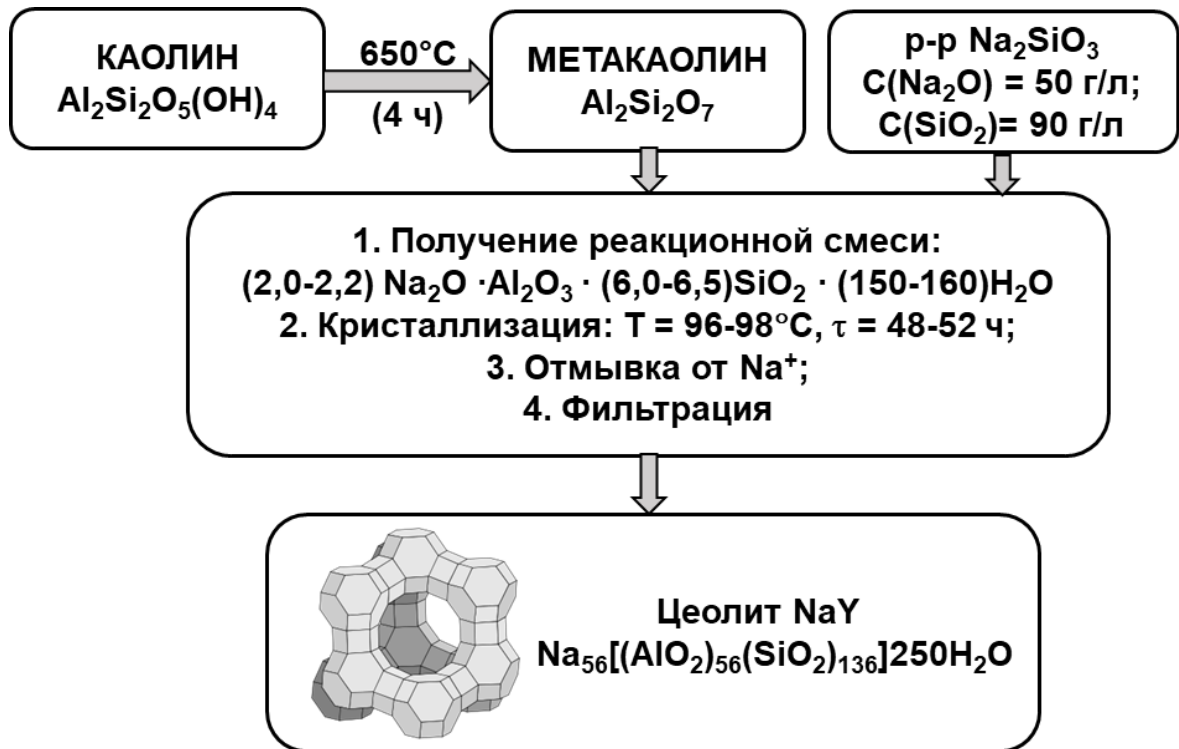


Рисунок 3.19 – Синтез высокодисперсного цеолита Y из каолина

3.1.5 Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaMOR (морденита) на основе метакаолина

Сырьем в экспериментах служил образец метакаолина, полученный термообработкой каолина марки П-2. Условия кристаллизации приведены в главе 2. Результаты исследований, приведенные в данном разделе опубликованы в [181-183].

На рисунке 3.20 представлены результаты, полученные при изучении влияния содержания кристаллической затравки (высокодисперсный морденит) на кристаллизацию метакаолина в цеолит морденит. Видно, что при отсутствии кристаллической затравки цеолит не образуется. Для получения морденита высокой степени кристалличности необходимо использовать не менее 10 %об. кристаллической затравки.

Необходимо отметить, что увеличение продолжительности выдержки РС при 25-30 °С с 8 до 24 ч не оказывает заметного влияния на фазовый состав и адсорбционные свойства морденита.

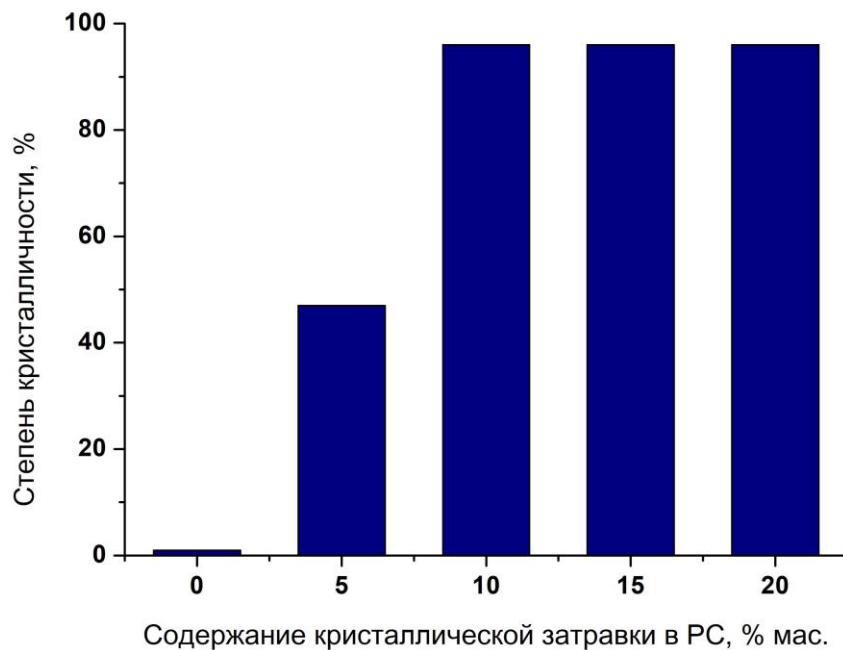


Рисунок 3.20 - Влияние содержания кристаллической затравки в реакционной смеси на степень кристалличности морденита
 РС: $2,2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2\cdot 300\text{H}_2\text{O}$; 150 °С - 14 ч

На рисунке 3.21 приведена кинетическая кривая кристаллизации цеолита, которая имеет типичный S-образный вид. Видно, что в начальный момент кристаллизации степень кристалличности образца, отобранного из твердой фазы РС, составляет 10 %. Эта величина соответствует количеству предварительно введенной в РС кристаллической затравки.

Данные РФА (Рисунок 3.22) и ИК - спектроскопии (Рисунок 3.23) свидетельствуют о том, что для синтеза морденита со степенью кристалличности, близкой к 98 %, достаточно 14 часов. 100%-ный выход морденита невозможно достичь из-за того, что в метакаолине присутствуют примеси в количестве 1,5-2,5 %мас.

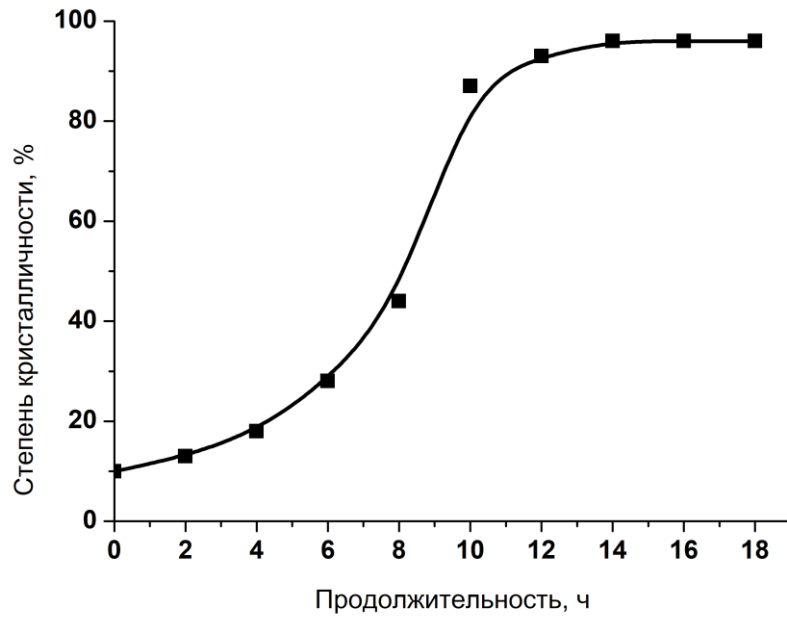


Рисунок 3.21 - Кинетическая кривая кристаллизации морденита из метакаолина
(Условия кристаллизации: РС: $2,2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2\cdot 300\text{H}_2\text{O}$; $150\text{ }^\circ\text{C}$)

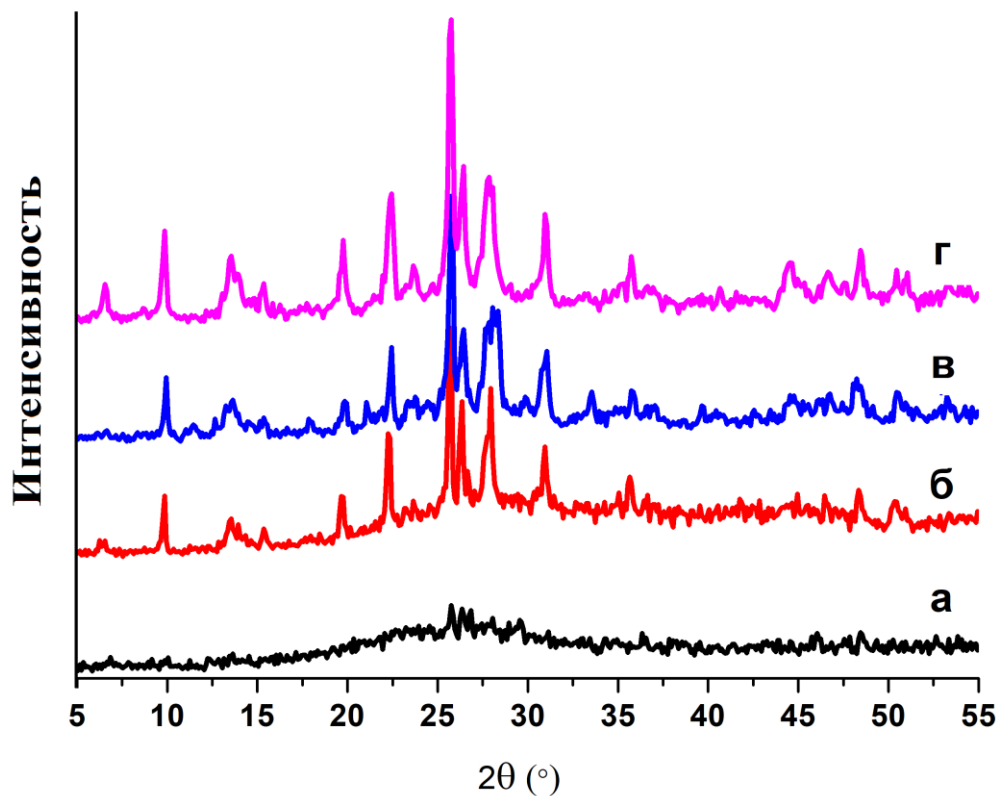


Рисунок 3.22 - Рентгенограммы образцов морденита, полученных при кристаллизации метакаолина при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в растворе силиката натрия в течение:

а) 8 ч б) 10 ч в) 14 ч г) 16 ч

(дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

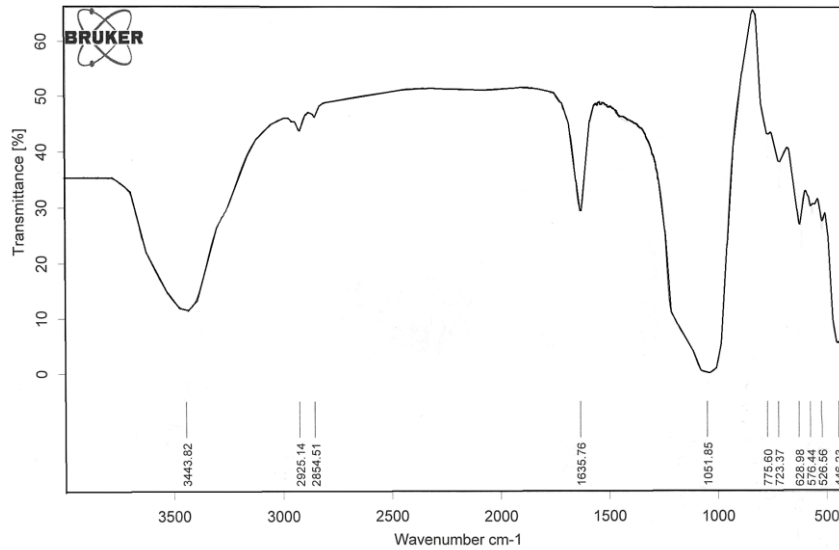


Рисунок 3.23 - ИК-спектр образца, полученного при кристаллизации метакаолина при 150 °С в растворе силиката натрия в течение 14 ч

Дополнительным доказательством высокой степени кристалличности полученного из метакаолина образца служит достижение максимальных для данного типа цеолита значений адсорбционных емкостей по парам H_2O , C_6H_6 , и C_7H_{16} (Таблица 3.25). Так, из таблицы видно, что они достигаются через 14 ч. Эти значения совпадают со значениями адсорбционных емкостей порошкообразного цеолита типа MOR, полученного из синтетического сырья.

Таблица 3.25 - Влияние продолжительности кристаллизации метакаолина в растворе силиката натрия на значения адсорбционные характеристики получаемого продукта

Продолжительность кристаллизации, ч	A_{H_2O} , мг/г	$A_{C_6H_6}$, мг/г	$A_{C_7H_{16}}$, мг/г
4	40	26	27
8	70	53	55
10	140	106	82
12	150	106	89
14	150	106	96
16	150	106	96

Обнаружено, что из метакаолина кристаллизуется цеолит с меньшим модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,0$), чем у цеолита, полученного из синтетического сырья. Можно предположить, что уменьшение модуля обусловлено более высокой щелочностью (мольное отношение оксида натрия к оксиду алюминия) в РС при кристаллизации из метакаолина.

Таким образом, впервые разработан способ синтеза порошкообразного морденита, основанный на кристаллизации метакаолина в растворе силиката натрия при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 14 ч. Схема его приготовления приведена на рисунке 3.24.

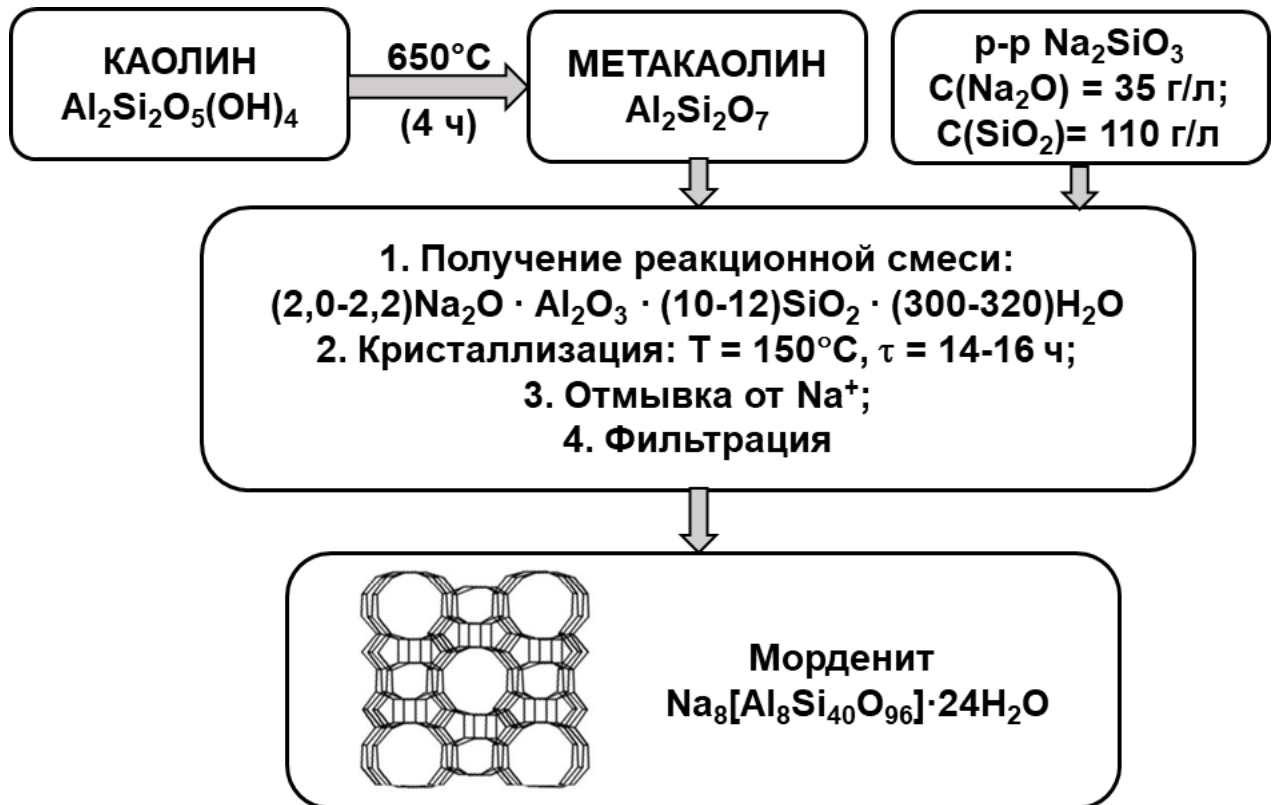


Рисунок 3.24 – Синтез высокодисперсного морденита из каолина

3.1.6 Разработка способа синтеза порошкообразного цеолита NaZSM-5 на основе аморфных алюмосиликатов

3.1.6.1 Синтез порошкообразного цеолита NaZSM-5 на основе метакаолина с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$

На момент начала наших исследований в литературе практически отсутствовала информация о синтезе высококремнистых цеолитов с применением в качестве исходного сырья природных алюмосиликатов. Результаты исследований, приведенные в данном разделе, опубликованы в [184].

Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в метакаолине позволяет синтезировать только такие цеолиты, как А, Х, Y и морденит. Синтезировать из него высокомодульные цеолиты без добавления дополнительного источника кремния в реакционную массу или без деалюминирования исходного метакаолина невозможно. В данной работе метакаолин был подвергнут деалюминированию, которое осуществляли путем обработки 5 М раствором серной и лимонной кислот при 80 °С и постоянном перемешивании в течение 6 часов при соотношении твердая фаза/раствор = 1/13. Результаты исследования химического состава полученных образцов приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 - Химический состав образцов после деалюминирования

Продолжительность обработки, ч	Обработка серной кислотой			Обработка лимонной кислотой		
	Al_2O_3 , %мас.	SiO_2 , %мас.	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3 , %мас.	SiO_2 , %мас.	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
0	46,0	52,0	1,9	46,0	52,0	1,9
2	25,0	73,0	5,0	19,0	79,0	7,1
4	9,3	88,7	16,2	3,1	94,9	52,0
6	3,2	94,8	50,4	3,0	95,0	53,8
8	3,1	94,9	52,0	2,9	95,1	55,7

Из представленных данных видно, что при обработке лимонной кислотой достигается большая степень dealюминирования метакаолина и за более короткий промежуток времени (4 ч), чем при обработке серной кислотой. Полученный результат объясняется большой комплексообразующей способностью трехосновной кислоты, которой является лимонная кислота.

Для дальнейшей кристаллизации в цеолит NaZSM-5 использовали образец метакаолина после dealюминирования лимонной кислотой с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55,7$. Условия синтеза цеолита NaZSM-5 из dealюминированного метакаолина представлены в главе 2.

В таблице 3.27 приведены результаты изучения влияния продолжительности кристаллизации метакаолина при 170 °С на степень кристалличности и адсорбционные характеристики формирующейся твердой фазы.

Таблица 3.27 - Влияние продолжительности кристаллизации метакаолина на степень кристалличности и адсорбционные характеристики формирующейся твердой фазы

№ п/п	Продолжительность кристаллизации, ч	СК по данным РФА, %	$A_{\text{H}_2\text{O}}$, мг/г	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$, мг/г	$A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$, мг/г
1	24	20	30	26	20
2	48	60	80	88	68
3	72	85	110	123	96
4	96	98	120	141	109

Условия кристаллизации: темплат – тетрабутиламмоний бромид; предварительная обработка при 30 °С- 24 ч, температура кристаллизации – 170 °С кристаллическая заправка – 10 %мас.

Видно, что через 96 ч продукт кристаллизации представляет собой цеолит NaZSM-5 со степенью кристалличности 98 %. Других фаз не обнаружено.

Данные ИК - спектроскопии (Рисунок 3.25) подтверждают данные рентгенофазового анализа и свидетельствуют о том, что полученный продукт

после 96 часов кристаллизации представляет собой цеолит NaZSM-5.

Наблюдаемые полосы поглощения в спектре относятся к двум типам колебаний: 1) колебаниям внутри тетраэдров Al, Si – O₄ (TO₄), являющихся первичными структурными единицами; 2) колебаниям по внешним связям тетраэдров. Первому типу колебаний (колебания внутри тетраэдров) отвечают наиболее сильные полосы поглощения при 1091.33, 1221.55 см⁻¹ и 451.72 см⁻¹. Валентным колебаниям, в которых участвуют в основном тетраэдры TO₄, отвечает полоса 792.41 см⁻¹. Второму типу колебаний, чувствительных к характеру связей между тетраэдрами, отвечает полоса поглощения 546.60 см⁻¹. Эта полоса поглощения обусловлена присутствием сдвоенных колец в каркасе. Указанные полосы поглощения характерны только для цеолита NaZSM-5 [15].

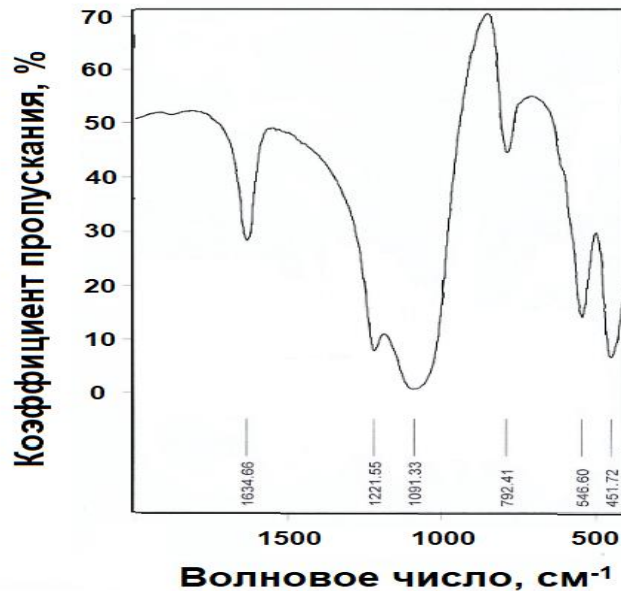


Рисунок 3.25 - ИК- спектр образца, полученного при кристаллизации метакаолина при 170 °С в течение 96 ч

Для исследования влияния природы используемого при синтезе темплата на характеристики формирующейся твердой фазы был проведен ряд экспериментов с использованием различных органических соединений. Результаты исследования приведены в таблице 3.28.

Таблица 3.28 - Влияние природы темплата на характеристики образующейся твердой фазы

Образец	Используемый темплат	A_{H_2O} , мг/г	$A_{C_6H_6}$, мг/г	$A_{C_7H_{16}}$, мг/г	СК, %
1	Тетрабутиламмоний бромид	130	149	116	98
2	Гексаметилендиамин	120	141	109	95
3	Моноэтаноламин	120	141	109	95
4	Диэтаноламин	120	141	109	95
5	i-бутанол	130	149	116	98
6	n-бутанол	130	149	116	98

Условия кристаллизации: предварительная обработка при 30 °С- 24 ч, температура – 170 °С, продолжительность – 96 ч

Из приведенных результатов видно, что при использовании тетрабутиламмоний бромида, i-бутанола и n-бутанола в выбранных условиях кристаллизации формируется порошкообразный цеолит NaZSM-5 со степенью кристалличности, близкой к 100 %, при использовании гексаметилендиамина, моноэтаноламина и диэтаноламина степень кристалличности составляет 95 %. Величины равновесных адсорбционных емкостей по парам воды, бензола и гептана, которые характеризуют объем микропор, являются косвенным подтверждением результатов РФА. Для дальнейших исследований был выбран образец цеолита NaZSM-5, полученный с использованием n-бутанола в качестве темплата, как наиболее дешевого и доступного реагента.

В таблице 3.29 приведены сравнительные характеристики пористой структуры образцов цеолита HZSM-5, синтезированного из деалюминированного метакаолина и цеолита HZSM-5 фирмы «Zeolyst». Анализ данных показывает, что пористая структура цеолита HZSM-5 фирмы «Zeolyst» состоит только из микропор, в то же время для синтезированного из деалюминированного метакаолина образца характерны не только микро-, но и мезопоры.

Таблица 3.29 - Характеристики пористой структуры цеолитов ZSM-5

Образец	$S_{уд.}^a$ м ² /г	$V_{микро}^б$ см ³ /г	$V_{мезо}^в$ см ³ /г	$V_{\Sigma}^г$ см ³ /г
Цеолит HZSM-5 (фирма «Zeolyst»)	285	0,11	0,02	0,13
Цеолит HZSM-5 (синтезированный из метакаолина)	295	0,12	0,10	0,22

Примечание: а – площадь удельной поверхности; б – удельный объем микропор; в – удельный объем мезопор; г – общий удельный объем пор.

Результаты изучения морфологии частиц метакаолина и кристаллов синтезированного из него цеолита ZSM-5 с помощью сканирующей электронной микроскопии приведены на рисунке 3.26. Из приведенных снимков видно, что частицы метакаолина имеют форму пластинок, при кристаллизации эти частицы трансформируются и превращаются в кристаллы игольчатой формы.

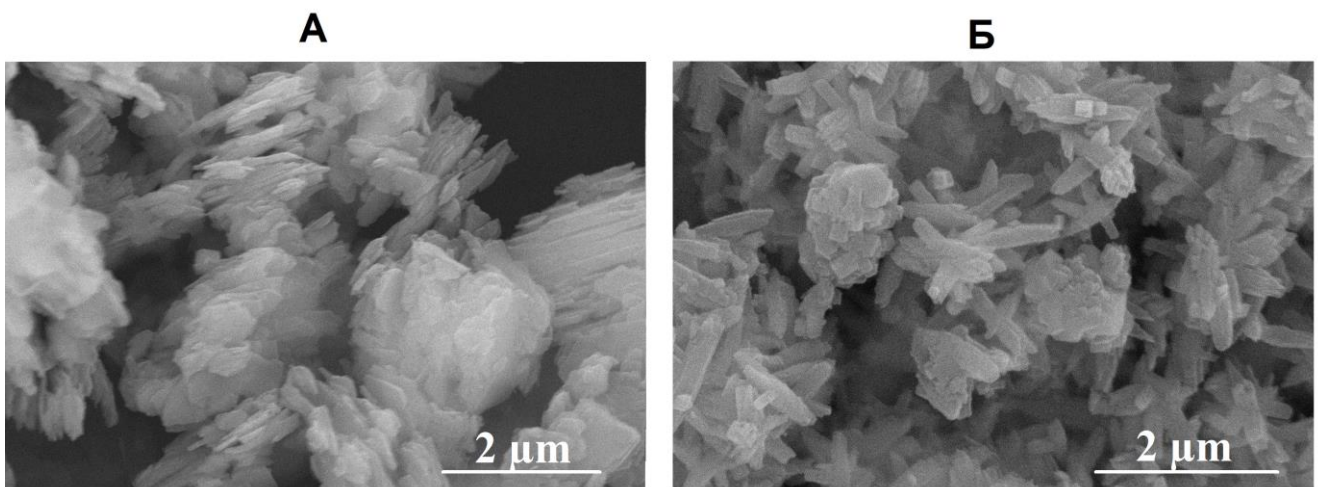


Рисунок 3.26 – Снимки СЭМ для порошкообразного метакаолина (А)
и синтезированного из него цеолита ZSM-5 (Б)
(микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан способ синтеза порошкообразного цеолита ZSM-5 из метакаолина с использованием в качестве темплата *n*-бутанола (Рисунок 3.27).

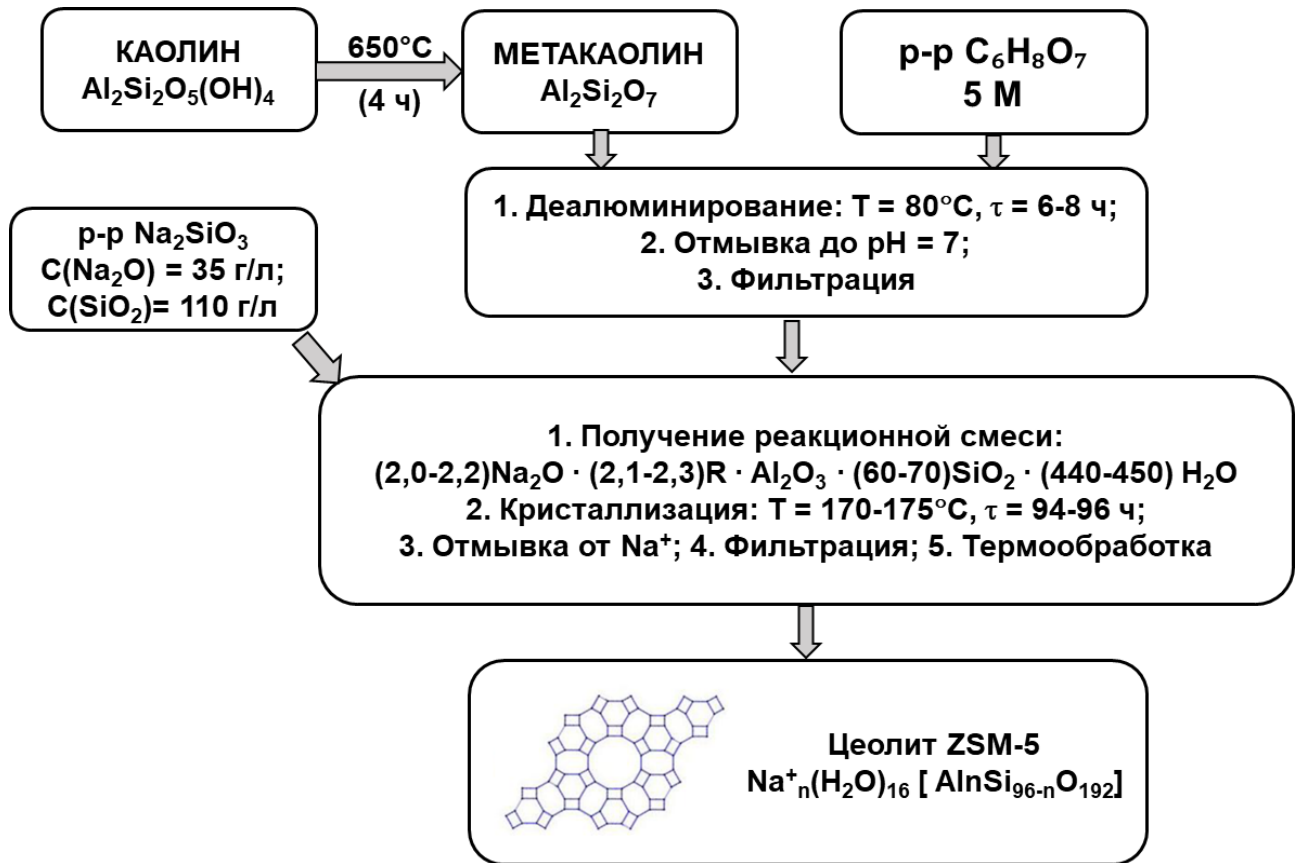


Рисунок 3.27 – Синтез высокодисперсного цеолита ZSM-5 из каолина

Способ включает следующие стадии: деалюминирование последнего путем обработки метаксаолина 5 М раствором лимонной кислоты при 80°C и постоянном перемешивании в течение 6-8 ч, отмывка до нейтральной среды; кристаллизация полученного продукта в реакционной смеси состава $2,2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,3\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 444\text{H}_2\text{O}$ при $170-175^\circ\text{C}$ в течение 94-96 ч с предварительной выдержкой при $30^\circ\text{C} - 24 \text{ ч}$.

3.1.6.2 Синтез порошкообразного цеолита NaZSM-5 на основе синтетического алюмосиликата

Сырьем в экспериментах служили образцы осажденных алюмосиликатов с мольными отношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 12 (AC-1) и 30 (AC-2), условия

получения и химические свойства которых описаны в главе 2. В таблице 3.30 приведены характеристики пористой структуры полученных синтетических аморфных алюмосиликатов.

Таблица 3.30 – Характеристики пористой структуры синтетических алюмосиликатов

Образец	$S_{уд.}^a$, м ² /г	$V_{микро}^б$, м ² /г	$V_{мезо}^в$, м ² /г	$V_{макро}^г$, м ² /г	$V_{\Sigma}^д$, м ² /г
АС-1	158	0,01	0,53	0	0,54
АС-2	161	0,01	0,54	0	0,55

Примечание: а – площадь удельной поверхности; б – удельный объем микропор; в – удельный объем мезопор; г – удельный объем макропор; д – общий удельный объем пор.

На рисунке 3.28 представлены результаты, полученные при изучении влияния кристаллической затравки на кристаллизацию алюмосиликата АС-1 в цеолит ZSM-5.

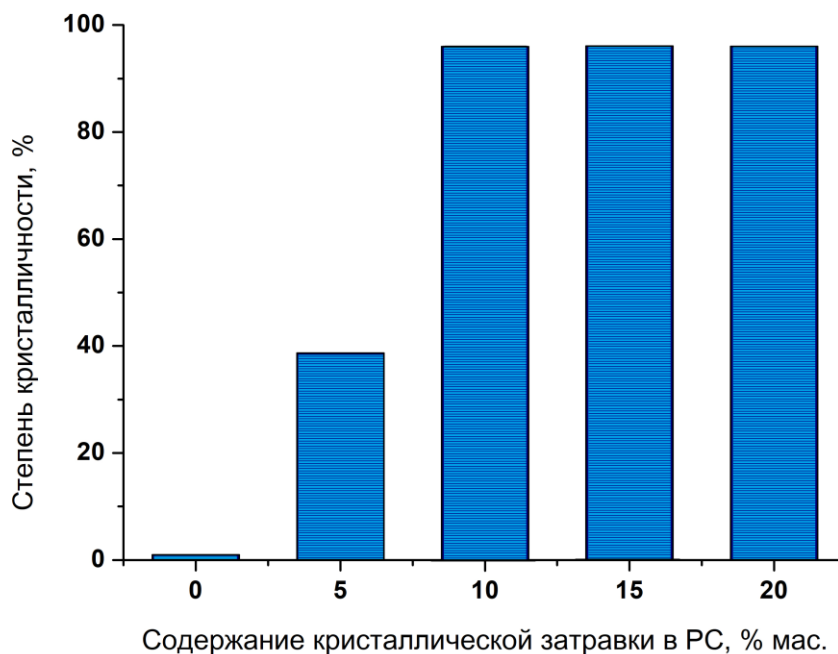


Рисунок 3.28 - Влияние содержания кристаллической затравки в реакционной смеси на степень кристалличности цеолита ZSM-5

РС: $2,2Na_2O \cdot 2,3R \cdot Al_2O_3 \cdot 30SiO_2 \cdot 444H_2O$; темплат- тетрабутиламмоний бромид,
25-30 °С – 24 ч, 96 °С – 72 ч

Из данных, представленных на рисунке 3.28, видно, что при отсутствии кристаллической затравки цеолит не образуется. Для получения цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности необходимо использовать не менее 5 % мас. кристаллической затравки.

Необходимо отметить, что увеличение продолжительности выдержки РС при 25-30 °С с 16 до 24 ч не оказывает заметного влияния на фазовый состав и адсорбционные свойства цеолита ZSM-5.

В таблице 3.31 приведены результаты изучения влияния продолжительности кристаллизации образцов алюмосиликатов при 160 °С на степень кристалличности и адсорбционные характеристики формирующейся твердой фазы.

Таблица 3.31 - Влияние продолжительности кристаллизации образцов алюмосиликатов на степень кристалличности и адсорбционные характеристики формирующейся твердой фазы

Образец	Продолжительность кристаллизации, ч	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
АС-1	0	0	10	451
	24	47	60	225
	48	89	110	178
	72	99	120	130
	96	99	120	109
АС-2	0	0	10	464
	24	21	20	307
	48	43	50	232
	72	87	100	191
	96	99	120	109

Условия кристаллизации: темплат – тетрабутиламмоний бромид; предварительная обработка при 30 °С- 24ч, температура кристаллизации – 160 °С кристаллическая затравка - 10% масс.

Показано, что при кристаллизации образца АС-1 достаточно 72 ч для получения продукта, представляющего собой цеолит NaZSM-5, со степенью кристалличности 99 %, а других фаз не обнаружено. Так как кристаллизация

образца АС-2 протекает из реакционной смеси с увеличенным содержанием воды, то для получения продукта высокой фазовой чистоты и степени кристалличности 98 % необходимо 96 ч.

Результаты изучения морфологии частиц алюмосиликата и кристаллов синтезированного из него цеолита ZSM-5 с помощью сканирующей электронной микроскопии приведены на рисунке 3.29. Видно, что кристаллы цеолита представляют собой сростки кристаллов кубической формы, размеры их варьируются от 1 до 3 мкм.

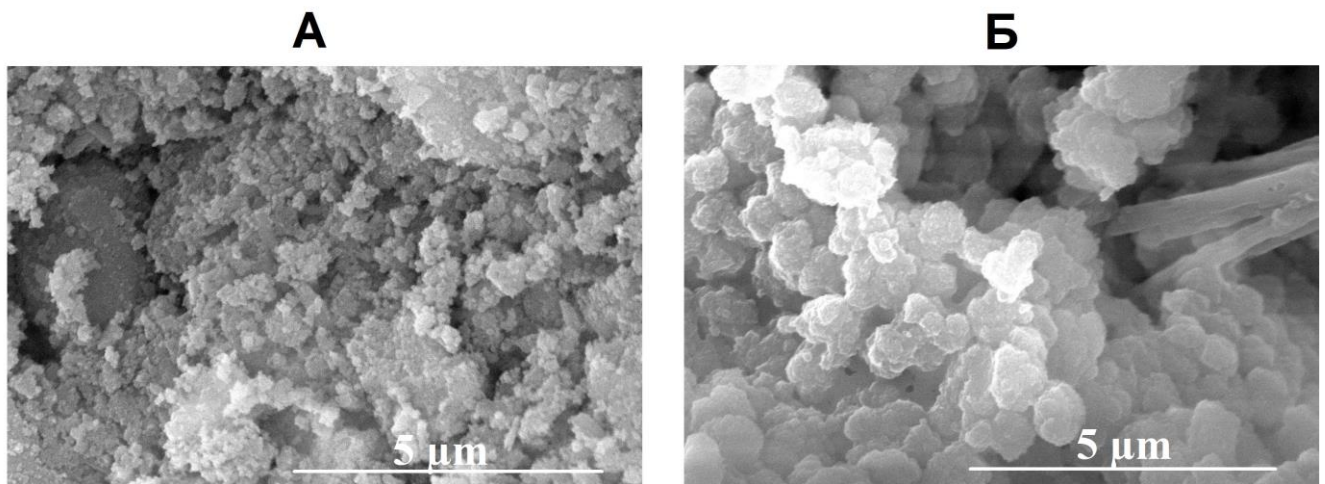


Рисунок 3.29 – Снимки СЭМ для порошкообразного алюмосиликата АС-1 (А) и синтезированного из него цеолита ZSM-5 (Б)
(микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны способы синтеза порошкообразного цеолита ZSM-5 из синтетических алюмосиликатов с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с использованием в качестве темплата тетрабутиламмоний бромида (Рисунок 3.30).

Способ включает следующие стадии: осаждение алюмосиликатов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 12 и 30 из раствора силиката натрия раствором сернокислого алюминия, отмывка до нейтральной среды; кристаллизация полученного продукта в интервале реакционной смеси: (2,2-3,2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot (2,3-2,5)\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (30-50)\text{SiO}_2 \cdot (440-1110) \text{H}_2\text{O}$ при 160-165 °С в течение 72-96 ч с предварительной выдержкой при 30 °С- 24 ч.

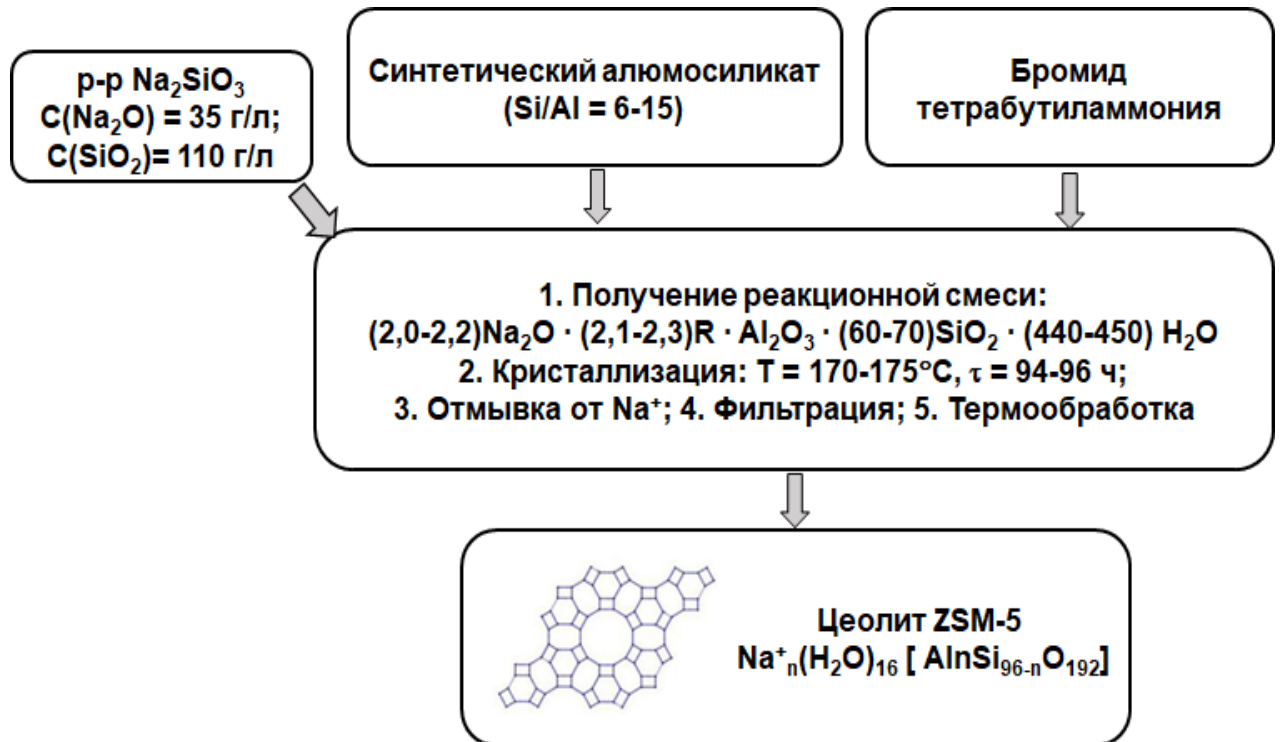


Рисунок 3.30 – Синтез высокодисперсного цеолита ZSM-5 из синтетического алюмосиликата

3.2 Разработка способов кристаллизации цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$

В разделе 3.1 определены условия приготовления порошкообразных цеолитов А, Х, Y, MOR и ZSM-5 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с использованием каолинов. В то же время в адсорбции и катализе в промышленных условиях цеолиты используют в гранулированном виде. В этом случае необходимы следующие дополнительные стадии: конструирование требуемых адсорбционных или каталитических центров за счет постсинтетических обработок, последующая формовка в гранулы в смеси со связующим материалом, сушка и прокалка. При этом необходимо решение двух важнейших фундаментальных проблем. Одна из них особенно актуальна для цеолитов, микропористая структура которых не позволяет эффективно

осуществлять каталитических превращения молекул соединений, размеры которых превышает диффузионный радиус входных окон цеолита. Кроме того, микропористая структура приводит к увеличению времени пребывания реагирующих молекул внутри каналов цеолита и ускоренной дезактивации катализатора.

Из литературного обзора следует, что на момент начала наших исследований с использованием каолинов были уже разработаны способы синтеза цеолитов A, X, Y, MOR и ZSM-5, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов [66-74]. Синтезированные кристаллические алюмосиликаты авторы назвали гранулированными цеолитами без связующих веществ. Их синтез был направлен на получение цеолитных материалов, характеризующихся равновесной адсорбционной ёмкостью, сопоставимой с ёмкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов. К сожалению, пористая структура таких материалов, в основном, сформирована из микропор, поэтому в проточных системах при малых временах контакта они оказались менее эффективны, чем гранулированные цеолиты со связующим материалом.

В связи с изложенным выше данный раздел посвящен разработке гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$.

Известно, что на направление и скорость кристаллизации цеолитов существенно влияет использование затравочных кристаллов, которое может привести к образованию в гелях цеолита того же структурного типа, что и затравка, даже если из этих реакционных смесей этот тип цеолита обычно не кристаллизуется. Увеличение скорости кристаллизации тем выше, чем больше масса вводимых затравочных кристаллов и выше их дисперсность. При использовании затравок рост кристаллической фазы происходит за счёт роста самих кристаллов затравок и за счёт зарождения и роста новых кристаллов. Можно предположить, что в исходных гранулах должны содержаться не только аморфные источники алюминия и кремния, но и высокодисперсный цеолит в количестве, которое бы обеспечивало большое пересыщение по зародышам формирующихся кристаллов. Очевидно, что чем больше образуется

одновременно зародышей кристаллов, тем большее количество наноразмерных кристаллов цеолитов формируется. В то же время без использования специальных добавок предотвратить их дальнейший рост в более крупные кристаллы можно только, израсходовав исходные реагенты, содержащиеся в гранулах. Таким образом, существует естественное ограничение по содержанию аморфной фазы в гранулах.

Следует также отметить, что химический состав метакаолина отличается от состава цеолитов А, X, Y, MOR и ZSM-5 отсутствием натрия, а от состава цеолитов X и Y, MOR и ZSM-5 ещё и недостатком кремния. Недостающее количество натрия и кремния можно вводить в состав исходных гранул на стадии формовки. Однако на стадии низкотемпературной выдержки, которая предшествует кристаллизации, гранулы могут разрушиться из-за растворения указанных компонентов, поэтому в данной работе для обеспечения требуемого состава реакционной смеси недостающую часть натрия и кремния вводили вместе с кристаллизационным раствором силиката натрия нужной концентрации.

3.2.1 Разработка способов регулирования пористой структуры цеолита

NaA_{mmm}

В [193] установлено, что при кристаллизации гранул, состоящих из метакаолина и порошкообразного цеолита А, только при содержании последнего не менее 30 %мас., можно получить гранулированный цеолит А без связующих веществ со степенью кристалличности не менее 95 % при отсутствии других кристаллических фаз. Там же описана технология приготовления гранулированного цеолита А без связующих веществ (NaA_{mmm}), которая основана на низкотемпературной (60-100 °С) кристаллизации в щелочных алюминатных растворах гранул, сформованных из высокодисперсного цеолита типа А и каолина в соотношении 50/50 и прокаленных в течение 4 ч при 650 °С для превращения каолина в реакционноспособный метакаолин ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и придания прочности гранулам.

Приведенные в данном подразделе результаты являются продолжением исследований [81, 82, 193-202] и посвящены изучению влияния содержания каолина марки КЭ-3 (временного связующего), порошкообразного цеолита NaA и выгорающих при прокалке добавок (крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС)) в исходных гранулах на химический и фазовый составы параметры вторичной пористой структуры полученных материалов. Кроме того, рассмотрено влияние изменения режима кристаллизации (алюминатный или щелочной раствор, варьирование температуры и продолжительности кристаллизации) на перечисленные характеристики. Составы и условия приготовления гранул, а также условия их кристаллизации приведены в главе 2. Результаты, представленные в данном разделе, описаны в [203-205] и защищены патентами [206-208].

Для изучения влияния введения при формовке выгорающих добавок были приготовлены образцы, содержащие после прокалки 70 и 30 %мас. цеолита NaA (Таблицы 3.32 и 3.33). При их приготовлении на стадии смешения исходных компонентов вместо воды добавляли растворы ПВС, КМЦ или крахмальный клейстер из расчёта 3-10 % выгорающей добавки от массы сухой смеси исходных компонентов.

Из приведённых в таблицах 3.32 и 3.33 результатов видно, что из изученных выгорающих добавок наибольшее положительное влияние на характеристики вторичной пористой структуры цеолита NaA_{mmm} оказывает ПВС. Особенно это эффективно при кристаллизации образцов, содержащих в своём составе не более 30 %мас. метакаолина (Таблица 3.32). При кристаллизации образцов, содержащих до 70 % кристаллообразующего компонента, положительный эффект также проявляется. Однако характеристики вторичной структуры последнего образца остаются неудовлетворительными. К сожалению, и при использовании ПВС вторичная пористая структура гранул, в основном, состоит из макропор. Мезопоры составляют незначительную долю.

Таблица 3.32 - Характеристики гранулированных образцов, содержащих 70 % NaA и 30 % метакаолина, а также различные выгорающие добавки, после термообработки ($\text{NaA}_{(70)}$) и кристаллизации ($\text{NaA}_{\text{mmm}(70)}$) в алюминатном растворе*

п/п	Содержание добавки, % от массы гранул	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем вторичной пористой структуры, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная поверхность по ртути, $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{мг}/\text{г}$	Механическая прочность, $\text{кг}/\text{мм}^2$	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
Образцы после термообработки							
1	-	0,64	0,47	6,5	180	0,75	0,67
2	5 (КМЦ)	0,62	0,45	6,4	180	0,8	0,69
3	10 (КМЦ)	0,73	0,56	6,1	160	0,5	0,67
4	3 (ПВС)	0,62	0,56	6,2	160	0,6	0,65
5	5 (ПВС)	0,77	0,6	5,3	180	0,5	0,64
6	5 (крахмал)	0,61	0,44	5,7	170	0,8	0,69
Образцы после кристаллизации *							
7	-	0,51	0,29	2,6	220	1,2	0,73
8	5 (КМЦ)	0,47	0,25	2,2	210	0,9	0,76
9	10 (КМЦ)	0,65	0,43	7,3	220	0,8	0,72
10	3 (ПВС)	0,62	0,41	2,5	210	0,9	0,67
11	5 (ПВС)	0,64	0,43	7,4	220	1,0	0,74
12	5 (крахмал)	0,44	0,23	2,4	210	1,1	0,74

* – условия кристаллизации: РС $2,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,0 \text{ SiO}_2 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$; концентрация Na_2O – 120,0 г/л; концентрация Al_2O_3 – 25 г/л; 30 °С — 24 ч; 60 °С — 24 ч.

Таблица 3.33 - Характеристики гранулированных образцов, содержащих 30 % цеолита NaA и 70 % метакаолина, а также различные выгорающие добавки, после термообработки (NaA₍₃₀₎) и кристаллизации (NaA_{mmm(30)}) в щелочном растворе*

п/п	Содержание добавки, % от массы гранул	Общий объем пор, см ³ /г	Объем вторичной пористой структуры, см ³ /г	Удельная поверхность по ртути, м ² /г	A _{H2O} , мг/г	Механическая прочность, кг/мм ²	Насыпная плотность, г/см ³
Образцы после термообработки							
1	-	0,54	0,47	10,2	70	0,96	0,74
2	5 (КМЦ)	0,52	0,45	10,5	80	1,2	0,76
3	5 (ПВС)	0,59	0,52	10,1	80	0,78	0,70
4	5 (крахмал)	0,51	0,44	9,7	70	1,2	0,74
Образцы после кристаллизации*							
1	-	0,31	0,1	2,7	210	1,7	0,86
2	5 (КМЦ)	0,41	0,21	2,8	210	1,8	0,84
3	5 (ПВС)	0,46	0,25	2,9	210	1,5	0,73
4	5 (крахмал)	0,34	0,13	2,5	160	2,3	0,89

* – условия кристаллизации: РС 2,0 Na₂O·Al₂O₃·2,4 SiO₂·50 H₂O; концентрация NaOH – 170,0 г/л; 30 °С — 24 ч; 60 °С — 24 ч

Несколько неожиданные результаты получены при использовании в качестве добавки 5 %мас. крахмала. Сформованные с ним гранулы после прокалики имеют менее развитую пористую структуру (Таблицы 3.32 и 3.33), поэтому они более тяжелые и прочные. По-видимому, крахмал способствует более плотной упаковке при формовке частиц исходных компонентов, чем в его отсутствие. КМЦ и ПВС, имеющие более объемные молекулы, чем крахмал, препятствуют такой упаковке. Следует отметить, что все изученные добавки улучшают реологические свойства формуемой смеси и их можно использовать для приготовления при формовке более однородных по составу гранул.

В таблице 3.34 приведены химический и фазовый составы, степень кристалличности образцов порошкообразного цеолита NaA и NaA_{mmm(30)} NaA_{mmm(70)}.

Таблица 3.34 - Фазовый состав, мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ и степень кристалличности образцов порошкообразного и гранулированного цеолита А

Образец	Фазовый состав (по данным РФА)	Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	СК по данным РФА, %
NaA	Цеолит А	2,36	100
NaA _{mmm(30)}	Цеолит А	2,20	95
NaA _{mmm(70)}	Цеолит А	2,24	95

Из таблицы видно, что мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ во всех синтезированных образцах цеолита NaA_{mmm} близко к 2,0. Образцы порошкообразного цеолита NaA, NaA_{mmm(30)} и NaA_{mmm(60)} характеризуются высокой фазовой чистотой и степенью кристалличности равной 100, 95 и 95 %, соответственно (Таблица 3.34).

В таблице 3.35 приведены характеристики пористой структуры цеолитов по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Видно, что образец NaA характеризуется объемом микропор 0,24 см³/г и удельной поверхностью по БЭТ 18 м²/г. У образца NaA_{mmm(30)} удельная поверхность составляет 23 м²/г, а объемы микро-, мезо- и макропор – 0,24, 0,02 и 0,11 см³/г, соответственно. Пористая структура образца NaA_{mmm(70)} характеризуется удельной поверхностью

35 м²/г и объемами микро-, мезо- и макропор – 0,24, 0,10 и 0,12 см³/г.

Таблица 3.35 – Характеристики пористой структуры

Образец	S _{ВЕТ} ^а (м ² /г)	V _{микро} ^б (см ³ /г)	V _{мезо} ^в (см ³ /г)	V _{макро} ^г (см ³ /г)	V _Σ ^д (см ³ /г)
NaA ₍₃₀₎	12	0,07	0,01	0,34	0,42
NaA ₍₇₀₎	15	0,17	0,15	0,37	0,69
NaA	18	0,24	0,01	0	0,25
NaA _{mmm(30)}	23	0,24	0,02	0,11	0,37
NaA _{mmm(70)}	35	0,24	0,10	0,12	0,46

Примечание: ^а площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ; ^б объем микропор; ^в объем мезопор; ^г объем макропор; ^д общий объем пор

Установлено, что пористая структура образца NaA_{mmm(30)} сформирована, в основном, из микро- и макропор. Для образца NaA_{mmm(70)} характерна иерархическая пористая структура, которая содержит не только микро-, но и мезо- и макропоры. Следует отметить, что в последних работах, посвященных синтезу цеолитов с иерархической пористой структурой [209-211], большинство полученных материалов имеют микро-мезопористую структуру, практически, без макропор.

Таким образом, разработан способ приготовления гранулированного цеолита NaA_{mmm} с иерархической пористой структурой. Способ включает смешение каолина марки КЭ-3 (временного связующего), порошкообразного цеолита NaA и выгорающих при прокалке добавок (крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт), последующую грануляцию, термообработку и кристаллизацию при 60-70 °С в течение 24-28 часов в растворе алюмината натрия (Na₂O - 120,0 г/л; Al₂O₃ - 25 г/л) при следующем составе реакционной смеси: 2.0Na₂O·Al₂O₃·2.0SiO₂·50H₂O. Полученный цеолит NaA_{mmm} характеризуется степенью кристалличности 95 % [206-208].

3.2.2 Разработка способа синтеза цеолита NaX_{mmm}

Данный подраздел посвящен разработке способа приготовления цеолита NaX_{mmm} с использованием в качестве временного связующего материала каолина. Результаты исследований опубликованы в [203-205] и защищены патентом [207].

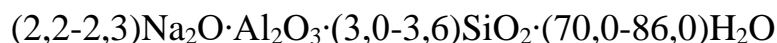
Исходя из результатов, полученных в подразделе 3.1, для приготовления цеолита NaX_{mmm} в состав исходных гранул вводили не менее 30 % порошкообразного цеолита NaX . При этом недостающие количества натрия и кремния в реакционной смеси вводили с раствором силиката натрия требуемой концентрации. Составы и условия приготовления гранул, а также условия их кристаллизации приведены в главе 2.

В [193] показано, что кристаллизация аморфных гранул в цеолит X протекает через следующие стадии: диффузия кристаллообразующих компонентов из раствора к поверхности и внутрь гранул; образование в гранулах рентгеноаморфного алюмосиликата натрия; образование центров кристаллизации; рост и срастание кристаллов (собственно кристаллизацию). При этом массообмен между твердой и жидкой фазами реакционной массы продолжается вплоть до завершения кристаллизации.

В указанной выше работе также установлено, что при кристаллизации гранулированного цеолита NaX из синтетических алюмосиликатных аморфных гранул для получения продукта высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100%, необходима предварительная низкотемпературная (~ 30 °C) термохимическая обработка для образования аморфного алюмосиликата натрия. Поэтому нами были проведены эксперименты по изучению влияния продолжительности этой стадии на результаты дальнейшей кристаллизации при 96-98 °C. Установлено, что время обработки гранул при ~ 30 °C должно составлять не менее 12 ч. Исходя из полученных результатов, в дальнейших экспериментах продолжительность обработки при ~ 30 °C составляла 12 ч. При изучении влияния продолжительности кристаллизации при 96-98 °C

показано, что она должно составлять не менее 24 ч.

При исследовании влияния состава реакционной смеси установлено, что максимальная глубина кристаллизации гранул в единые сростки кристаллов цеолита NaX наблюдается при следующих составах реакционной массы:



При использовании реакционных смесей, составы которых выходили за указанные интервалы, были получены образцы, которые по своим характеристикам не отвечали предъявляемым требованиям.

В таблице 3.36 приведены фазовый состав, мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, степень кристалличности образцов порошкообразного цеолита NaX и гранулированных образцов после кристаллизации составов 1 и 6 (Таблица 2.2), далее $\text{NaX}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{NaX}_{\text{mmm}(60)}$, соответственно. Из данных таблицы видно, что мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ во всех синтезированных образцах цеолита NaX_{mmm} близко к 2,4.

Таблица 3.36 – Фазовый состав, мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степень кристалличности образцов порошкообразного и гранулированного цеолита X

Образец	Фазовый состав (по данным РФА)	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	СК по данным РФА, %
NaX	Цеолит X	2,56	100
$\text{NaX}_{\text{mmm}(30)}$	Цеолит X	2,40	96
$\text{NaX}_{\text{mmm}(60)}$	Цеолит X	2,44	96

На рисунке 3.31 приведены рентгенограммы синтезированных образцов. Для всех образцов наблюдаются сигналы, характерные только для цеолита X. Они свидетельствуют о высокой фазовой чистоте полученных материалов. Образцы порошкообразного NaX, $\text{NaX}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{NaX}_{\text{mmm}(60)}$ характеризуются степенью кристалличности, равной 100, 96 и 96 %, соответственно (Таблица 3.36).

В таблице 3.37 приведены характеристики пористой структуры по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Видно, что порошкообразный цеолит NaX характеризуется объемом микропор 0,30 $\text{см}^3/\text{г}$ и удельной

поверхностью по БЭТ 725 м²/г. Полученные результаты согласуются с литературными данными для данного цеолита [1]. У образца NaX_{mmm(30)} удельная поверхность составляет 489 м²/г, а объемы микро-, мезо- и макропор – 0,28, 0,05 и 0,13 см³/г, соответственно. Пористая структура образца NaX_{mmm(60)} характеризуется удельной поверхностью 513 м²/г и объемами микро-, мезо- и макропор – 0,28, 0,13 и 0,11 см³/г.

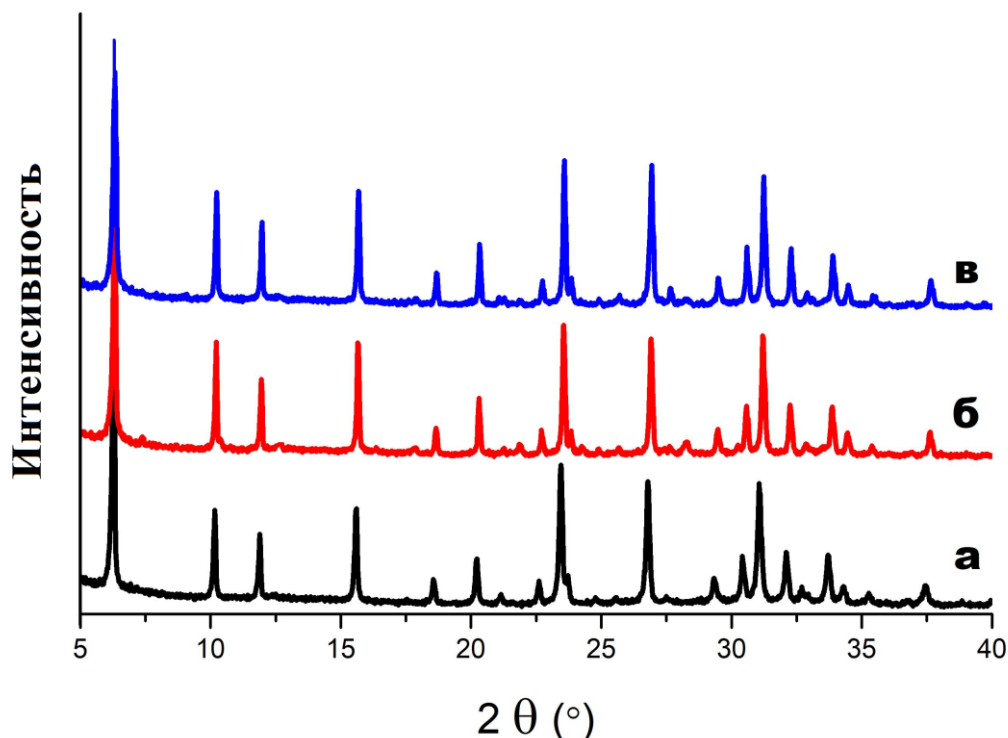


Рисунок 3.31 - Рентгенограммы образцов: а) порошкообразный цеолит NaX;
 б) NaX_{mmm(30)} и в) NaX_{mmm(60)}
 (дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

Таблица 3.37 – Характеристики пористой структуры

Образец	S _{ВЕТ} ^а (м ² /г)	V _{микро} ^б (см ³ /г)	V _{мезо} ^в (см ³ /г)	V _{макро} ^г (см ³ /г)	V _Σ ^д (см ³ /г)
NaX	725	0,30	0,03	-	0,33
NaX _{mmm(30)}	489	0,28	0,05	0,14	0,47
NaX _{mmm(60)}	513	0,28	0,13	0,11	0,52

Примечание: ^а площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ; ^б объем микропор; ^в объем мезопор; ^г объем макропор; ^д общий объем пор

Таким образом, пористая структура образца $\text{NaX}_{\text{mmm}(30)}$ сформирована, в основном, из микро- и макропор. Для образца $\text{NaX}_{\text{mmm}(60)}$ характерна иерархическая пористая структура, которая содержит не только микропоры, но и мезо- и макропоры. Разработанный способ приготовления цеолита NaX_{mmm} включает смешение каолина, порошкообразного цеолита NaX и выгорающих при прокалке добавок (крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт), последующую грануляцию, термообработку и кристаллизацию при 96-98 °С в течение 24-28 ч в растворе силиката натрия при следующем составе реакционной смеси: $(2,2-2,3)\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(3,0-3,6)\text{SiO}_2\cdot(70,0-86,0)\text{H}_2\text{O}$. Полученных цеолит NaX_{mmm} характеризуется степенью кристалличности 96 %.

3.2.3 Разработка и исследование процесса кристаллизации цеолита NaY_{mmm}

Данный подраздел посвящен разработке способа приготовления цеолита NaY_{mmm} с использованием в качестве временного связующего материала каолина. Результаты исследований опубликованы в [180, 203-205, 212, 213] и защищены патентами [214-220].

В данных исследованиях недостающие количества натрия и кремния в реакционной смеси вводили с раствором силиката натрия требуемой концентрации. Составы и условия приготовления гранул, а также условия их кристаллизации приведены в главе 2.

В таблице 3.38 приведены результаты изучения влияния продолжительности предварительной низкотемпературной (~30 °С) термохимической обработки гранул состава 60% NaY +35%П-2+5%БС (Таблица 2.5, состав 4) при 30 °С в течение 1-32 ч в кристаллизационном растворе на степень кристалличности и адсорбционные характеристики полученных продуктов. Последующую кристаллизацию осуществляли при 98 °С в течение 48 ч при периодическом перемешивании.

Таблица 3.38 - Влияние продолжительности термохимической обработки при 30 °С на характеристики продуктов кристаллизации* гранул в растворе силиката натрия при 98 °С в течение 48 ч

Продолжительность, ч	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
1	93	270	246
4	93	270	246
8	95	280	246
24	98	290	264
32	98	290	264

* - РС: 2,2Na₂O·Al₂O₃·6,5SiO₂·155,0H₂O, C(Na₂O) = 50 г/л; C(SiO₂) = 90,5 г/л

Видно, что 24 ч низкотемпературной обработки достаточно, чтобы в процессе кристаллизации образовался гранулированный цеолит Y высокой степени кристалличности. Дальнейшее увеличение времени обработки свыше 24 ч не оказывает заметного влияния на фазовый состав и адсорбционные характеристики образцов твердой фазы.

В таблице 3.39 приведены результаты изучения зависимости степени кристалличности и адсорбционных характеристик формирующейся твердой фазы от продолжительности кристаллизации гранул состава 4 (Таблица 2.5) в растворе силиката натрия при 98 °С.

Таблица 3.39 - Зависимость фазового состава, степени кристалличности и адсорбционных характеристик формирующейся твердой фазы от продолжительности кристаллизации гранул в растворе силиката натрия при 98 °С

Продолжительность кристаллизации, ч	Фазовый состав (по данным РФА)	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
8	Y+аморфная фаза	73	220	193
16	Y+аморфная фаза	83	250	228

Продолжение таблицы 3.39

24	Y+аморфная фаза	91	260	237
32	Y+аморфная фаза	98	290	264
48	Y+аморфная фаза	98	290	255
72	Y+аморфная фаза+ филлипсит	80	240	220

* - РС:2,2Na₂O·Al₂O₃·6,5SiO₂·155,0H₂O; C(Na₂O) =50,0 г/л; C(SiO₂)= 90,5 г/л
предварительная обработка при 30 °С-24 ч

Из таблицы видно, что уже через 32 ч продукт кристаллизации представляет собой гранулированный материал, содержащий 98 %мас. цеолита Y с примесями в количестве 2 %мас. рентгеноаморфной фазы. При увеличении продолжительности кристаллизации свыше 48 ч происходит снижение адсорбционных характеристик. Это объясняется тем, что начинается перекристаллизация и образуется примесная фаза – филлипсит, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа.

При изучении влияния увеличения концентрации натрия в исходном растворе его силиката (Таблица 3.40) на фазовый состав, адсорбционные характеристики и пористую структуру продуктов кристаллизации (исследования проводили на составе 3 (Таблица 2.5)) установлено, что с увеличением концентрации натрия выше 50 г/л (в пересчете на Na₂O) происходит уменьшение степени кристалличности и снижение значений адсорбционных емкостей из-за разрушения кристаллической структуры цеолитного кристалла.

Таблица 3.40 - Влияние концентрации натрия в исходном растворе его силиката на фазовый состав, степень кристалличности и адсорбционные характеристики продуктов кристаллизации*

Концентрация в кристаллизац. растворе (г/л)		Фазовый состав (по данным РФА)	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г
Na ₂ O	SiO ₂				
50,0	90,5	Цеолит Y	96	290	264

Продолжение таблицы 3.40

100,0	90,5	Цеолит Y+ аморфн. фаза	57	170	176
150,0	90,5	Цеолит Y+ аморфн. фаза	37	110	114

30 °С – 24 ч; 98 °С – 32 ч

В таблице 3.41 приведены результаты исследования фазового состава, мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степени кристалличности порошкообразного цеолита NaY и материалов после кристаллизации гранул составов 2 и 4 (Таблица 2.5), далее $\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$, соответственно, по данным РФА и ЯМР. Видно, что мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ во всех синтезированных образцах цеолита Y близко к 6,0.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте полученных материалов. Образцы NaY, $\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ характеризуются степенью кристалличности, равной 100, 96 и 96 %, соответственно (Таблица 3.41).

Таблица 3.41 – Фазовый состав, мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степень кристалличности цеолита Y

Образец	Фазовый состав (по данным РФА)	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	СК по данным РФА, %
NaY	Цеолит Y	5,6	100
$\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$	Цеолит Y	5,8	96
$\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$	Цеолит Y	5,9	96

На рисунке 3.32 приведены рентгенограммы синтезированных образцов. Для всех образцов наблюдаются сигналы, характерные только для цеолита Y, что является подтверждением высокой фазовой чистоты получаемых материалов.

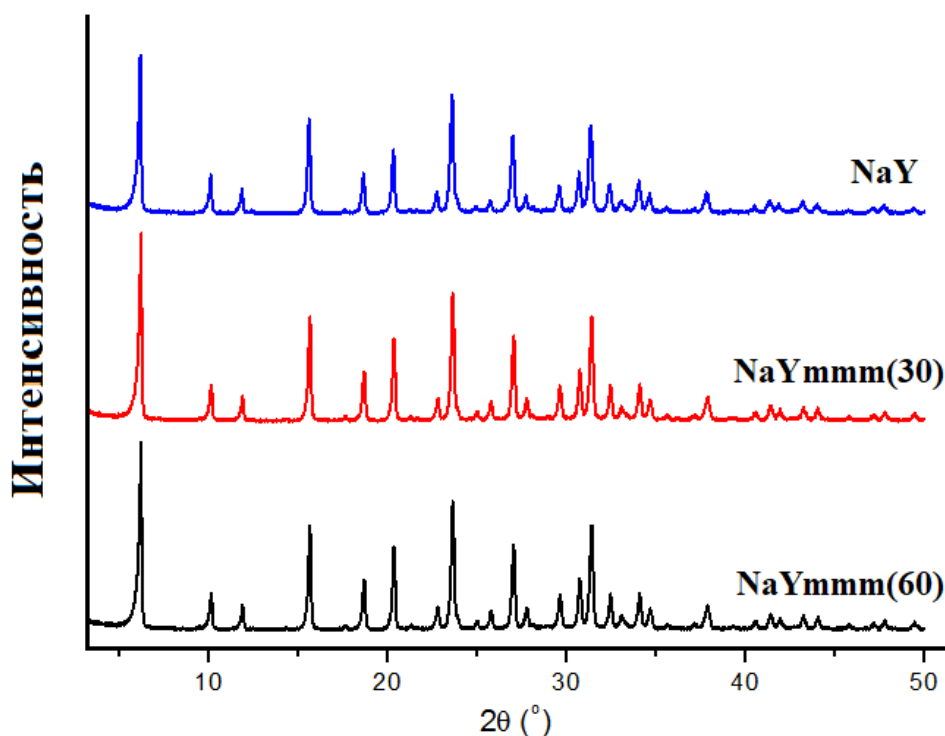


Рисунок 3.32 - Рентгенограммы образцов цеолита Y
(дифрактометр Bruker D8 Advance)

Известно [15], что наличие атомов алюминия вне кристаллической решетки цеолита приводит к появлению дополнительного сигнала от 0 до 10 м.д. в спектрах ВМУ ЯМР ^{27}Al . На рисунке 3.33 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al синтезированных образцов.

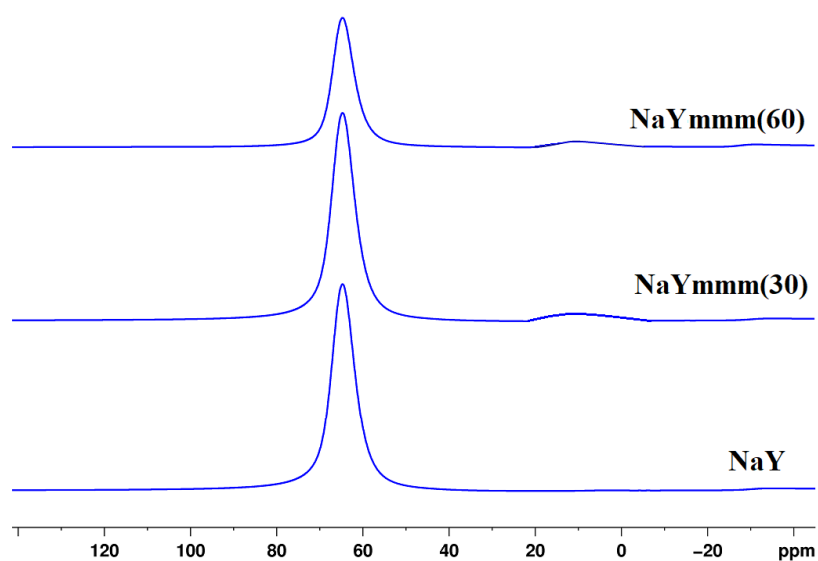


Рисунок 3.33 – Спектры ЯМР ^{27}Al для образцов цеолита Y

Из приведенных спектров видно, что для порошкообразного цеолита NaY наблюдается только один сигнал в области от 50 до 60 м.д., характерный для атомов алюминия в тетраэдрической координации по кислороду. Для образцов NaY_{mmm(30)} и NaY_{mmm(60)}, кроме основного сигнала от 50 до 60 м.д., наблюдается слабый сигнал от 0 до 10 м.д., что говорит о наличии небольшой части атомов алюминия вне кристаллической решетки.

На рисунке 3.34 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образцов NaY, NaY_{mmm(30)} и NaY_{mmm(60)}.

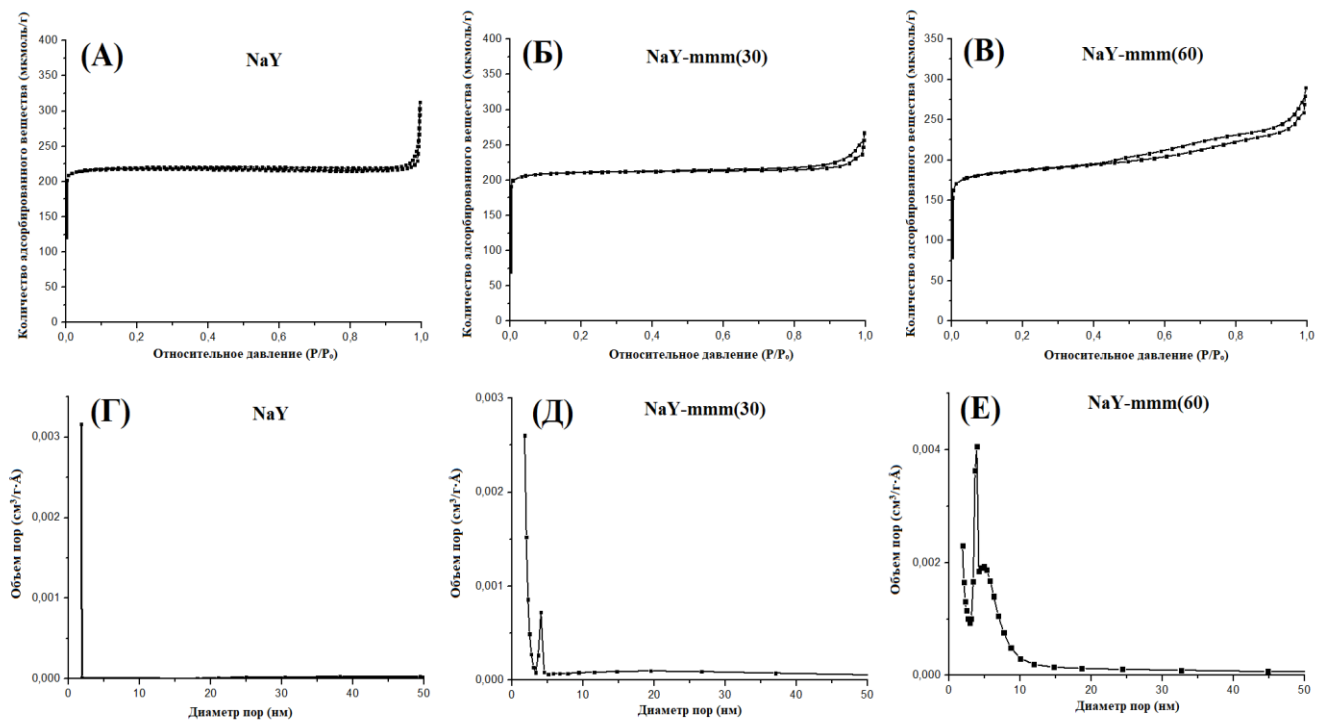


Рисунок 3.34 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов цеолита Y: (А) NaY; (Б) NaY_{mmm(30)}; (B) NaY_{mmm(60)}; (Г) NaY; (Д) NaY_{mmm(30)}; (E) NaY_{mmm(60)}

Так, для образца NaY наблюдается изотерма I типа, характерная для микропористых материалов. Для образца NaY_{mmm(30)} получена изотерма, близкая к I типу. В то же время в области давлений от 0,8 до 1,0 присутствует петля

гистерезиса, которая свидетельствует о наличии крупных мезопор. Для образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ наблюдается уже изотерма IV типа с петлей гистерезиса типа H1 по классификации ИЮПАК с резким подъемом при давлении $P/P_0 \sim 1$, которая характерна для мезо-макропористых материалов. Следует отметить, что для образцов $\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ также характерен резкий подъем при низких давлениях, что говорит о наличии микропор. Размер мезопор, определенный методом ВЖН (Barrett-Joyner-Halendy), для образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$ лежит в области от 10 до 30 нм, для образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ от 20 до 30 нм (Рисунок 3.34).

В таблице 3.42 приведены характеристики пористой структуры исходных гранул ($\text{NaY}(30)$ и $\text{NaY}(60)$) и продуктов их кристаллизации по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Видно, что порошкообразный цеолит NaY характеризуется объемом микропор $0,30 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью по БЭТ $720 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные результаты согласуются с литературными данными для данного цеолита [15]. У образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$ удельная поверхность составляет $635 \text{ м}^2/\text{г}$, а объемы микро-, мезо- и макропор – $0,27$, $0,05$ и $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Пористая структура образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ характеризуется удельной поверхностью $666 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемами микро-, мезо- и макропор – $0,27$, $0,15$ и $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 3.42 – Характеристики пористой структуры

Образец	$S_{\text{ВЭТ}}^{\text{а}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}^{\text{б}}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}^{\text{в}}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}^{\text{г}}$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}^{\text{д}}$ $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{NaY}(30)$	216	0,09	0,01	0,52	0,61
$\text{NaY}(60)$	432	0,18	0,18	0,50	0,68
NaY	720	0,30	0,03	-	0,33
$\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$	635	0,27	0,05	0,11	0,43
$\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$	666	0,27	0,15	0,14	0,56

Примечание: ^а площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ; ^б объем микропор; ^в объем мезопор; ^г объем макропор; ^д общий объем пор

Таким образом, пористая структура образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(30)}$ сформирована, в основном, из микро- и макропор. Для образца $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ характерна

иерархическая пористая структура, которая содержит не только микропоры, но и мезо- и макропоры. Следует отметить, что в последних работах, посвященных синтезу цеолитов с иерархической пористой структурой [209-211], большинство полученных материалов имеют микро-мезопористую структуру, практически, без макропор.

На рисунке 3.35 представлены изображения образцов NaY и $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с разным увеличением. Видно, что кристаллы порошкообразного цеолита NaY имеют правильную кубическую форму и средний размер около 2 мкм. В образце $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$, кроме исходных кристаллов цеолита Y, наблюдаются нанокристаллы с размером от 50 до 200 нм.

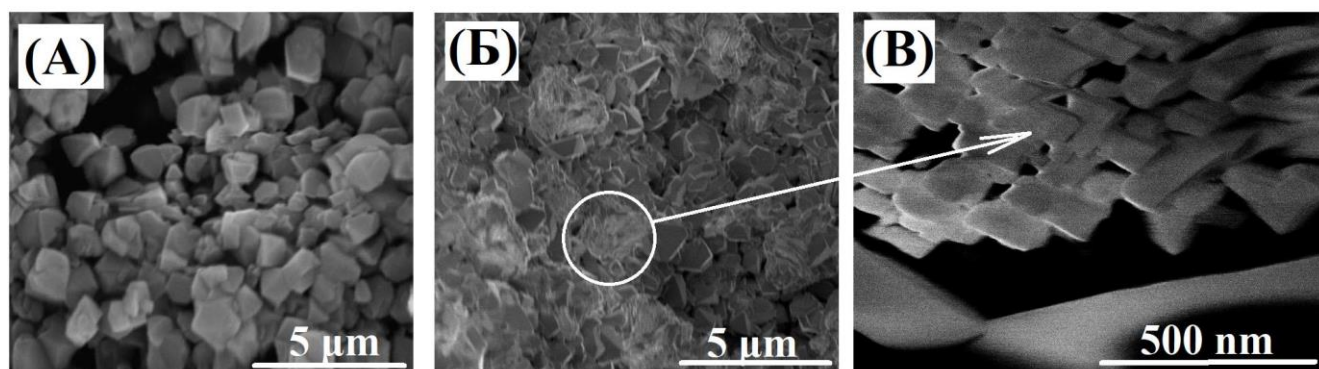


Рисунок 3.35 - Снимки СЭМ образцов цеолита Y: (A) NaY ; (Б) $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$; (B)



(микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Пористая структура исходных гранул состоит из микропор отдельных кристаллов цеолита и макропор, представляющих собой пустоты между отдельными кристаллами и частицами аморфного связующего материала (Таблица 3.42). При кристаллизации аморфной составляющей объем этих пор уменьшается. В то же время формируется дополнительное количество микропор, а также более крупные по размеру поры (мезопоры) в результате образования сrostков отдельных кристаллов. Из приведенных выше результатов следует, что

микро-мезо-макропористая структура цеолита NaY высокой степени кристалличности формируется только при кристаллизации гранул, в которых содержание аморфного связующего материала меньше, чем содержание высокодисперсного цеолита NaY.

На рисунке 3.36 приведен предполагаемый механизм формирования мезо- и макропор в образце $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$.

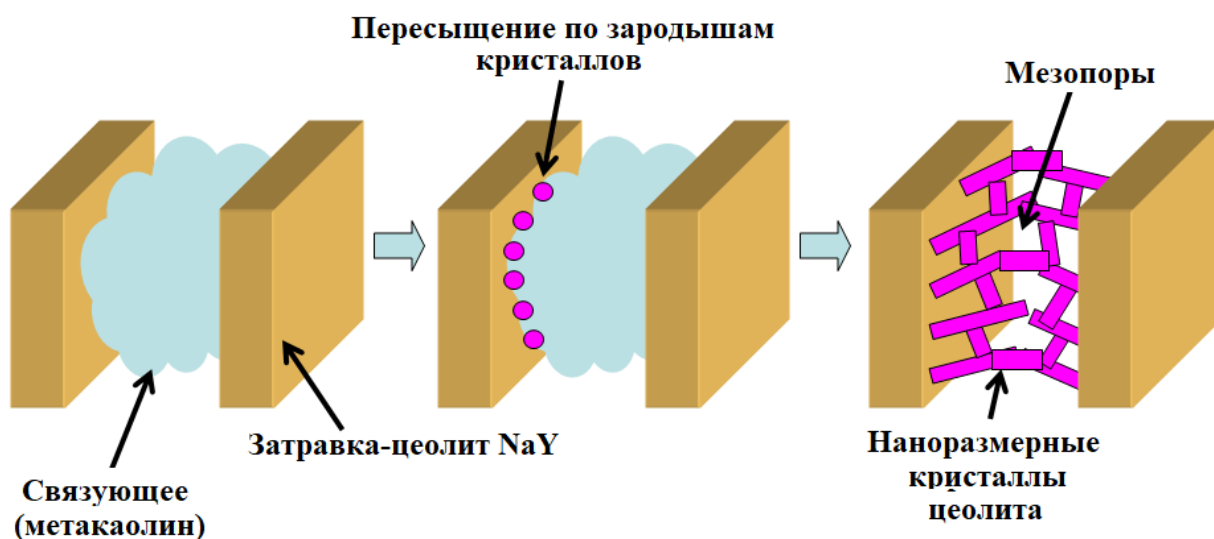


Рисунок 3.36 - Механизм формирования иерархической пористой структуры в цеолите $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$

Известно [15], что размеры формирующихся в процессе кристаллизации кристаллов цеолита зависят от степени пересыщения по их зародышам. Чем оно выше, тем меньше размеры кристаллов. По-видимому, только при кристаллизации образца, содержащего 60 %мас. цеолита NaY, возникают очень высокие степени пересыщения по зародышам и формируются нанокристаллы цеолита, а пустоты между ними представляют собой мезопоры. Таким образом, главной причиной формирования мезопор в образце $\text{NaY}_{\text{mmm}(60)}$ является присутствие в грануле цеолита нанодисперсных кристаллов. Макропоры представляют собой пустоты, образующиеся при срастании более крупных кристаллов.

3.2.4 Разработка и исследование процесса кристаллизации цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$

3.2.4.1 Разработка способа кристаллизации цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$

В данном подразделе приведены результаты исследований, целью которых была разработка способа приготовления цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$. Результаты исследований опубликованы в [205, 221-226].

Составы, условия приготовления и кристаллизации гранул приведены в главе 2. При этом использовали те же составы РС и температуры кристаллизации, что и при кристаллизации порошкообразного морденита с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9-10$ с использованием каолина.

Для образцов, составы которых приведены в таблице 2.6, изучено влияние изменения продолжительности низкотемпературной выдержки от 1 до 32 ч на степень кристалличности продуктов последующей кристаллизации в РС следующего состава: $2,3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11,5\text{SiO}_2 \cdot 200\text{H}_2\text{O}$, $C(\text{Na}_2\text{O}) = 35$ г/л; $C(\text{SiO}_2) = 105$ г/л при 120 °С в течение 8 ч (условия кристаллизации метакаолина) [210]. Обнаружено, что 24 ч низкотемпературной обработки достаточно, чтобы в процессе кристаллизации образовался цеолит $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$. Дальнейшее увеличение времени обработки свыше 24 ч не оказывает заметного влияния на фазовый состав и адсорбционные характеристики образцов твердой фазы [210].

Следует отметить, что при содержании метакаолина в исходных гранулах не менее 80 %мас. образцы после кристаллизации и отмывки при сушке разрушаются. По-видимому, в таких гранулах, которые представляют единые сростки кристаллов, возникают внутренние напряжения из-за отсутствия мезо- и макропор. Поэтому дальнейшие исследования влияния продолжительности кристаллизации в растворе силиката натрия при 120 °С на степень кристалличности цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ проводили с гранулами, содержащими не более 70 %мас. метакаолина. Из данных таблицы 3.43 видно, что уже через 8 ч все продукты кристаллизации представляют собой морденит с примесями в

количестве 2 %мас. рентгеноаморфной фазы. При увеличении продолжительности кристаллизации свыше 8 ч происходит снижение степени кристалличности и адсорбционных характеристик. Полученные результаты объясняются тем, что начинается частичная перекристаллизация морденита в цеолит типа ANA (анальцим), который не адсорбирует молекулы бензола и гептана.

Таблица 3.43 – Зависимость фазового состава, степени кристалличности и адсорбционных характеристик формирующейся твердой фазы от продолжительности кристаллизации гранул состава 9 (Таблица 2.6) в растворе силиката натрия при 120 °С

Продолжительность кристаллизации, ч	Фазовый состав (по данным РФА)	СК по данным РФА, %	A _{H2O} , мг/г	A _{C6H6} , мг/г	A _{C7H16} , мг/г
0	Морденит +аморфная фаза	30	5	3	5
4	Морденит +аморфная фаза	72	30	40	50
8	Морденит	96	160	140	160
12	Морденит + анальцим	80	140	110	115

* - РС: 2,2Na₂O·Al₂O₃·12SiO₂·300H₂O

В таблице 3.44 приведены результаты исследования фазового состава, мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ и степени кристалличности порошкообразного цеолита (NaMOR) и материалов после кристаллизации гранул составов 1 и 9 (Таблица 2.6), далее NaMOR_{mmm(30)} и NaMOR_{mmm(60)}, соответственно, по данным РФА и ЯМР.

Установлено, что мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ во всех синтезированных образцах цеолита Y близко к 10,0.

Таблица 3.44 – Химический состав и степень кристалличности морденита

Образец	Фазовый состав (по данным РФА)	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	СК по данным РФА, %
NaMOR	Морденит	10,34	100
NaMOR _{mmm(30)}	Морденит	9,94	96
NaMOR _{mmm(60)}	Морденит	10,24	96

На рисунке 3.37 приведены рентгенограммы образцов. Видно, что в исходных образцах содержатся две основные фазы, фаза морденита и аморфная фаза, состоящая из метакаолина и источника SiO_2 . После кристаллизации у всех образцов наблюдаются сигналы, характерные только для морденита. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте полученных материалов. Образцы NaMOR, NaMOR_{mmm(30)} и NaMOR_{mmm(60)} характеризуются степенью кристалличности, равной 100, 96 и 96 %, соответственно (Таблица 3.44).

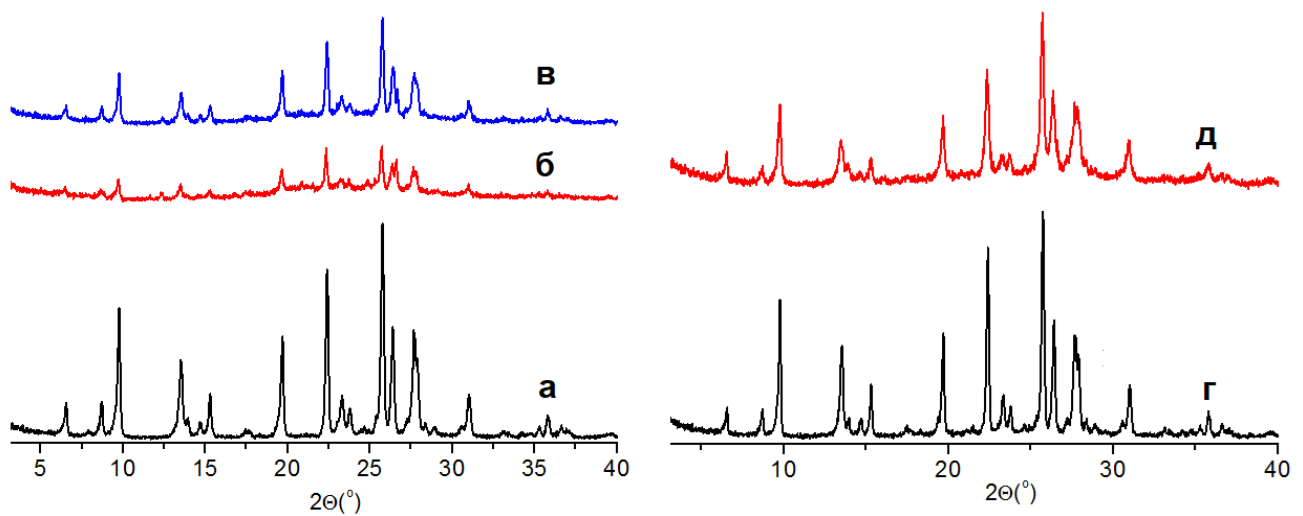


Рисунок 3.37. – Рентгенограммы порошкообразного и гранулированных морденитов: а) NaMOR; б) исходные гранулы состава 1 (Таблица 2.6); в) исходные гранулы состава 9 (Таблица 2.6); г) NaMOR_{mmm(60)}; д) NaMOR_{mmm(30)} (дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

Известно [15], что наличие атомов алюминия вне кристаллической решетки

цеолита приводит к появлению дополнительного сигнала от 0 до 10 м.д. в спектрах ВМУ ЯМР ^{27}Al . На рисунке 3.38 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al синтезированных образцов.

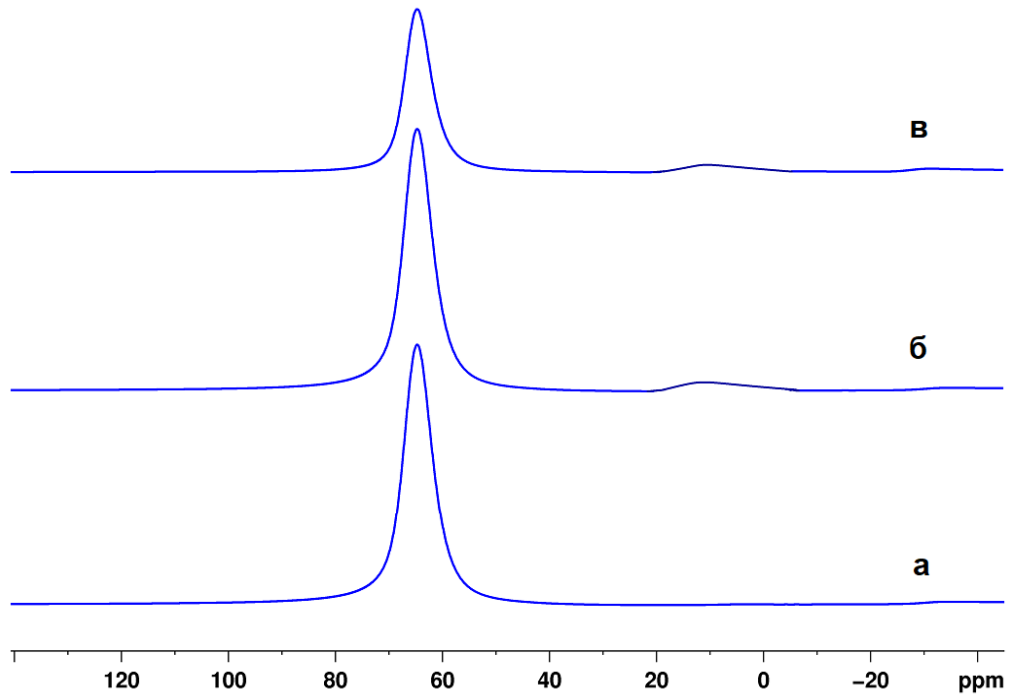


Рисунок 3.38 – Спектры ЯМР ^{27}Al для порошкообразного и гранулированных морденитов: а) NaMOR; б) NaMOR_{mmm(30)}; в) NaMOR_{mmm(60)}

Из приведенных спектров видно, что для образца NaMOR наблюдается только один сигнал в области от 50 до 60 м.д., характерный для атомов алюминия в тетраэдрической координации по кислороду. Для образцов NaMOR_{mmm(30)} и NaMOR_{mmm(60)} кроме основного сигнала от 50 до 60 м.д. наблюдается слабый сигнал от 0 до 10 мд, который указывает на наличие небольшой части атомов алюминия вне кристаллической решетки.

На рисунке 3.39 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образцов NaMOR, NaMOR_{mmm(30)} и NaMOR_{mmm(60)}.

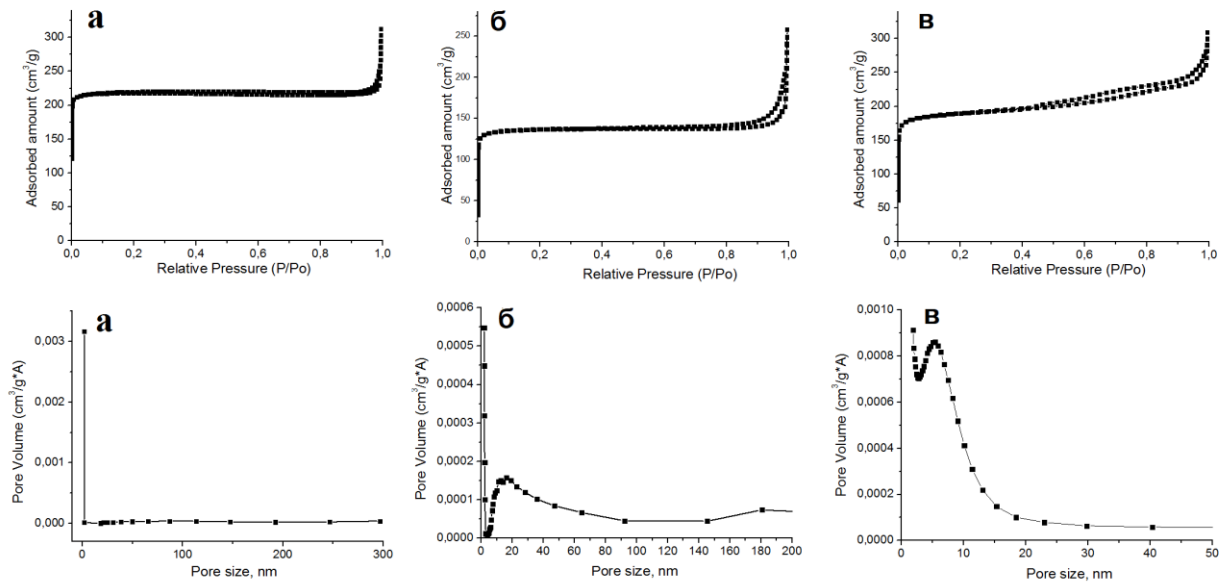


Рисунок 3.39 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов: а) NaMOR; б) NaMOR_{mmm(30)}; в) NaMOR_{mmm(60)}

Следует отметить, что для образца NaMOR наблюдается изотерма I типа, характерная для микропористых материалов. Для образца NaMOR_{mmm(30)} получена изотерма, близкая к I типу. В то же время в области давлений от 0,8 до 1,0 присутствует петля гистерезиса, которая свидетельствует о наличии крупных мезопор. Для образца NaMOR_{mmm(60)} наблюдается уже изотерма IV типа с петлей гистерезиса типа H1 по классификации ИЮПАК [161] с резким подъемом при давлении $P/P_0 \sim 1$, которая характерна для мезо-макропористых материалов. Показано, что для образцов NaMOR_{mmm(30)} и NaMOR_{mmm(60)} также характерен резкий подъем при низких давлениях, что говорит о наличии микропор. Размер мезопор, определенный методом ВДН, для образца NaMOR_{mmm(30)} лежит в области от 2 до 150 нм, для образца NaMOR_{mmm(60)} от 2 до 10 нм (рисунок 3.39).

В таблице 3.45 приведены характеристики пористой структуры по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 3.45 – Характеристики пористой структуры

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{а}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{микро}}^{\text{б}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{мезо}}^{\text{в}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{макро}}^{\text{г}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\Sigma}^{\text{д}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)
NaMOR (30)	129	0,05	0,04	0,49	0,58
NaMOR (60)	258	0,10	0,08	0,34	0,52
NaMOR	430	0,15	0,03	-	0,19
NaMOR _{mmm(30)}	393	0,13	0,05	0,22	0,40
NaMOR _{mmm(60)}	406	0,14	0,16	0,23	0,53

Примечание: ^а площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ; ^б объем микропор; ^в объем мезопор; ^г объем макропор; ^д общий объем пор

Из данных таблицы видно, что образец NaMOR характеризуется объемом микропор 0,15 $\text{см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью по БЭТ 430 $\text{м}^2/\text{г}$. У образца NaMOR_{mmm(30)} удельная поверхность составляет 393 $\text{м}^2/\text{г}$, а объемы микро-, мезо- и макропор – 0,13, 0,05 и 0,22 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно. Пористая структура образца NaMOR_{mmm(60)} характеризуется удельной поверхностью 406 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемами микро-, мезо- и макропор – 0,14, 0,16 и 0,23 $\text{см}^3/\text{г}$.

Таким образом, пористая структура образца NaMOR_{mmm(30)} сформирована, в основном, из микро- и макропор. Для образца NaMOR_{mmm(60)} характерна иерархическая пористая структура, которая содержит не только микропоры, но и мезо- и макропоры.

На рисунке 3.40 представлены изображения образцов NaMOR(60), и NaMOR_{mmm(60)}, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Можно отметить, что образец NaMOR(60) состоит из аморфных частиц метакаолина и «белой сажи», а также из исходных кристаллов морденита размером от 1 до 3 мкм. Образец NaMOR_{mmm(60)} с иерархической пористой структурой, полученный кристаллизацией NaMOR(60), состоит из исходных кристаллов цеолита NaMOR, между слоями которых наблюдаются нанокристаллы размером от 50 до 300 нм.

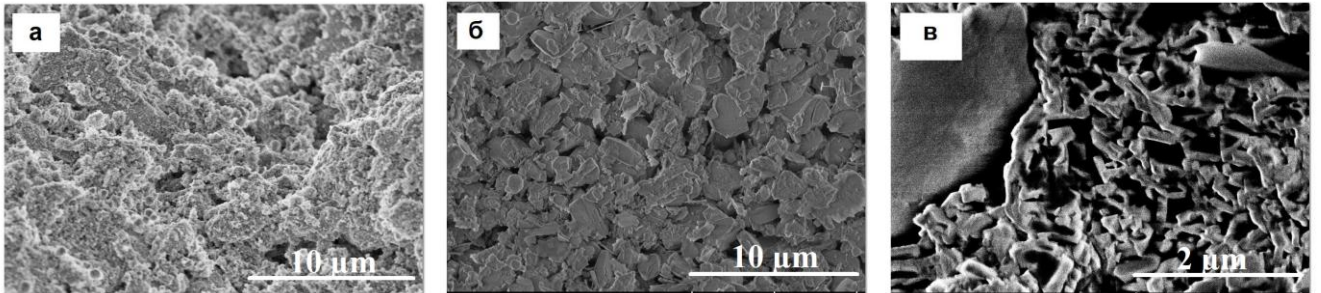


Рисунок 3.40 - Снимки СЭМ образцов морденита: (а) NaMOR(60);

(б) NaMOR_{mmm(60)} (×5000); (в) NaMOR_{mmm(60)} (×25000)

(микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Если гранулы представляет единые сростки кристаллов цеолитов, то их пористая структура состоит из микропор отдельных кристаллов и вторичных пор, которые формируются при образовании сростков. Объем микропор таких гранул определяется, в первую очередь, степенью их кристалличности и структурным типом цеолита. Размеры вторичных пор зависят, в основном, от размеров кристаллов, из которых формируются сростки. Из кристаллов размерами 1-10 мкм образуются макропоры, а из нанодисперсных кристаллов - мезопоры. В гранулах, состоящих из кристаллов различной дисперсности, должна формироваться иерархическая пористая структура.

Известно [15], что размеры формирующихся в процессе синтеза кристаллов цеолита зависят от степени пересыщения по их зародышам. Чем оно выше, тем меньше размеры кристаллов. Для создания высокого пересыщения по зародышам предлагаются специальные условия, такие как кристаллизация при нагреве от микроволнового излучения [227], применение специальных темплатов [228] и ионотермического синтеза [229]. Учитывая, что цеолитсодержащие материалы в адсорбции и катализе, чаще всего, используются в гранулированном виде, было предложено кристаллизовать гранулы, представляющие собой единые сростки кристаллов морденита различных размеров, из гранул, содержащих смесь порошков морденита, природного алюмосиликата (метакаолин – $Al_2Si_2O_7$) и «белой» сажи. При этом высокая дисперсность части кристаллов достигается за

счет изменения в них соотношения кристаллической и аморфной алюмосиликатной составляющей.

По данным ТПД NH_3 (Таблица 3.46) значения суммарной кислотности образцов HMOR , $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$ составляют 968, 745 и 860 мкмоль/г, соответственно.

Таблица 3.46 – Тип и концентрация Льюисовских (ЛКЦ) и Бренстедовских (БКЦ) кислотных центров по данным ИК - спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД NH_3 образцов морденита

Тип кислотных центров	ЛКЦ	БКЦ	БКЦ/ЛКЦ	ТПД ΣNH_3
ν , cm^{-1}	1455	1545		
Образец	Концентрация (мкмоль/г)			
HMOR	45	153	3.4	968
$\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$	28	134	4.8	745
$\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$	40	142	3.6	860

Снижение кислотности образцов, $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$ по сравнению с образцом HMOR объясняется тем, что они обладают меньшей степенью кристалличности. Кроме того, в образце $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$ часть кислотных центров недоступна даже для молекул аммиака из-за образования сростков исходных кристаллов.

ИК - спектры образцов HMOR и $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$ в области валентных колебаний ОН-групп приведены на рисунке 3.41а. В спектре образцов наблюдаются полосы поглощения (п.п.) шести типов гидроксильных групп. Широкая п.п. в области 3300–3500 cm^{-1} отнесена к мостиковым гидроксильным группам, возмущенным водородной связью с соседними ОН-группами. П.п. в области 3610-3615 cm^{-1} соответствует сильноокислым мостиковым гидроксильным группам Si-O(H)-Al в каналах цеолита. П.п. в области 3630-3640 cm^{-1} можно отнести к подобным мостиковым группам, расположенным в каналах цеолита большего диаметра (или больших полостях, являющихся дефектами кристаллов

цеолита). П.п. в области $3660\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ относятся к ОН группам, связанным с внещечеточными атомами алюминия (Al-OH). Сигнал в области 3725 см^{-1} относится к колебаниям кислотных Si-OH групп на внешней поверхности кристаллитов цеолита, расположенных в непосредственной близости от Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), образованных трехкоординированными атомами Al или Si (Si-O(H)...Al^{3+}). Полоса поглощения при 3747 см^{-1} относится к терминальным Si-OH группам. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и для образца $\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$.

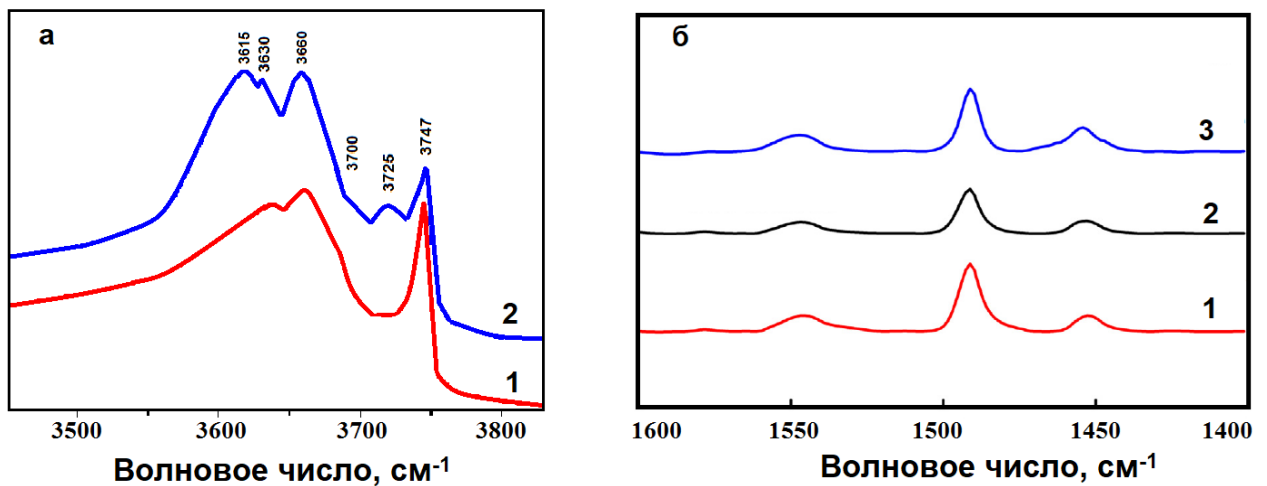


Рисунок 3.41 – ИК-спектры образцов цеолитов в области групп -ОН (а): 1— $\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$; 2— HMOR . ИК-спектры адсорбированного пиридина образцов морденита (б): 1— HMOR ; 2— $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$; 3— $\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$

ИК-спектры адсорбированного пиридина для образцов HMOR , $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$ и $\text{HMOR}_{\text{mmm}(60)}$ приведены на рисунке 3.41б. Для всех образцов наблюдаются три п.п. в диапазоне $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения при 1455 см^{-1} и при 1490 см^{-1} принято относить к Льюисовским кислотным центрам (ЛКЦ) и Бренstedовским кислотным центрам (БКЦ), соответственно. Полоса поглощения при 1490 см^{-1} к суммарному вкладу БКЦ и ЛКЦ [15].

В таблице 3.46 приведены значения концентраций кислотных центров. Видно, что из исследованных образцов максимальная концентрация БКЦ и ЛКЦ

характерна для образца HMOR с наибольшей степенью кристалличности. Полученные результаты для HMOR хорошо согласуются с данными ТПД NH_3 . У образца $\text{HMOR}_{\text{mmm}(30)}$ наблюдается наименьшая концентрация обоих типов кислотных центров: $C_{\text{БКЦ}} = 28$ мкмоль/г и $C_{\text{ЛКЦ}} = 134$ мкмоль/г.

3.2.4.2 Изучение кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации цеолита $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$

Приведенные ниже результаты опубликованы в [225].

В результате исследования химического состава жидкой и твердой фаз, фазового состава и степени кристалличности порошкообразного морденита установлено, что в указанных выше условиях термохимических обработок растворения и изменения его характеристик (химический и фазовый состав, степень кристалличности) не наблюдается.

На рисунках 3.42 - 3.45 приведены зависимости концентраций натрия, кремния и алюминия в жидкой и твердой фазах реакционной смеси от температуры (30-98 °C) и продолжительности термохимической обработки (4-48 ч) в растворе силиката натрия порошков метакаолина и «белой» сажи, их механической смеси, а также гранул, содержащих 60 %мас. морденита, 30 %мас. метакаолина и 10 %мас. «белой» сажи.

На рисунке 3.42 видно, что при обработке образцов «белой» сажи концентрация натрия в жидкой фазе во всем исследованном интервале условий обработки не изменяется. В тоже время концентрация кремния в растворе возрастает при увеличении температуры и продолжительности обработки. Полученные результаты свидетельствуют о том, что происходит растворение «белой» сажи при взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием различных ионизированных форм поликремниевой кислоты [230].

Концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе начинают возрастать уже через 8 ч (Рисунок 3.43) из-за частичного растворения «белой» сажи и метакаолина при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с

образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия.

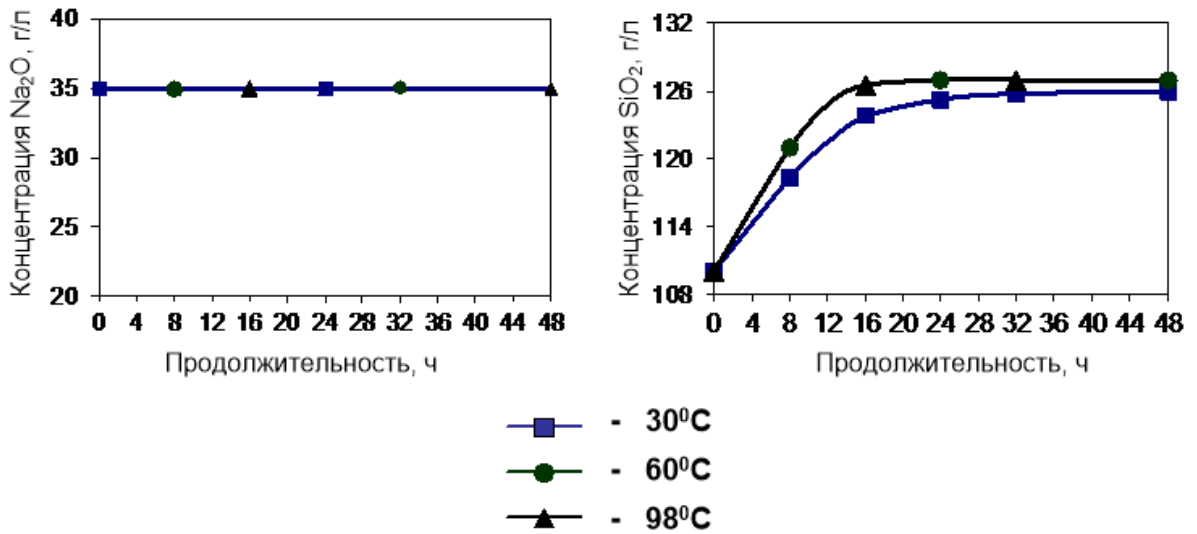


Рисунок 3.42 - Зависимость концентраций натрия и кремния (в пересчете на их оксиды) в жидкой фазе РС от температуры и продолжительности термохимической обработки «белой» сажи в водном растворе силиката натрия

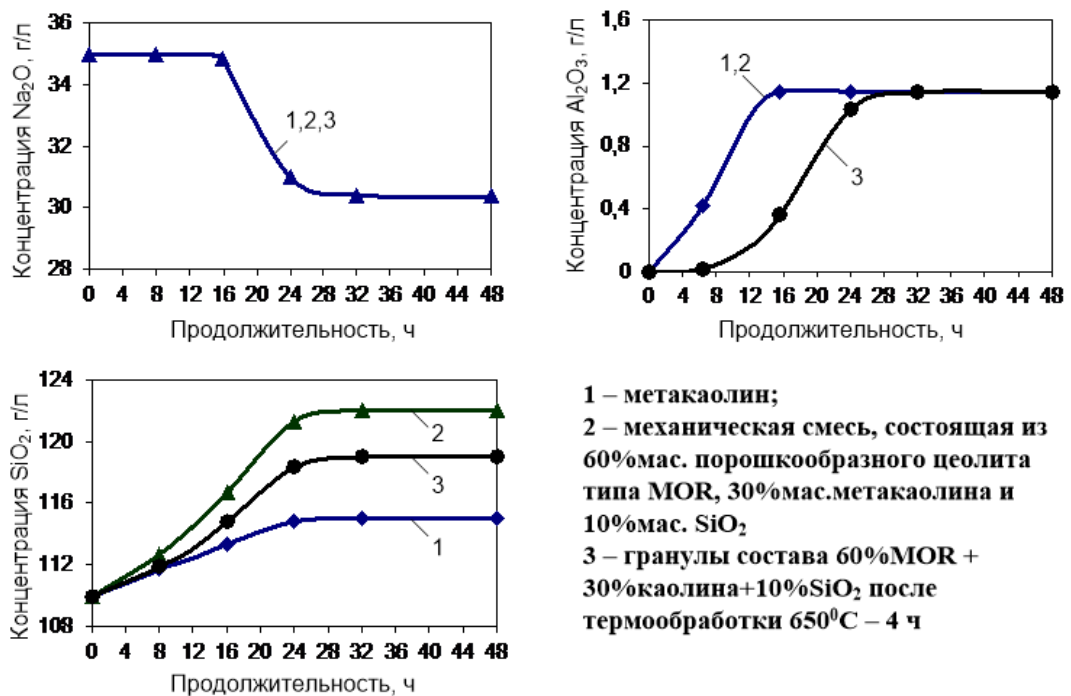


Рисунок 3.43 - Зависимость концентраций натрия, алюминия и кремния (в пересчете на их оксиды) в жидкой фазе РС от продолжительности термохимической обработки образцов при 30 °C в водном растворе силиката натрия

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что частичное растворение метакаолина при 30 °С с образованием водорастворимых комплексов алюминия заканчивается через 16 ч в случае порошкообразной механической смеси. В гранулах растворение метакаолина протекает с меньшими скоростями из-за диффузионных ограничений и заканчивается через 32 ч.

Следует отметить, что при обработке метакаолина, механической смеси и гранул водным раствором силиката натрия при 30 °С концентрация щелочного металла в растворе после 16 ч выдержки начинает медленно снижаться. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наряду с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия, начинает формироваться силикаалюмогидрогель натрия. Однако визуально он не наблюдается из-за малого количества. Таким образом, уже при 30 °С осуществляется массообмен между твердой и жидкой фазами РС.

При повышении температуры обработки с 30 до 60 °С (Рисунок 3.44) концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе РС возрастают из-за больших скоростей растворения метакаолина и «белой» сажи. Через 24 ч вышеупомянутые концентрации достигают максимальных значений. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки концентрации водорастворимых комплексов кремния и алюминия постепенно уменьшаются в результате увеличения скоростей их превращения в силикаалюмогидрогель натрия, присутствие которого начинает обнаруживаться визуально.

Обращает на себя внимание то, что концентрация натрия в растворе начинает снижаться уже через 10 ч выдержки и на большую величину, чем при 30 °С. Полученный результат свидетельствует о том, что уже через указанное время параллельно образованию водорастворимых комплексов кремния и алюминия протекает процесс гелеобразования.

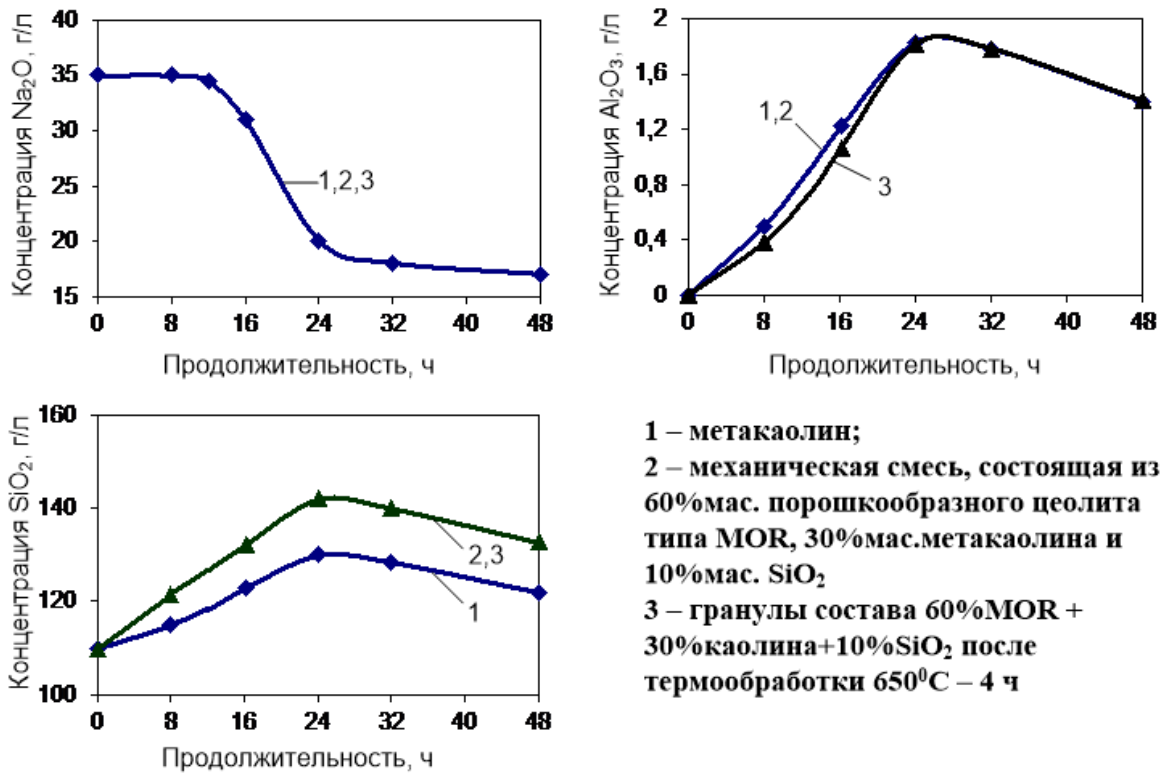


Рисунок 3.44 - Зависимость концентраций натрия, алюминия и кремния (в пересчете на их оксиды) в жидкой фазе РС от продолжительности термохимической обработки образцов при 60⁰C в водном растворе силиката натрия

При повышении температуры обработки с 60 до 98 °C (Рисунок 3.45) концентрация натрия в растворе начинает уменьшаться в начальный период термохимической обработки. Из полученного результата следует, что в этих условиях процесс гелеобразования начинается одновременно с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия. Концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе уже через 16 ч выдержки в растворе силиката натрия достигают максимальных величин. В дальнейшем они только уменьшаются за счет формирования силикаалюмогидрогеля натрия и его последующей кристаллизации в морденит.

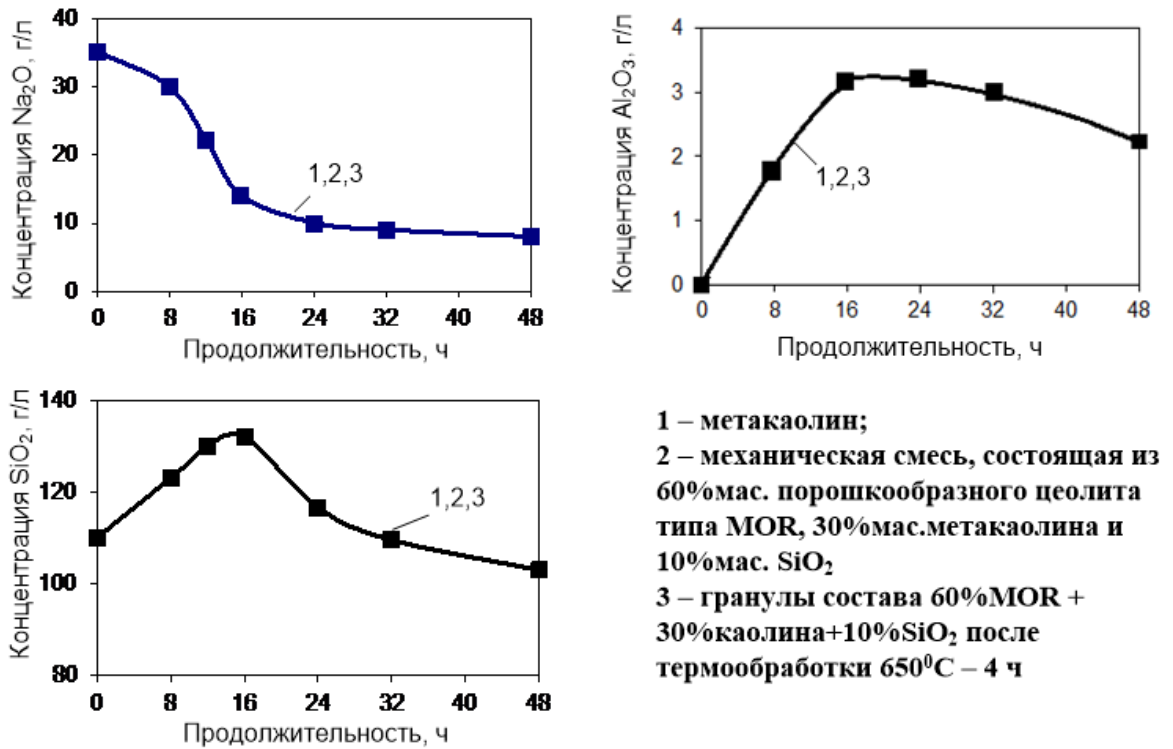


Рисунок 3.45 - Зависимость концентраций натрия, алюминия и кремния (в пересчете на их оксиды) в жидкой фазе РС от продолжительности термохимической обработки образцов при 98⁰С в водном растворе силиката натрия

По данным РФА (Рисунок 3.46) в гранулированных образцах после 48 часов выдержки в растворе силиката натрия при 60 °С содержание фазы морденита выросло на 6,0 %. Следовательно, формирующийся гидрогель начинает с малыми скоростями кристаллизоваться, по-видимому, по механизму ориентированного наращивания на кристаллах морденита, содержащихся в исходных гранулах. Степень кристалличности образца после 16 и 48 ч выдержки при 98 °С достигает 72,0 и 85,0%, соответственно.

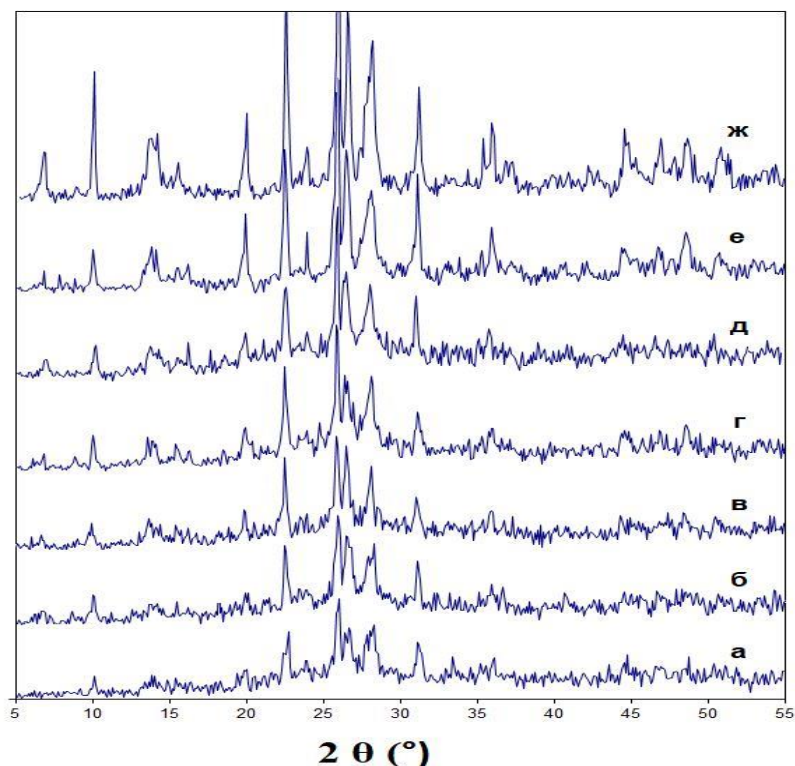


Рисунок 3.46 - Рентгенограммы исходных гранул и образцов после выдержки в растворе силиката натрия: а) исходные гранулы состава 60%MOR + 30%каолина + 10%SiO₂ после термообработки при 650 °С (4 ч); б) гранулы после выдержки при 30 °С в течение 24 ч; в) гранулы после выдержки при 60 °С в течение 24 ч; г) гранулы после выдержки при 60 °С в течение 48 ч; д) гранулы после выдержки при 98 °С в течение 16 ч; е) гранулы после выдержки при 98 °С в течение 24 ч; ж) гранулы после выдержки при 98 °С в течение 48 ч (дифрактометр Bruker D8 Advance)

В таблице 3.47 приведены характеристики пористой структуры по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 3.47 - Характеристики пористой структуры образцов

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /Г	V _{микро} , см ³ /Г	V _{мезо} , см ³ /Г	V _{макро} , см ³ /Г	V _{Σп} , см ³ /Г
Исходные гранулы состава 60%MOR + 30%каолина + 10%SiO ₂ после термообработки при 650 °С/4ч	312	0,09	0,08	0,39	0,56

Продолжение таблицы 3.47

Гранулы после выдержки при 30 °С в течение 24 ч	317	0,09	0,08	0,40	0,57
Гранулы после выдержки при 60 °С в течение 24 ч	327	0,10	0,08	0,43	0,61
Гранулы после выдержки при 98 °С в течение 16 ч	357	0,11	0,13	0,33	0,57
Гранулы после выдержки при 98 °С в течение 48 ч	421	0,13	0,16	0,25	0,54

Условные обозначения: $S_{\text{ВЭТ}}$ - удельная поверхность по БЭТ; $V_{\text{микро}}$ - объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ - объем мезопор; $V_{\text{макро}}$ - объем макропор; $V_{\Sigma\text{п}}$ - общий объем пор

Из данных таблицы 3.47 видно, что после обработки при 30 °С в течение 24 ч образец характеризуется удельной поверхностью по БЭТ 317 м²/г и объемами микро-, мезо- и макропор – 0,09, 0,08 и 0,40 см³/г, соответственно. После выдержки гранул при 60 °С в течение 24 ч наблюдается увеличение объема макропор до 0,43 см³/г и удельной поверхности до 327 м²/г, что говорит об интенсивном растворении аморфной составляющей гранул. Незначительное увеличение объема микропор до 0,10 см³/г свидетельствует о начале кристаллизации. При увеличении температуры выдержки до 98 °С в образцах наблюдается увеличение объемов микро- и мезопор до 0,13 и 0,16 см³/г, соответственно, а объем макропор сокращается до 0,25 см³/г, что также свидетельствует о протекании процесса кристаллизации.

На рисунке 3.47 представлены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, порошкообразного морденита, исходных гранул и образцов после обработки раствором силиката натрия при различной температуре. Видно, что исходные гранулы состоят из аморфных частиц метакаолина и «белой» сажи, а также из исходных кристаллов морденита размером от 1 до 3 мкм. После выдержки при 30 °С в течение 24 ч изменений в структуре и морфологии не наблюдается. На снимке образца после выдержки при 60 °С уже заметно уменьшение аморфной части, что связано с растворением входящих в состав гранул метакаолина и «белой» сажи. Это подтверждается результатами химического анализа. Образец после выдержки при 98 °С состоит из

исходных кристаллов морденита, не растворившихся аморфных частиц и образовавшихся нанодисперсных кристаллов, количество которых увеличивается с увеличением продолжительности выдержки.

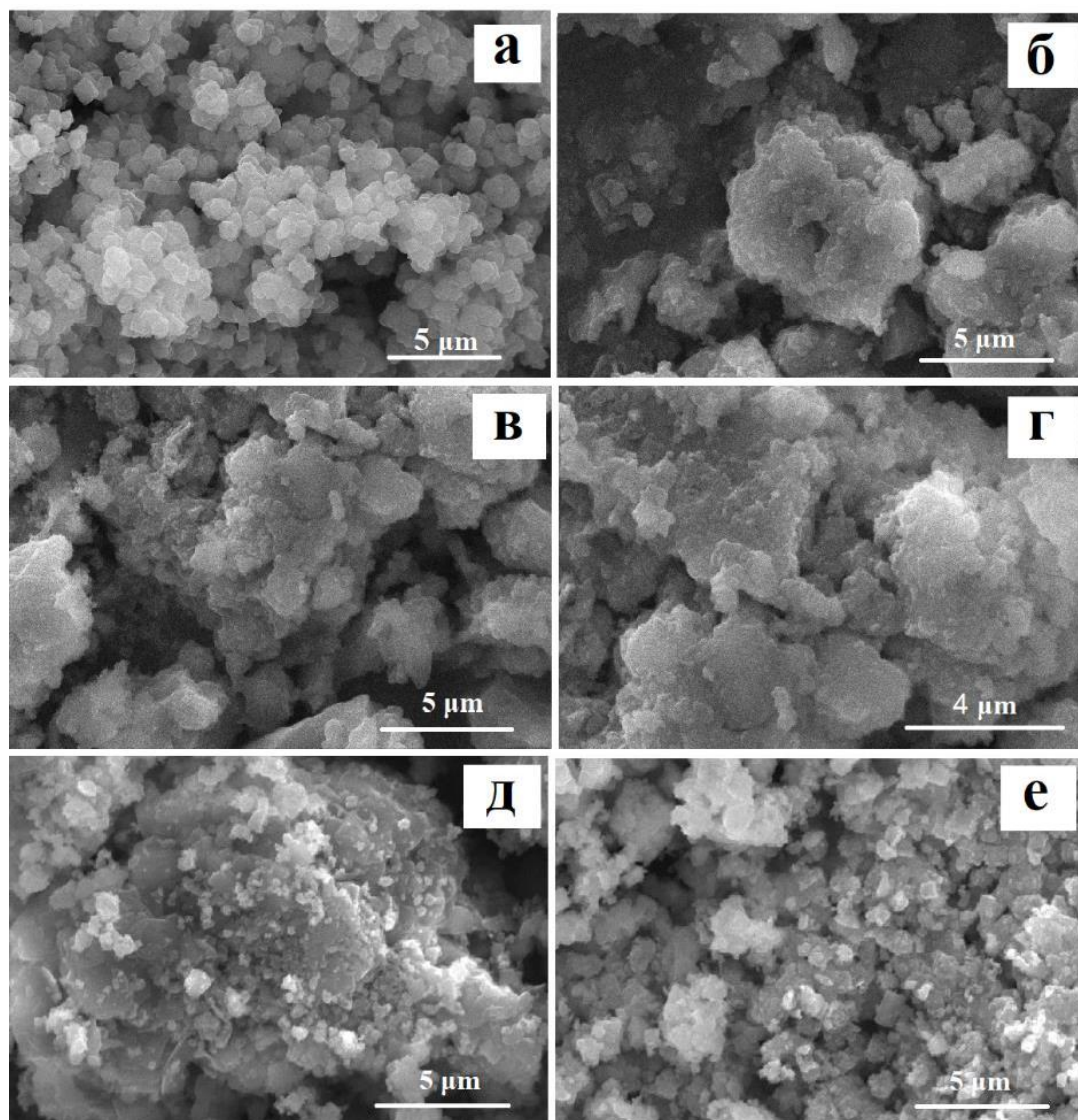


Рисунок 3.47 - Снимки СЭМ для порошкообразного морденита, исходных гранул и образцов после выдержки в растворе силиката натрия:

- а) порошкообразный морденит; б) исходные гранулы состава 60%MOR + 30%каолина + 10%SiO₂ после термообработки при 650 °С (4ч); в) гранулы после выдержки при 30 °С в течение 24 ч; г) гранулы после выдержки при 60 °С в течение 24 ч; д) гранулы после выдержки при 98 °С в течение 16 ч; е) гранулы после выдержки при 98 °С в течение 48 ч
(микроскопе Hitachi Regulus SU8220)

3.2.5 Разработка и исследование процесса кристаллизации цеолита NaZSM-5_{mmm}

3.2.5.1 Разработка способа кристаллизации цеолита NaZSM-5_{mmm}

В данном подразделе приведены результаты исследований, целью которых была разработка способа приготовления цеолита NaZSM-5_{mmm}. Результаты опубликованы в [231-232] и защищены патентами [234, 235].

При синтезе цеолитов NaA_{mmm}, NaX_{mmm}, NaY_{mmm} и NaMOR_{mmm}, которые описаны в подразделах 3.2.1-3.2.4, в качестве временного связующего применяли метакаолин с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0$. Из-за большого содержания Al его без dealюминирования нельзя использовать. Поэтому при разработке способа приготовления цеолита NaZSM-5_{mmm} в качестве временного связующего использовали синтетический аморфный алюмосиликат с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=12,0$. Составы, условия приготовления и кристаллизации гранул приведены в главе 2.

Установлено, что мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ во всех синтезированных образцах близко к 30.

На рисунке 3.48 приведены рентгенограммы образцов. Видно, что в исходных образцах (ZSM-5(10), ZSM-5(30) и ZSM-5(60)) содержатся две основные фазы, фаза цеолита ZSM-5 и аморфная фаза (алюмосиликат). После кристаллизации у всех образцов (NaZSM-5_{mmm(10)}, NaZSM-5_{mmm(30)} и NaZSM-5_{mmm(60)}) наблюдаются рефлексы, характерные только для цеолита ZSM-5. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте полученных материалов. Образцы микропористый NaZSM-5, NaZSM-5_{mmm(10)}, NaZSM-5_{mmm(30)} и NaZSM-5_{mmm(60)} характеризуются степенью кристалличности, близкой к 100, 95, 97 и 98%, соответственно.

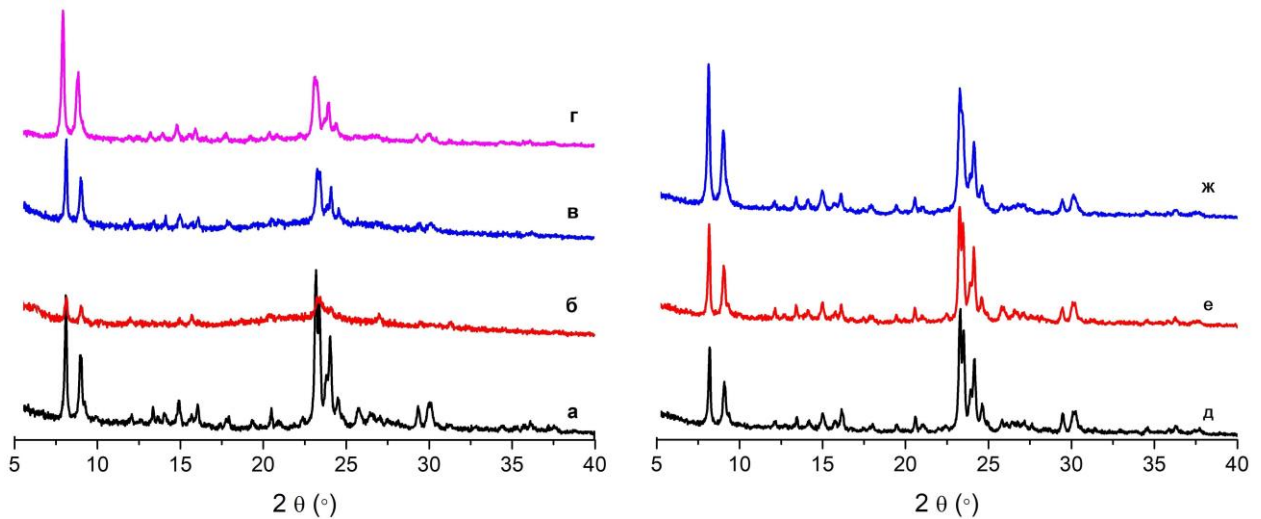


Рисунок 3.48 - Рентгенограммы образцов цеолита ZSM-5: (а) микропористый цеолит NaZSM-5; (б) ZSM-5(10); (в) ZSM-5(30); (г) ZSM-5(60); (д) NaZSM-5_{mmm}(10); (е) NaZSM-5_{mmm}(30) и (ж) NaZSM-5_{mmm}(60) (дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

На рисунке 3.49 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для микропористого NaZSM-5 и NaZSM-5_{mmm}(60). Так, для образца NaZSM-5 наблюдается изотерма I типа, характерная для микропористых материалов. Для образца NaZSM-5_{mmm}(60) получена изотерма IV типа с петлей гистерезиса типа H1 по классификации ИЮПАК с резким подъемом при давлении $P/P_0 \sim 1$, которая характерна для мезо-макропористых материалов. Для исходных гранул и образцов NaZSM-5_{mmm}(10), NaZSM-5_{mmm}(30) наблюдаются аналогичные изотермы. Следует отметить, что для образцов после кристаллизации также характерен резкий подъем при низких давлениях, что говорит о наличии микропор. Размер мезопор, определенный методом ВЛН, для образцов NaZSM-5_{mmm}(10) и NaZSM-5_{mmm}(30) лежит в области от 2 до 100 нм, а для образца NaZSM-5_{mmm}(60) в интервале от 2 до 10 нм (Рисунок 3.49).

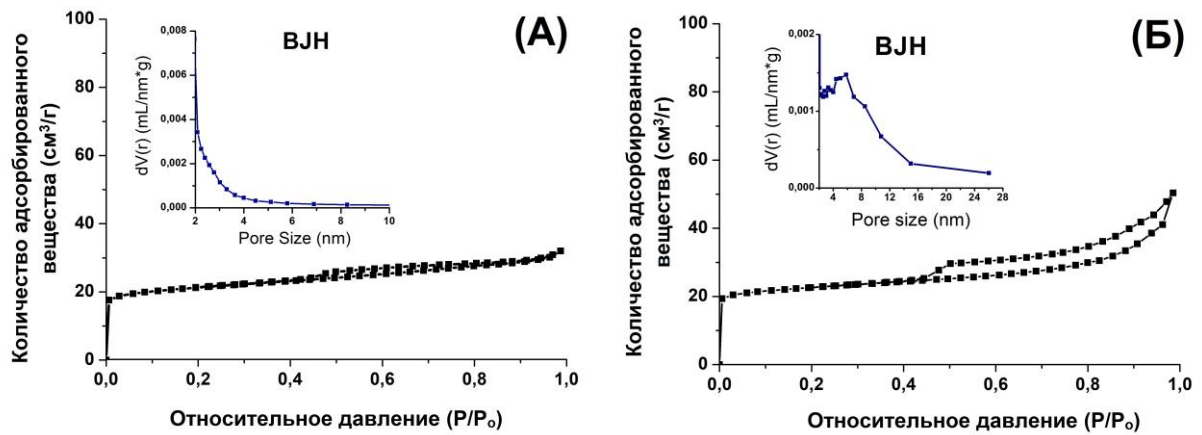


Рисунок 3.49 - Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образцов: (А) NaZSM-5 и (Б) NaZSM-5_{mmm(60)}

В таблице 3.48 приведены характеристики пористой структуры по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 3.48 – Характеристики пористой структуры цеолита ZSM-5

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{а}}$ м ² /г	$V_{\text{micro}}^{\text{б}}$ см ³ /г	$V_{\text{meso}}^{\text{в}}$ см ³ /г	$V_{\text{macro}}^{\text{г}}$ см ³ /г	$V_{\Sigma}^{\text{д}}$ см ³ /г
ZSM-5(10)	183	0,03	0,40	0,29	0,72
ZSM-5(30)	215	0,04	0,31	0,42	0,77
ZSM-5(60)	263	0,08	0,25	0,49	0,82
NaZSM-5	285	0,11	0,02	-	0,13
NaZSM-5 _{mmm(10)}	239	0,11	0,15	0,28	0,54
NaZSM-5 _{mmm(30)}	284	0,11	0,16	0,29	0,56
NaZSM-5 _{mmm(60)}	295	0,13	0,19	0,30	0,62

Примечание: а – площадь удельной поверхности; б – удельный объем микропор; в – удельный объем мезопор; г – удельный объем макропор; д - общий удельный объем пор

Показано, что образец NaZSM-5 характеризуется объемом микропор 0,11 см³/г и удельной поверхностью по БЭТ 285 м²/г. Полученные результаты согласуются с литературными данными для данного цеолита [236]. У образца NaZSM-5_{mmm(10)} удельная поверхность составляет 239 м²/г, а объемы микро-, мезо- и макропор – 0,11, 0,15 и 0,28 см³/г, соответственно. Удельная поверхность образца NaZSM-5_{mmm(30)} составляет 284 м²/г, а объемы микро-, мезо- и макропор –

0,11, 0,16 и 0,29 см³/г, соответственно. Пористая структура образца NaZSM-5_{mmm(60)} характеризуется удельной поверхностью 295 м²/г и объемами микро-, мезо- и макропор – 0,13, 0,19 и 0,30 см³/г.

Таким образом, для образцов NaZSM-5_{mmm(10)}, NaZSM-5_{mmm(30)} и NaZSM-5_{mmm(60)} характерна иерархическая пористая структура, которая содержит не только микропоры, но и мезо- и макропоры. Образец NaZSM-5_{mmm(60)} из всех образцов после кристаллизации обладает наибольшим удельным объемом мезопор.

На рисунке 3.50 представлены изображения образцов ZSM-5(60) и NaZSM-5_{mmm(60)}, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Можно отметить, что образец ZSM-5(60) состоит из аморфных частиц алюмосиликата, а также из исходных кристаллов цеолита ZSM-5 размером от 1 до 3 мкм. Образец NaZSM-5_{mmm(60)} с иерархической пористой структурой, полученный кристаллизацией ZSM-5(60), состоит из исходных кристаллов цеолита ZSM-5, между слоями которых наблюдаются высокодисперсные кристаллы, размером от 50 до 300 нм.

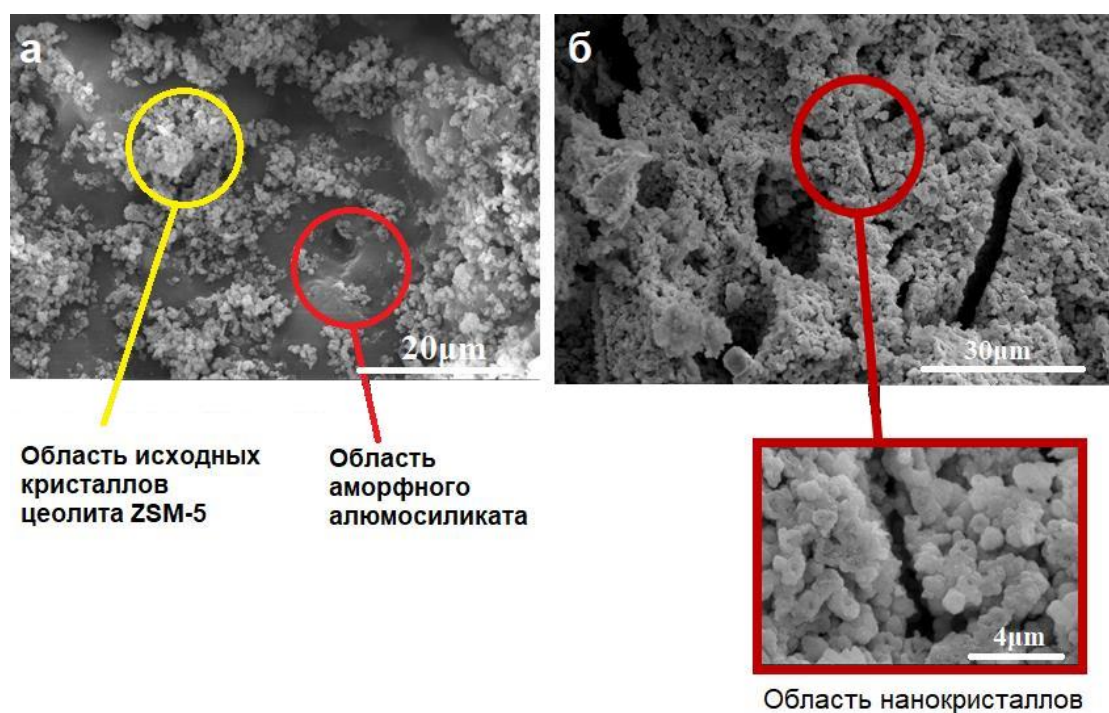


Рисунок 3.50 – Снимки СЭМ образцов: (а) ZSM-5(60) и (б) NaZSM-5_{mmm(60)} (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Пористая структура гранул до кристаллизации состоит из микропор отдельных кристаллов цеолита, микро-мезопор аморфного алюмосиликата и мезо-макропор, представляющих собой пустоты между отдельными кристаллами и частицами аморфного материала, объем которых при кристаллизации уменьшается. В то же время формируется дополнительное количество микропор вновь образованных кристаллов, а также более крупные по размеру вторичные поры в результате образования сростков отдельных кристаллов. Размеры вторичных пор зависят, в основном, от дисперсности кристаллов, из которых формируются сростки. В сростках кристаллов размером 1-10 мкм образуются макропоры, а в сростках нанодисперсных кристаллов - мезопоры. В результате в гранулах, состоящих из кристаллов различной дисперсности, формируется иерархическая пористая структура.

3.2.5.2 Исследование кинетики массообмена между жидкой и твердой фазами реакционных смесей при кристаллизации цеолита NaZSM-5_{mmm}

В разделе 3.2.5.1 разработан способ синтеза цеолита NaZSM-5_{mmm}, который основан на кристаллизации при 155-160 °С в водных растворах силиката натрия предварительно сформованных гранул, состоящих из порошкообразного цеолита ZSM-5 и синтетического аморфного силиката (мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ = 12). Следует отметить, что при его синтезе использован не метакаолин, как при синтезе цеолитов A_{mmm}, X_{mmm}, Y_{mmm} и MOR_{mmm}, а синтетический алюмосиликат, характеристики которого приведены ниже (Таблица 3.49).

Таблица 3.49 - Характеристики аморфного алюмосиликата

Образец	Данные РФА		S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
	Фазовый состав	СК по данным РФА, %			
Аморфный алюмосиликат	Аморфн.	0	160	0,01	0,53

Условное обозначение: S_{ВЕТ} – удельная поверхность по методу ВЕТ; V_{микро} – удельный объем микропор; V_{мезо} – удельный объем мезопор

Его характеристики существенно отличаются от характеристик метакаолина, поэтому и закономерности массообмена между жидкой и твердой фазами будут отличаться. Данные по исследованию механизма кристаллизации цеолита ZSM-5_{mmm} с использованием синтетических аморфных алюмосиликатов отсутствуют.

Для более глубокого понимания процесса кристаллизации аморфного алюмосиликата в цеолит ZSM-5 было изучено влияние продолжительности (2-48 ч) термохимической обработки гранул при 30, 60, 90 и 160 °С в растворе силиката натрия (концентрация 35,6 г/л по Na₂O и 118,1 г/л по SiO₂) на составы жидкой и твердой фаз, а также на структурные и адсорбционные характеристики полученных материалов.

Из результатов изучения химического состава жидкой и твердой фаз, фазового состава и степени кристалличности порошкообразного цеолита ZSM-5 следует, что в результате термохимических обработок в указанных выше условиях его характеристики (химический и фазовый состав, степень кристалличности) не изменяются.

На рисунках 3.51-3.53 приведены зависимости концентраций натрия, алюминия и кремния в жидкой фазе реакционной смеси (РС) от температуры (30-160 °С) и продолжительности термохимической обработки (2-48 ч) в растворе силиката натрия гранул, содержащих 60% мас. порошкообразного цеолита ZSM-5 и 40% мас. аморфного алюмосиликата.

На рисунке 3.51 видно, что при 30 °С в течение первых 16 ч обработки образцов гранул концентрация натрия в жидкой фазе постепенно уменьшается с 35,61 до 30,93 г/л, после чего она остается неизменной. Одновременно в жидкой фазе появляются соединения алюминия, концентрация которых составляет 1,84 г/л через 8 ч (Рисунок 3.52). При этом увеличивается и концентрация кремния с 118,13 до 120,01 г/л (Рисунок 3.53). Полученные результаты свидетельствуют о том, что происходит частичное растворение аморфного алюмосиликата при его взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия.

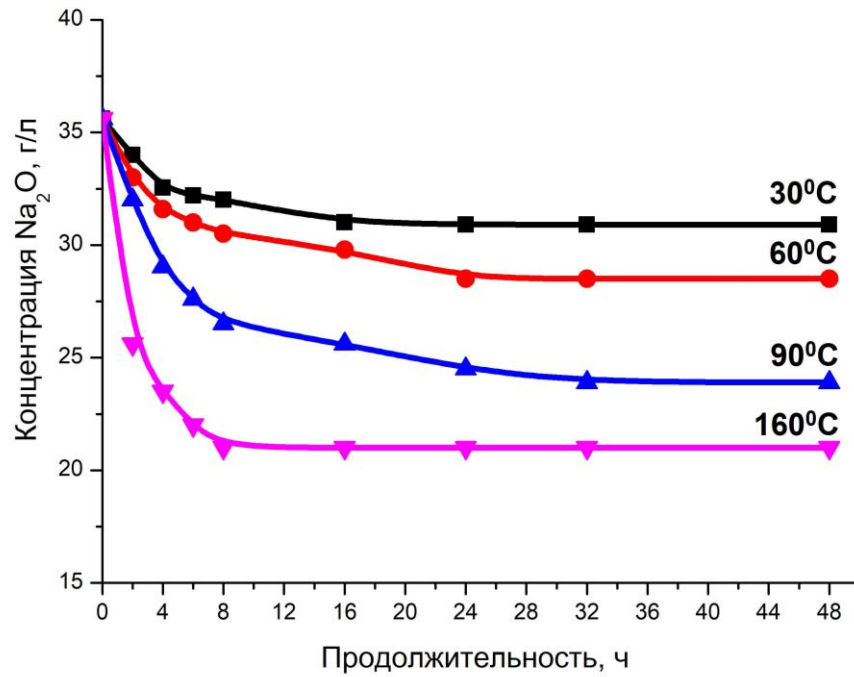


Рисунок 3.51 - Зависимость концентрации натрия (в пересчете на оксид) в жидкой фазе РС от продолжительности термохимической обработки гранул при различных температурах в водном растворе силиката натрия

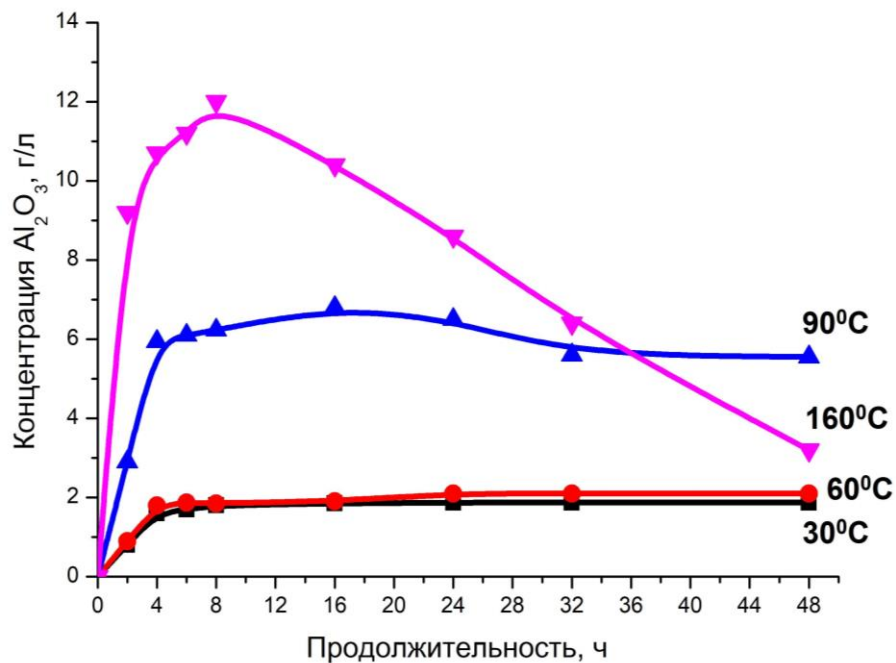


Рисунок 3.52 - Зависимость концентрации алюминия (в пересчете на оксид) в жидкой фазе РС от продолжительности термохимической обработки гранул при различных температурах в водном растворе силиката натрия

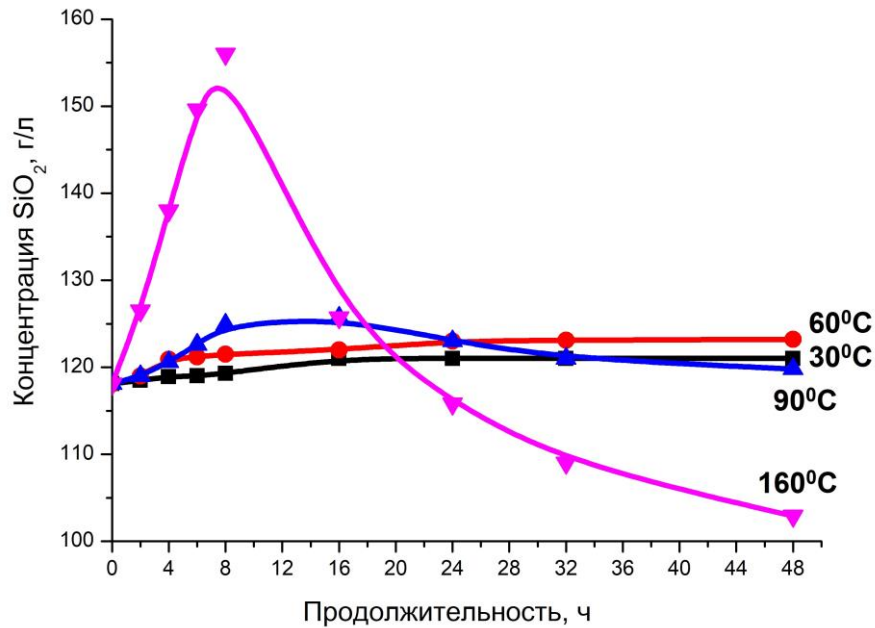


Рисунок 3.53 - Зависимость концентрации кремния (в пересчете на оксид) в жидкой фазе РС от продолжительности термохимической обработки гранул при различных температурах в водном растворе силиката натрия

При повышении температуры до 60 °С глубина и продолжительность этого взаимодействия в небольшой степени возрастают. Постепенное снижение концентрации натрия (Рисунок 3.51) указывает на то, что наряду с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия, начинает формироваться силикаалюмогидрогель натрия. Однако визуально он не наблюдается из-за малого количества и нахождения в пористой структуре гранул. Следовательно, уже при 30-60 °С массообмен между твердой и жидкой фазами РС осуществляется с заметными скоростями.

При повышении температуры обработки с 60 до 90 °С наблюдается дальнейшее увеличение скоростей растворения аморфного алюмосиликата. Концентрации алюминия (Рисунок 3.52) и кремния (Рисунок 3.53) в жидкой фазе реакционной смеси при 90 °С через 16 ч достигают максимума. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки концентрации водорастворимых комплексов кремния и алюминия постепенно уменьшаются в результате увеличения скоростей их превращения в силикаалюмогидрогель присутствие которого начинает обнаруживаться визуально. При этом гранулы сохраняют свою форму.

Таким образом, при выдержке в растворе силиката натрия в интервале температур 30-90 °С гранул, содержащих 60 % мас. порошкообразного цеолита ZSM-5 и 40 % мас. аморфного алюмосиликата, в результате взаимодействия последнего с полигидрооксикомплексами натрия образуются водорастворимые комплексы кремния и алюминия, которые постепенно превращаются в силикаалюмогидрогель натрия.

При повышении температуры термохимической обработки до 160 °С процессы образования водорастворимых комплексов кремния и алюминия, а также силикаалюмогидрогеля натрия начинаются почти одновременно. Концентрации кремния и алюминия в жидкой фазе уже через 8 ч выдержки в растворе силиката натрия достигают максимальных величин. В дальнейшем они только уменьшаются за счет формирования силикаалюмогидрогеля натрия и его последующей кристаллизации в гранулы цеолита ZSM-5_{mm}.

На рисунке 3.54 приведены результаты исследования методом РФА кристаллической структуры исходных гранул и образцов после выдержки в растворе силиката натрия при 90 и 160 °С.

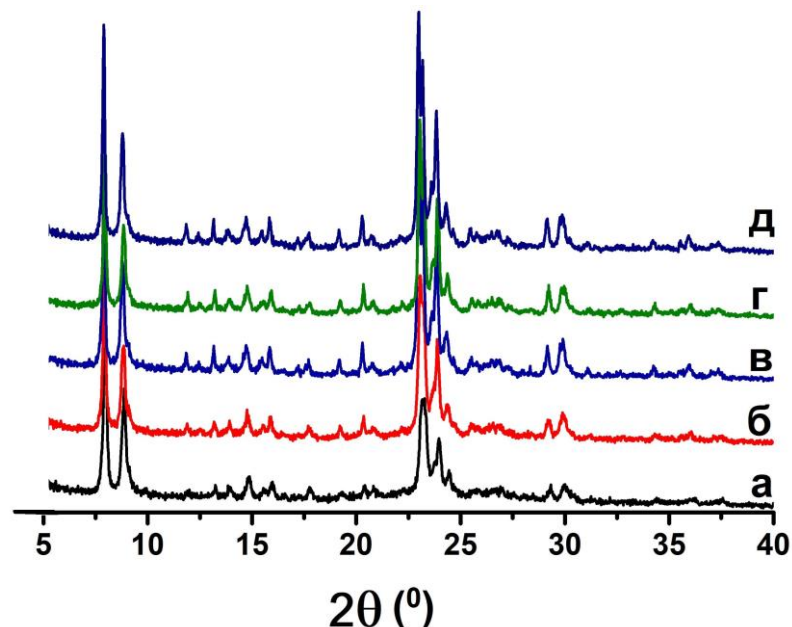


Рисунок 3.54 - Рентгенограммы исходных гранул (а) и образцов после выдержки в растворе силиката натрия при 90 °С 48 ч (б), при 160 °С в течение 8 ч (в), 24 ч (г) и 48 ч (д)

(диффрактометр Shimadzu XRD 7000)

Следует отметить, что у всех образцов наблюдаются рефлексы, характерные только для цеолита ZSM-5. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте полученных материалов. Степень кристалличности начинает незначительно увеличиваться после 8 ч выдержки при 160 °С и составляет 65 %, после 24 и 48 ч достигает значений 71 и 98 %, соответственно. Следовательно, только при 160 °С наблюдается кристаллизация с заметными скоростями.

В таблице 3.50 приведены результаты изучения методами адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии характеристик пористой структуры исходного образца и образцов, полученных его кристаллизацией при 160 °С и различной продолжительности. Пористая структура исходного образца формируется из микропористой структуры кристаллов цеолита, мезопористой структуры частиц алюмосиликата и вторичной пористой структуры между ними и характеризуется объемами микро-, мезо- и макропор – 0,08; 0,25 и 0,39 см³/г, соответственно.

Таблица 3.50 - Характеристики пористой структуры и средний размер кристаллов в гранулированных образцах

Образец	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	V _{Σп} , см ³ /г	Средний размер кристаллов по данным СЭМ, мкм
Исходные гранулы следующего состава: 60%ZSM- 5+40%аморфн. алюмосиликат	0,08	0,25	0,39	0,72	1,1
Гранулы после выдержки при 160 °С в течение 8 ч	0,11	0,18	0,32	0,61	1,1
Гранулы после выдержки при 160 °С в течение 24 ч	0,12	0,12	0,32	0,56	0,2
Гранулы после выдержки при 160 °С в течение 32 ч	0,12	0,15	0,31	0,58	0,2
Гранулы после выдержки при 160 °С в течение 48 ч	0,13	0,19	0,30	0,62	0,2

Условные обозначения: V_{микро} - объем микропор; V_{мезо} - объем мезопор; V_{макро} - объем макропор; V_{Σп} - общий объем пор

После выдержки гранул при 160°С в течение 8 ч наблюдается увеличение

объема микропор до $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ и уменьшение объема мезопор до $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ в результате одновременного протекания двух процессов: растворения аморфной составляющей гранул и их кристаллизации. При увеличении продолжительности кристаллизации до 24 ч в образцах наблюдается увеличение объема микропор до $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные результаты объясняются повышением степени кристалличности образца. Объем мезопор при увеличении продолжительности кристаллизации до 24 ч снижается до $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$, что, предположительно, связано с растворением аморфного алюмосиликата. При дальнейшем росте продолжительности кристаллизации до 48 ч объем мезопор снова увеличивается до $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ за счет их формирования в результате неполного срастания наноразмерных кристаллов.

Макропоры в исходных гранулах формируются между кристаллами цеолита и частицами связующего материала, при дальнейшей термохимической обработке они исчезают и появляются мезо- и макропоры при неполном срастании кристаллов между собой. Размеры этих пор зависят от дисперсности кристаллов, чем больше наноразмерных кристаллов, тем больше мезопор и меньше макропор.

На рисунке 3.55 представлены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, исходных гранул и образцов после термохимической обработки различной продолжительности в растворе силиката натрия при $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Можно отметить, что исходные гранулы состоят из кристаллов цеолита ZSM-5, близких по размерам, и аморфного алюмосиликата; средний размер кристаллов составляет $1,1 \text{ мкм}$. После обработки гранул при $160 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч происходит частичное растворение аморфного алюмосиликата и начинается кристаллизация. При увеличении продолжительности кристаллизации до 24 ч в образце формируются нанокристаллы, что приводит к уменьшению среднего размера кристаллов в образце. Гранулы после выдержки в течение 48 ч представляют собой единые сростки агрегатоподобных эллипсоидных кристаллов цеолита ZSM-5 различной дисперсности, в связи с этим, объемная прочность на раздавливание гранул после кристаллизации возрастает в 1,5-1,7 раз и составляет $1,68 \text{ МПа}$.

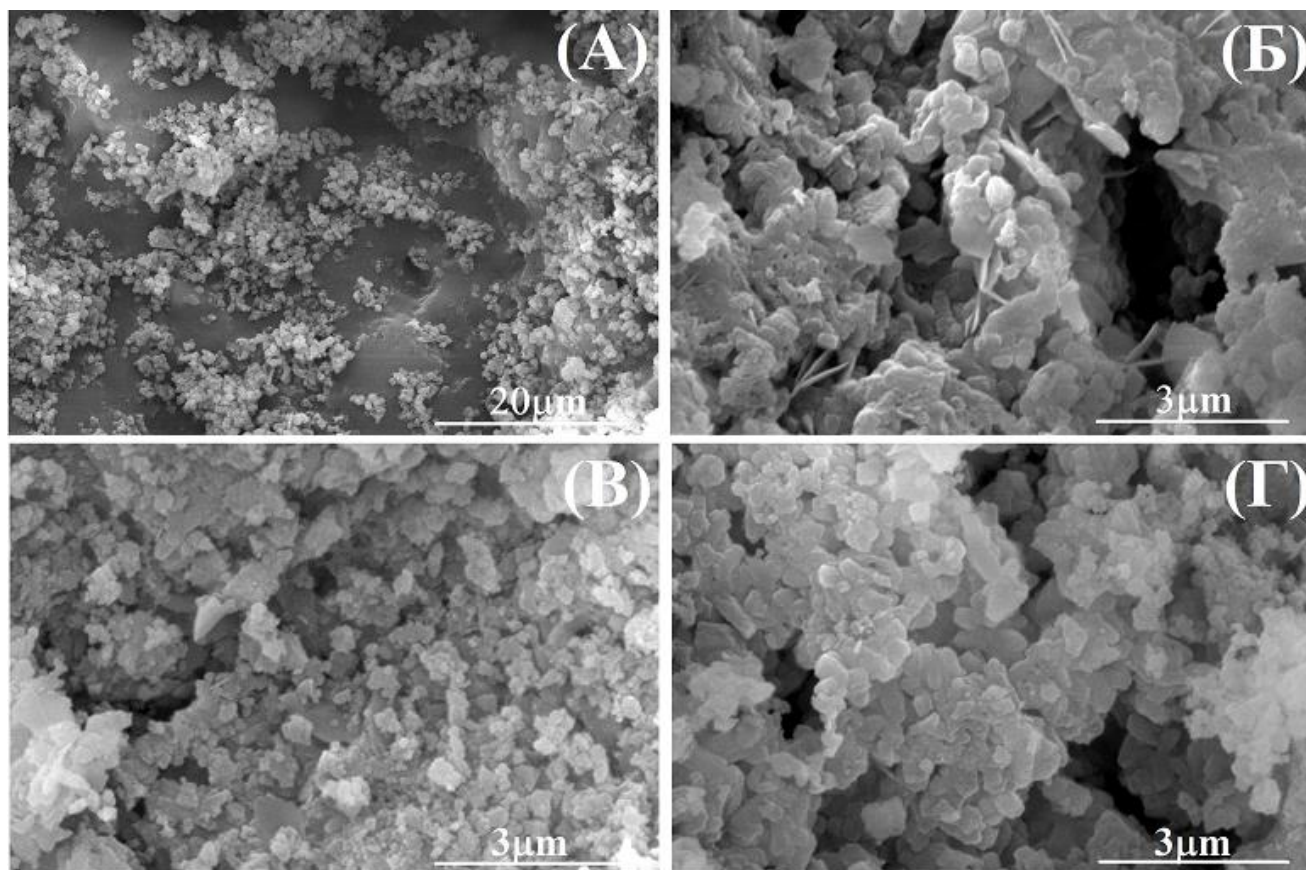


Рисунок 3.55 - Снимки СЭМ исходных гранул (А) и образцов после термохимической обработки в растворе силиката натрия при 160 °С в течение 8 ч (Б), 24 ч (В) и 48 ч (Г) (микроскоп Hitachi Regulus SU8220)

Заключение по главе 3

В данной главе проведено сравнительное исследование физико-химических свойств каолинов различных месторождений. Установлено, что физико-химические свойства изученных каолинов и полученных из них метакаолинов близки, за исключением фракционного состава.

Показано, что с использованием каолинов или синтетического алюмосиликата можно синтезировать порошкообразные цеолиты А, X, Y, MOR и ZSM-5 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты.

Разработан систематический подход для получения гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ с иерархической пористой

структурой, который включает следующую последовательность стадий: смешение в необходимых для синтеза цеолита конкретного структурного типа соотношениях предварительно синтезированного порошкообразного цеолита, природного или синтетического алюмосиликата и порообразующей добавки (водный раствор поливинилового спирта) в количестве 3% от массы гранул, механическую грануляцию (экструдирование) смеси, сушку и термообработку гранул при 550-650 °С в течение 4-6 ч в атмосфере воздуха и их последующую кристаллизацию в единые сростки кристаллов.

Обнаружено, что только при кристаллизации гранул, в которых содержание кристаллической составляющей не меньше содержания аморфной части, возникают очень высокие степени пересыщения по зародышам и формируются сростки наноразмерных кристаллов цеолита, пустоты между которыми представляют собой мезопоры.

Установлено, что кристаллизация гранулированных цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{mmm}$ осуществляется через стадии: а) постепенного растворения аморфного алюмосиликата при его взаимодействии с полигидрооксокомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; б) дальнейшего их превращения в силикаалюмогидрогель натрия и в) кристаллизацию последнего по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

ГЛАВА 4

**РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ АДсорбЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ A_{mmmm} И X_{mmmm} ДЛЯ ОСУШКИ И ОЧИСТКИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Гранулированные цеолиты А и Х в различных катионообменных формах применяют для крупнотоннажных процессов адсорбционной осушки и очистки от сернистых соединений, а также углекислого газа, различных по составу газовых и жидких сред, в первую очередь, природного и попутного газов. Кроме того, указанные цеолиты используют для адсорбционного разделения смесей углеводородов (процессы «Парекс»). Адсорбционная емкость, а также стабильность при эксплуатации в циклах адсорбция-десорбция цеолитсодержащих адсорбентов определяются типом (цеолит А или Х), фазовой чистотой и степенью кристалличности содержащегося в них цеолита, природой и содержанием обменных катионов в полостях цеолита, а также параметрами их вторичной пористой структуры.

Наиболее подробно этот вопрос для высокодисперсных цеолитов типов А и Х рассмотрен в работах [4, 171, 237-239]. Однако в упомянутых работах, в основном, рассматривается влияние химической природы и содержания катиона на величину теплоты адсорбции тех или иных молекул при разных степенях заполнения пористого пространства упомянутых выше цеолитов. В то же время влияние этих факторов на адсорбционные емкости цеолитов А и Х в различных ионообменных формах в литературе отражено в гораздо меньшей степени и требует дальнейшего изучения. Для цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} сведения о получении его катионообменных форм и свойствах последних отсутствуют. Поэтому данная глава посвящена синтезу и изучению свойств цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} с различной $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$. Выбор этих катионов обусловлен следующим: Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} -формы цеолитов А и Х, гранулированных со связующими веществами, используют на практике, а адсорбционные свойства H^+ и La^{3+} -форм не описаны даже для высокодисперсных

цеолитов А и Х. Приведенные ниже результаты описаны в [204, 205, 240-242]

4.1 Изучение влияния ионообменных обработок на химический и фазовый состав, а также характеристики пористой структуры цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}

4.1.1 Изучение влияния количества ионообменных обработок на степени обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите A_{mmm}

В подразделе 3.2.1 изложены результаты разработки цеолита A_{mmm} в Na-форме. В то же время в адсорбционных процессах используют и другие обменные формы, содержащие катионы K^+ , Li^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} [2, 132, 133]. Обмен идет в соответствии с обычными правилами электронейтральности. Например, два иона Na^+ замещаются на один ион Ca^{2+} . Замещение натрия другими ионами не приводит к изменению кристаллографического типа цеолита, но из-за различий в размерах и числе катионов происходит изменение молекулярно-ситовых свойств цеолитов. Условия катионного обмена приведены в главе 2.

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены результаты изучения влияния количества ионных обменов катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} на содержание последних в цеолите NaA_{mmm} . Из представленных результатов видно, что в цеолите NaA_{mmm} для достижения максимальной степени обмена необходимы три обменные обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния.

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены значения $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ в цеолите NaA_{mmm} в зависимости от количества обменов. Там же для сравнения приведены данные по обмену в высокодисперсном цеолите NaA.

Из сравнения значений $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ в гранулированных и высокодисперсных образцах при одинаковом количестве обработок следует, что в гранулах обмен протекает медленнее, по-видимому, из-за диффузионных ограничений.

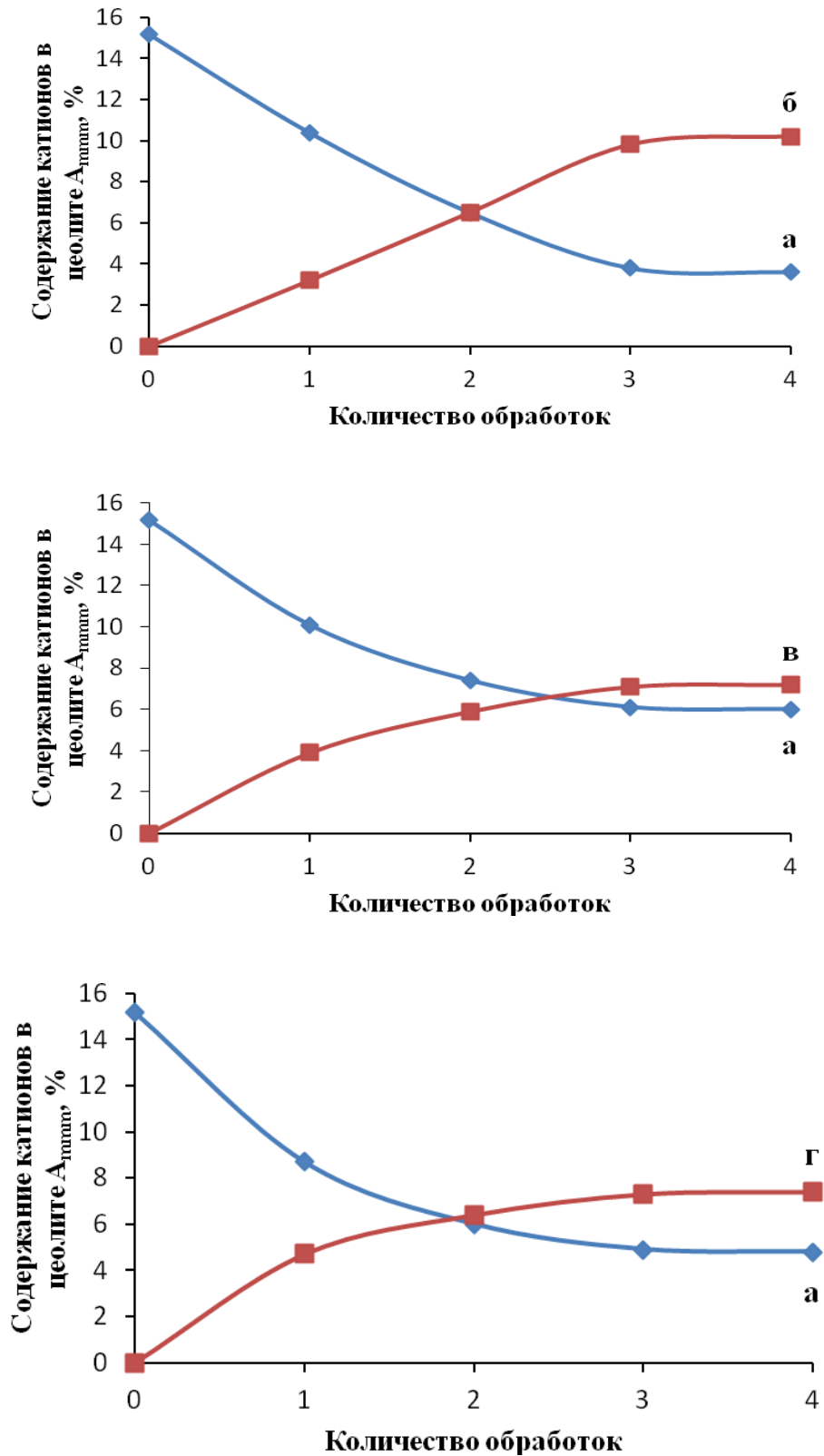


Рисунок 4.1 - Влияние количества ионных обменов на содержание катионов Na^+ (а), K^+ (б), H^+ (в) и Li^+ (г) в цеолите A_{mmm}

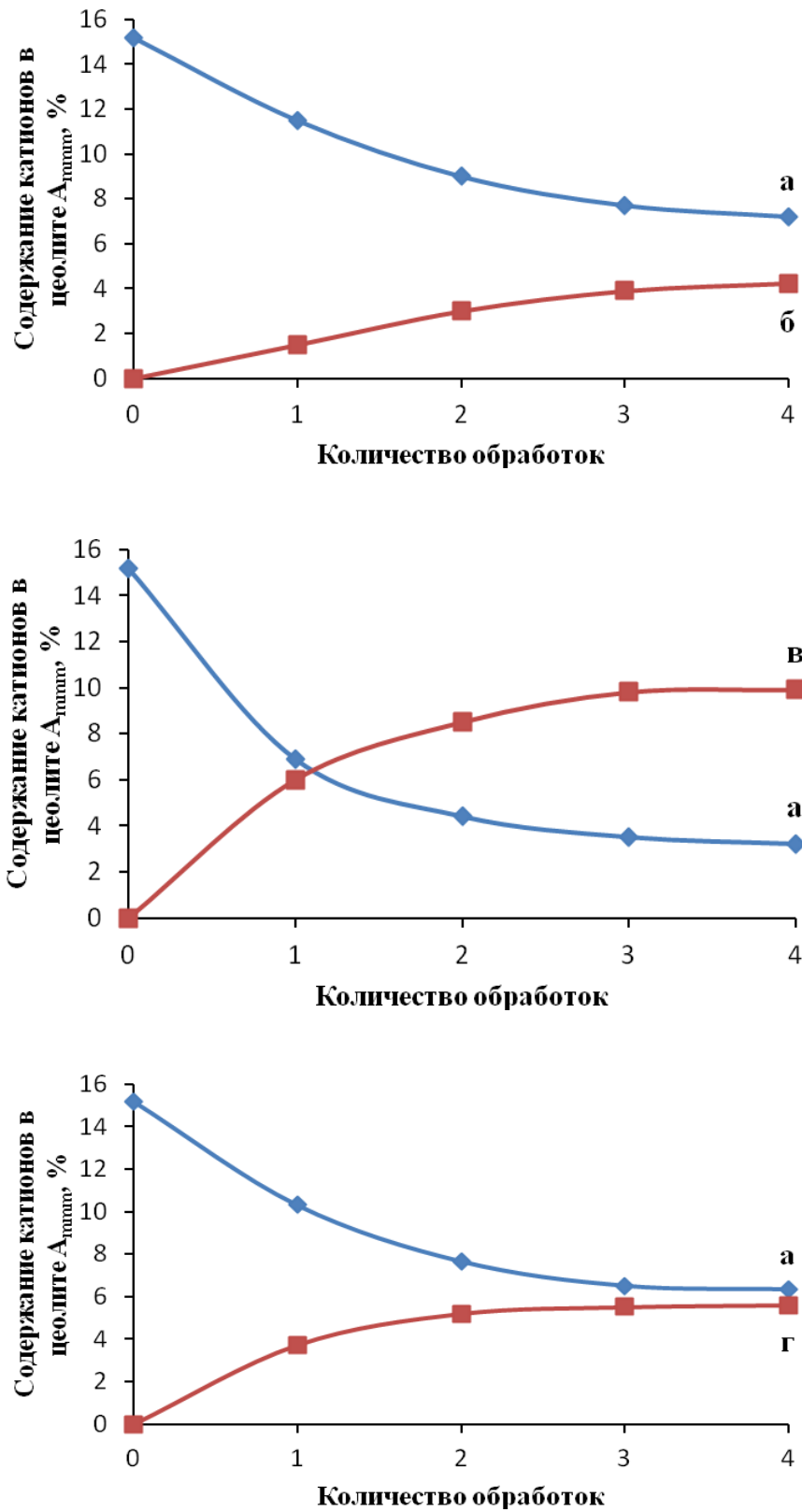


Рисунок 4.2 - Влияние количества ионных обменов на содержание катионов Na^+ (а), Mg^{2+} (б), Ca^{2+} (в) и La^{3+} (г) в цеолите A_{mmm}

Максимальные значения $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ не совпадают и обусловлены различием собственных размеров катионов и энергий их гидратации [23, 171, 238]. В цеолите NaA_{mmm} $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ равны 0,63; 0,53; 0,59; 0,72; 0,45 и 0,5 соответственно.

Таблица 4.1 - Влияние количества обработок на $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ в цеолитах NaA_{mmm} и порошкообразном NaA

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow K)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow H)}$	
	NaA _{mmm}	NaA порош.	NaA _{mmm}	NaA порош.	NaA _{mmm}	NaA порош.
1	0,35	0,40	0,32	0,35	0,39	0,40
2	0,50	0,55	0,43	0,48	0,50	0,50
3	0,63	0,65	0,53	0,58	0,59	0,62
4	0,63	0,65	0,53	0,59	0,59	0,62

Таблица 4.2 - Влияние количества обработок на $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ в цеолитах NaA_{mmm} и порошкообразном NaA

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$		$\alpha_{(Na \rightarrow La)}$	
	NaA _{mmm}	NaA порош.	NaA _{mmm}	NaA порош.	NaA _{mmm}	NaA порош.
1	0,50	0,55	0,27	0,30	0,34	0,37
2	0,65	0,75	0,37	0,42	0,41	0,44
3	0,72	0,76	0,45	0,55	0,50	0,55
4	0,72	0,76	0,45	0,55	0,51	0,55

Для высокодисперсного цеолита NaA они несколько выше (Таблицы 4.1 и 4.2). Основная причина меньших степеней обмена катионов Na⁺ на указанные выше катионы в цеолите NaA_{mmm} заключается в том, что его гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов.

4.1.2 Исследование влияния обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} на характеристики кристаллической решетки и пористой структуры цеолита A_{mmm}

На рисунках 4.3 и 4.4 приведены рентгенограммы цеолита A_{mmm} в различных катионообменных формах. Можно отметить, что интенсивности рефлексов, характерных для цеолита А, у всех образцов близки. Таким образом, после обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} степени кристалличности образцов, практически, не изменяются.

Иные результаты наблюдаются при приготовлении HNa -форм цеолитов А и A_{mmm} . Из данных рисунка 4.5 видно, что у образца $0,62\text{HNaA}$, приготовленного термообработкой NH_4NaA – формы, происходит значительная аморфизация его кристаллической решетки. Эти результаты подтверждают литературные сведения о низкой термической стабильности кристаллической решетки H -форм низкомодульных цеолитов [5]. Поэтому для дальнейших исследований использовали образцы HNaA_{mmm} и HNaA со $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ не более 0,5. Следует отметить, что степень аморфизации кристаллической решетки цеолита A_{mmm} при близком значении $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ несколько ниже, чем цеолита А (Рисунки 4.5 и 4.6).

Пористая структура цеолитов A_{mmm} , представляющих единые сростки кристаллов цеолита А, состоит из микропористой структуры самих кристаллов и вторичной пористой структуры, которая формируется между сростками кристаллов. Результаты исследования характеристик пористой структуры цеолита A_{mmm} в различных катионообменных формах представлены на рисунках 4.7 и 4.8 и в таблице 4.3.

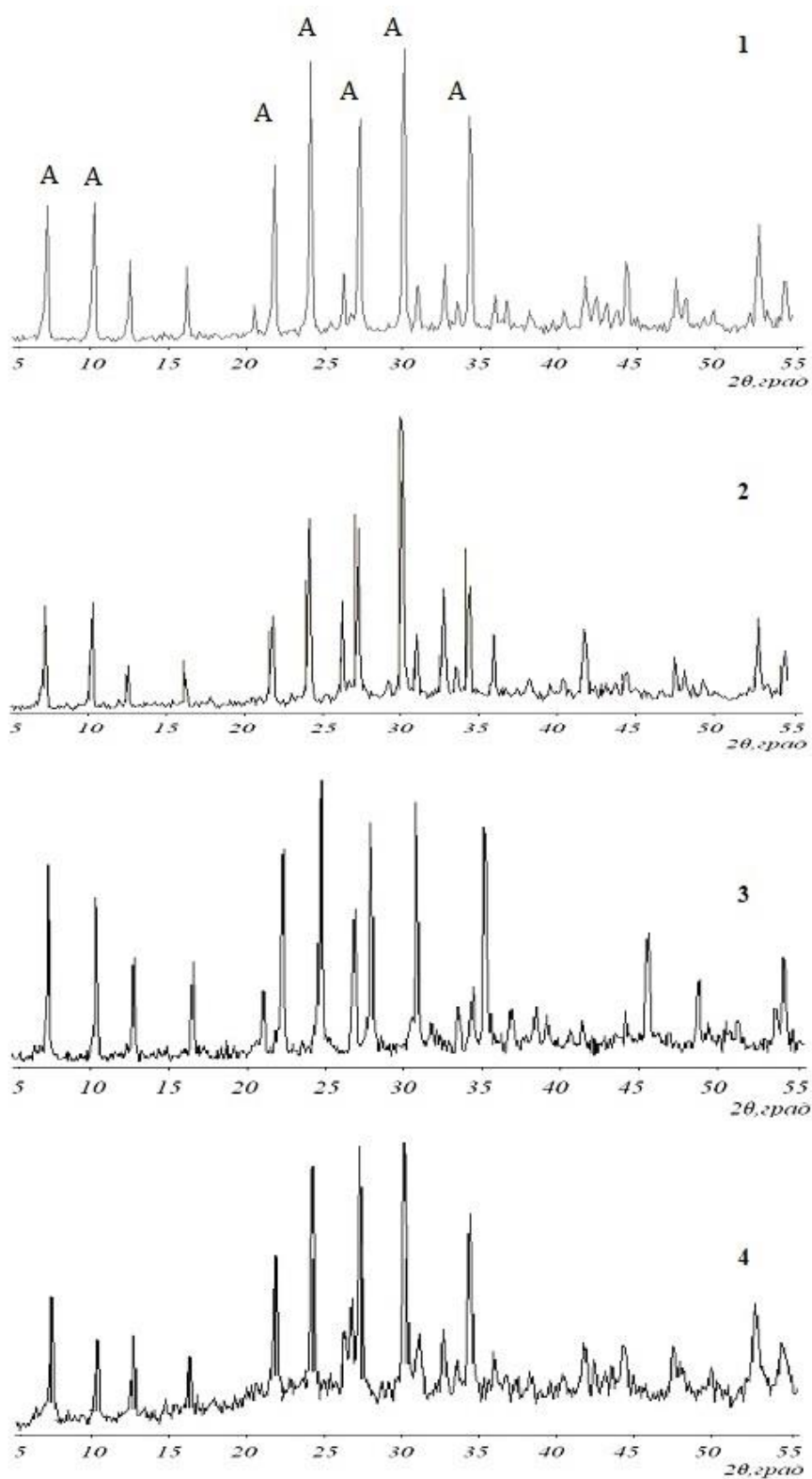


Рисунок 4.3 - Рентгенограммы катионообменных форм цеолита A_{mmm} с предельными значениями $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow NH_4)}$:
 1- NaA_{mmm} ; 2- $0,63KNaA_{mmm}$; 3- $0,53LiNaA_{mmmm}$; 4- $0,39NH_4NaA_{mmmm}$
 (дифрактометр Bruker D8 Advance)

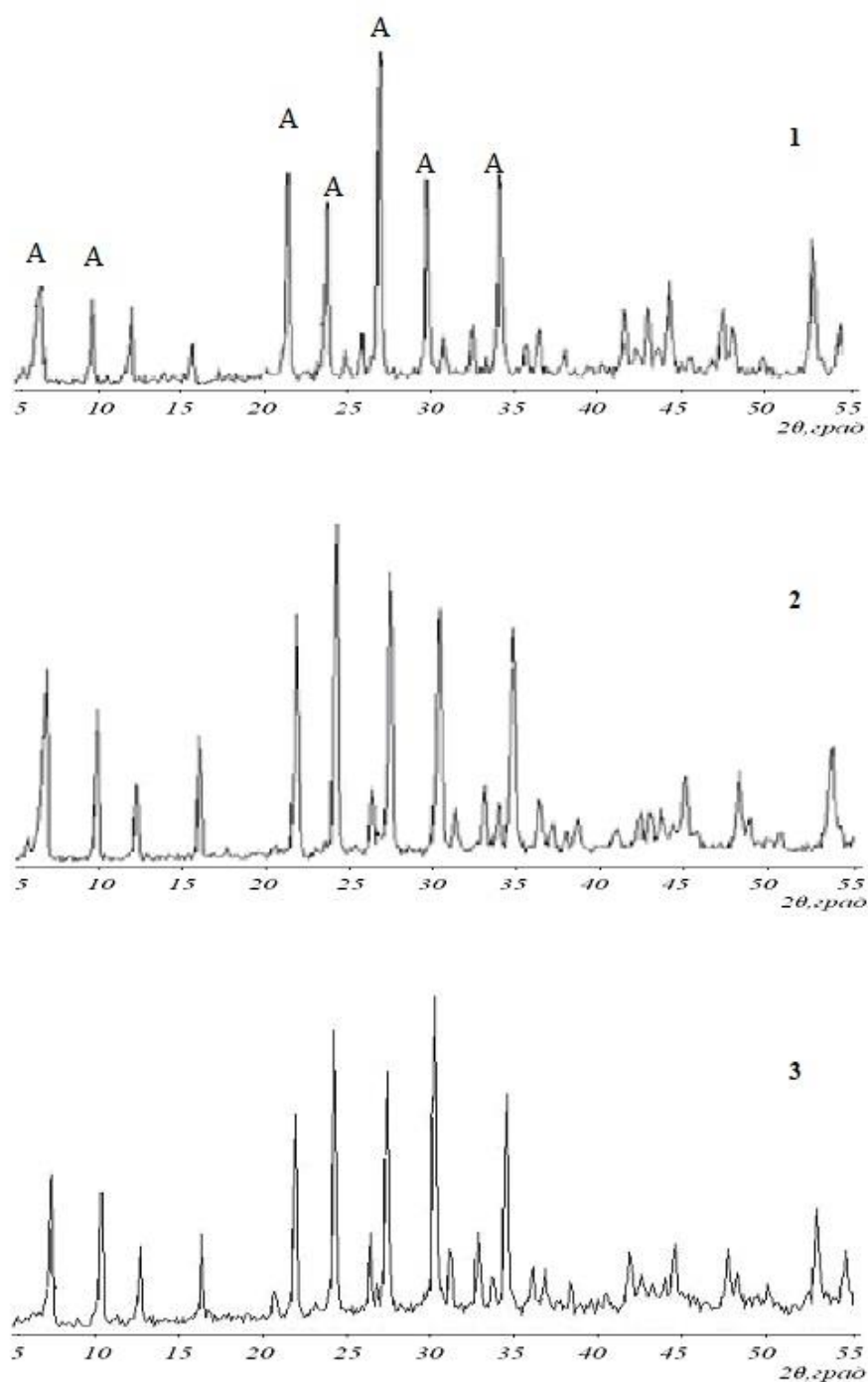


Рисунок 4.4 - Рентгенограммы катионообменных форм цеолита A_{mmm} с предельными значениями образцов $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$:

1- $0,72CaNaA_{mmm}$; 2- $0,45MgNaA_{mmm}$; 3- $0,50LaNaA_{mmm}$

(дифрактометр Bruker D8 Advance)

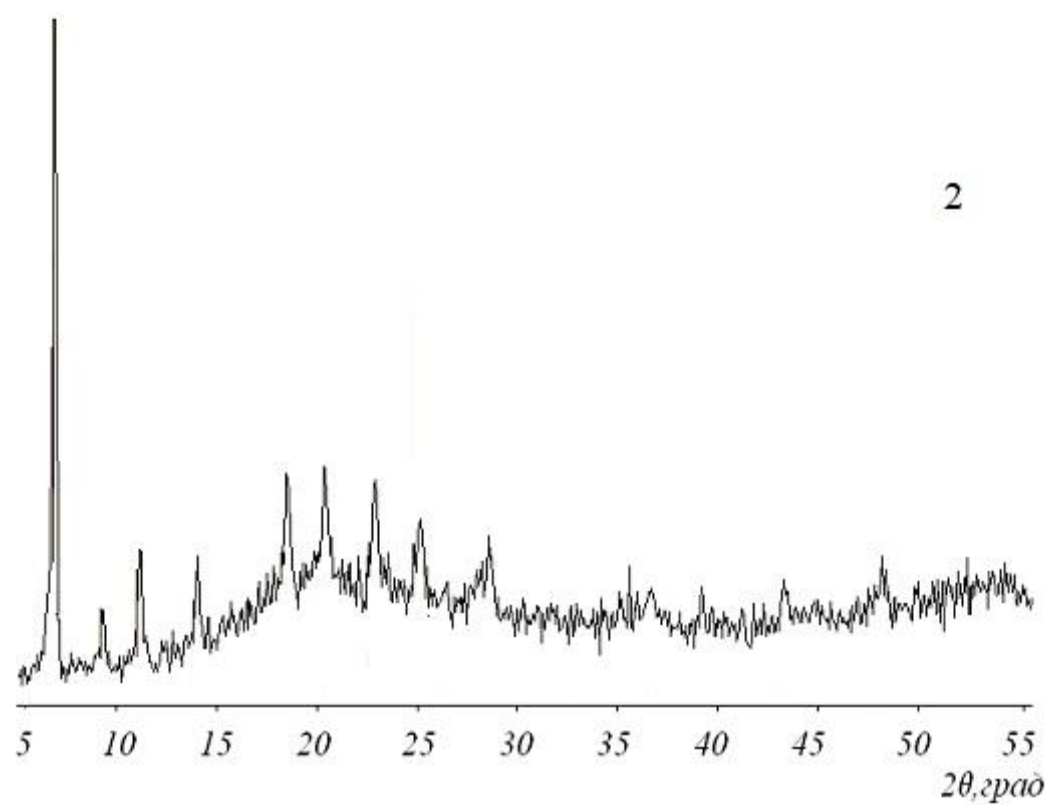
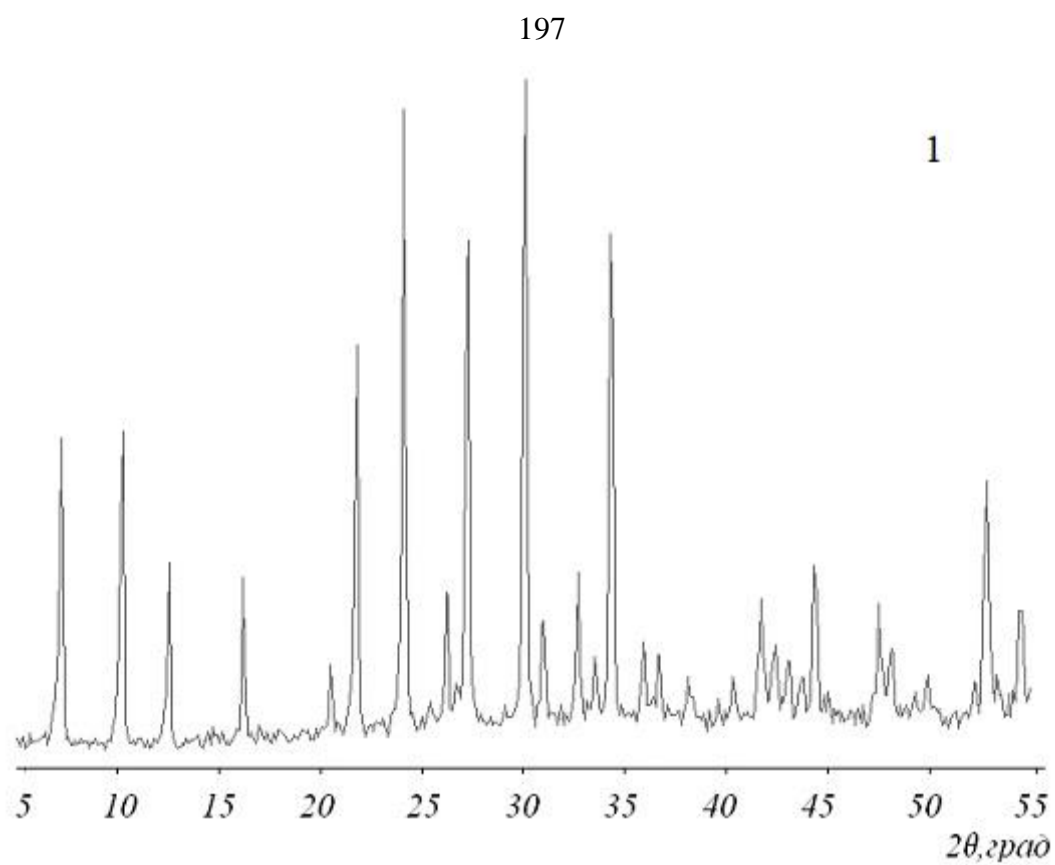


Рисунок 4.5 - Рентгенограммы цеолитов 0,62NH₄NaA(1) и 0,62HNaA(2)
(дифрактометр Bruker D8 Advance)

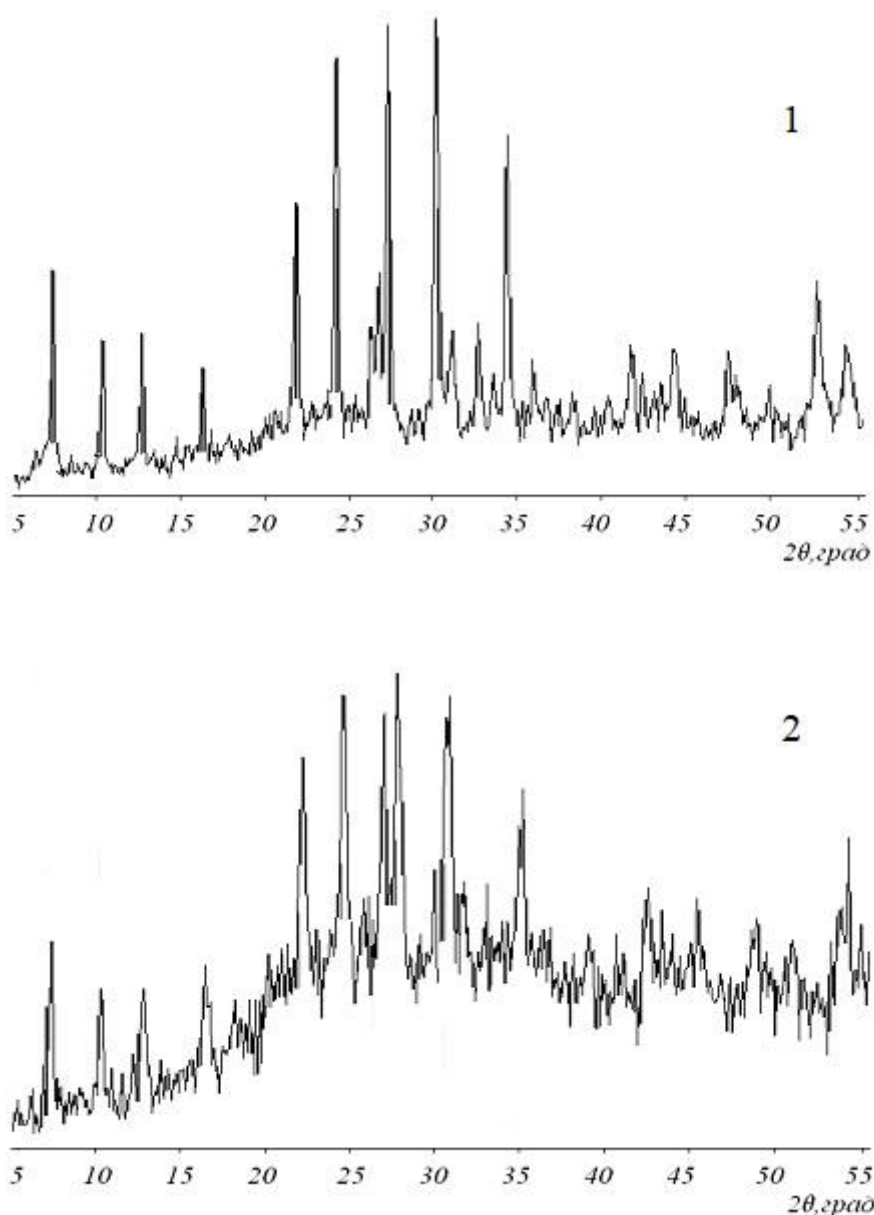


Рисунок 4.6 - Рентгенограммы цеолитов $0,59\text{NH}_4\text{NaA}_{\text{mmm}}$ (1) и $0,59\text{HNaA}_{\text{mmm}}$ (2) цеолитов NaA_{mmm} до и после обменных обработок (дифрактометр Bruker D8 Advance)

По данным ртутной порометрии, которые характеризуют вторичную пористую структуру гранул (размер пор от 4 до 10000 нм), объем пор ($V_{\text{пор}}$) и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) для полученных образцов равны 0,21-0,23 $\text{см}^3/\text{г}$ и 3,0-3,3 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Следовательно, после обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} параметры вторичной пористой структуры, практически, сохраняются.

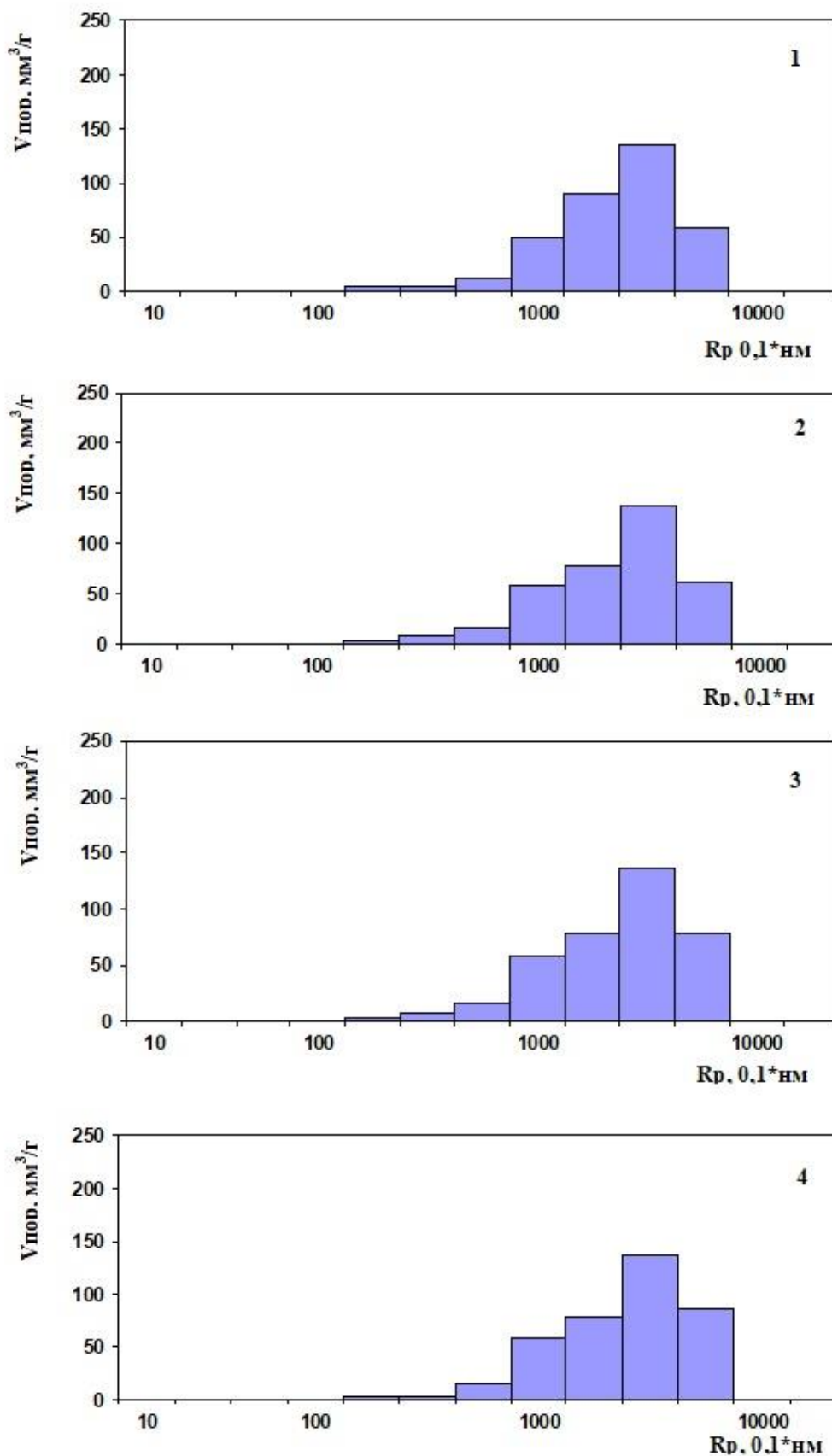


Рисунок 4.7 - Распределение объема пор по размеру для катионообменных форм цеолита A_{mmm} : 1- $\text{Na}A_{\text{mmm}}$; 2- $0,63\text{KNa}A_{\text{mmm}}$; 3- $0,53\text{LiNa}A_{\text{mmm}}$; 4- $0,39\text{HNa}A_{\text{mmm}}$

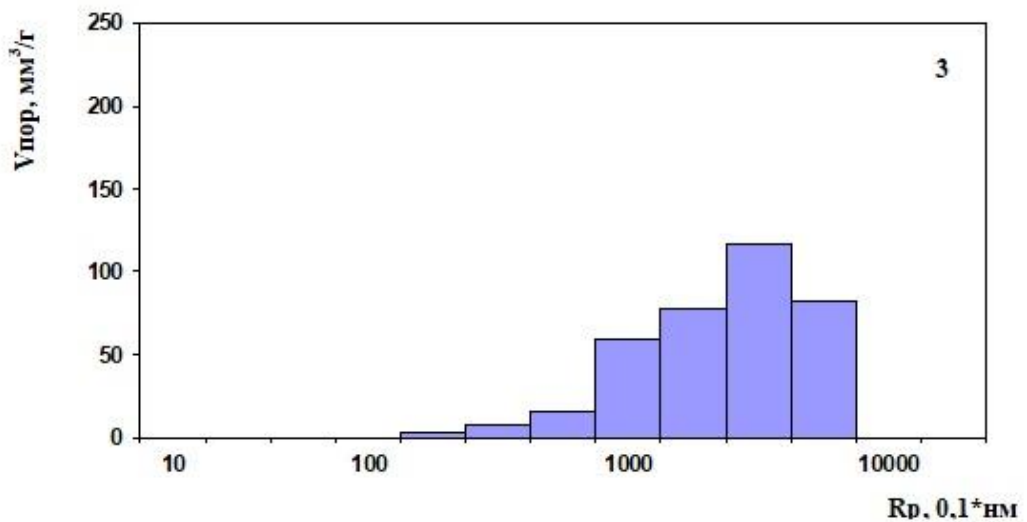
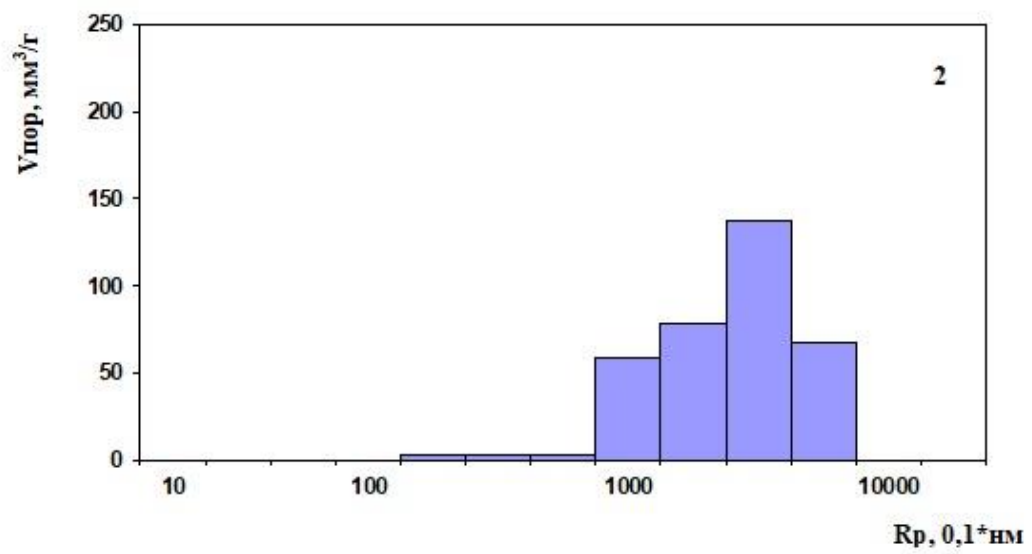
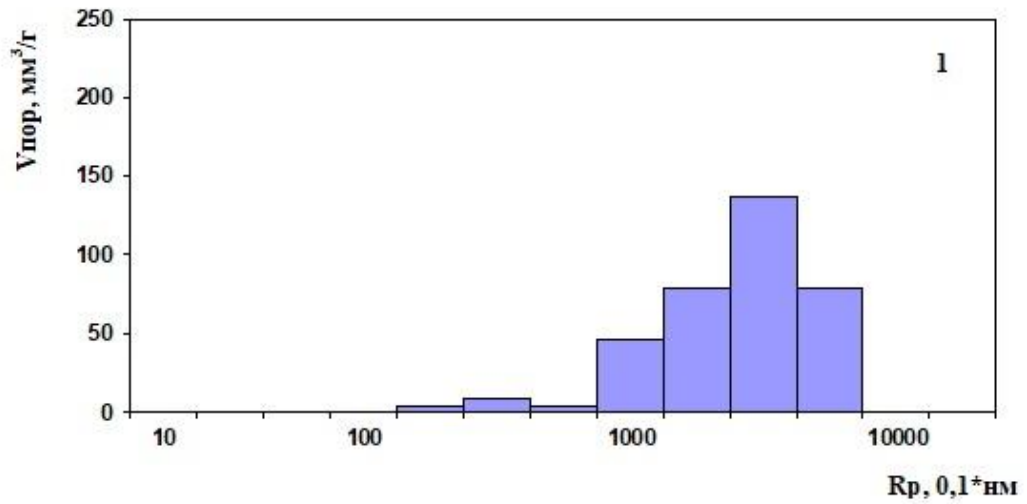


Рисунок 4.8 - Распределение объема пор по размеру для катионообменных форм цеолита A_{mmm} : 1-0,72CaNa A_{mmm} ; 2-0,45MgNa A_{mmm} ; 3- 0,50LaNa A_{mmm}

Таблица 4.3 - Параметры пористой структуры различных катионообменных форм цеолита A_{mmm}

Обменная форма цеолита	$V_{\text{пор вод}}, \text{см}^3/\text{Г}$	по ртути		$S_{\text{N}_2}, \text{М}^2/\text{Г}$
		$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$S_{\text{уд}}, \text{М}^2/\text{Г}$	
Na A_{mmm}	0,47	0,23	3,2	4,5
0,63KNa A_{mmm}	0,41	0,22	3,0	3,4
0,53LiNa A_{mmm}	0,46	0,22	3,0	6,0
0,39HNa A_{mmm}	0,46	0,23	3,5	5,5
0,72CaNa A_{mmm}	0,43	0,22	3,2	372
0,45MgNa A_{mmm}	0,51	0,23	3,3	315
0,50LaNa A_{mmm}	0,49	0,23	3,2	105

Общий объем пор ($V_{\text{пор вод}}$) гранулированного цеолита складывается из объема пористой структуры самих кристаллов и объема вторичной пористой структуры гранул. Показано, что у цеолита A_{mmm} он изменяется от 0,41 до 0,51 $\text{см}^3/\text{Г}$ в зависимости от того, какая обменная форма. При этом, минимальная величина – у образца 0,63KNa A_{mmm} , а максимальная величина - у образца 0,50LaNa A_{mmm} . Если учесть, что параметры вторичной пористой структуры при обмене не изменяются (Таблица 4.3), то все наблюдаемые нами изменения общего объема пор (Таблица 4.3) в результате обмена связаны с изменением объема микропор самих кристаллов.

Для микропористых материалов, к которым относятся и цеолиты, характерно объемное заполнение всего доступного для адсорбции пространства [171, 243]. По этой причине величина удельной поверхности, определенная с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (S_{N_2}), в котором расчеты основаны на монослойном покрытии поверхности молекулами азота, является «кажущейся». В то же время величина S_{N_2} позволяет оценить изменение доступности микропористой структуры самих кристаллов цеолита A_{mmm} , так как при температуре, близкой к температуре жидкого азота, которая используется при определении S_{N_2} , молекулы азота не диффундируют даже в большие полости цеолита КА ($d_{\text{вх}} = 0,3 \text{ нм}$) и NaA ($d_{\text{вх}} = 0,42 \text{ нм}$), а в полости цеолита CaA ($d_{\text{вх}} = 0,5 \text{ нм}$) они уже диффундируют [171].

В таблице 4.3 приведены значения S_{N_2} для исследованных в данной работе ионообменных форм цеолита A_{mmm} . Приведенные значения изменяются от 3,4-6,0 м²/г у образцов NaA_{mmm} , $0,63KNaA_{mmm}$, $0,53LiNaA_{mmm}$ и $0,39HNaA_{mmm}$ до 315-372 м²/г у образцов $0,45MgNaA_{mmm}$ и $0,72CaNaA_{mmm}$, соответственно. Таким образом, в результате замены катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ и H^+ доступность микропористой структуры самих кристаллов цеолита не увеличивается, а при замене на катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} наблюдается увеличение размеров входных окон в большие полости цеолита.

В таблице 4.4 приведены значения механической прочности на раздавливание по торцу гранул цеолита A_{mmm} в различных катионообменных формах с максимальными степенями обмена.

Таблица 4.4 - Механическая прочность K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} -форм цеолита A_{mmm} с максимальными степенями обмена

Обменная форма цеолита	Мех.прочность, кг/мм ²
NaA_{mmm}	1,89
$0,63KNaA_{mmm}$	1,92
$0,53LiNaA_{mmm}$	1,83
$0,39HNaA_{mmm}$	1,90
$0,72CaNaA_{mmm}$	2,00
$0,45MgNaA_{mmm}$	1,90
$0,50LaNaA_{mmm}$	1,92

Из данных таблицы 4.4 видно, что при замене катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} значения механической прочности, существенно не изменяются и варьируются в диапазоне 1,83-2,0 кг/мм².

4.1.3 Изучение влияния количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите X_{mmm}

На рисунках 4.9 и 4.10 приведены результаты изучения влияния количества ионных обменов на содержание катионов Na^+ и катионов Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите NaX_{mmm} .

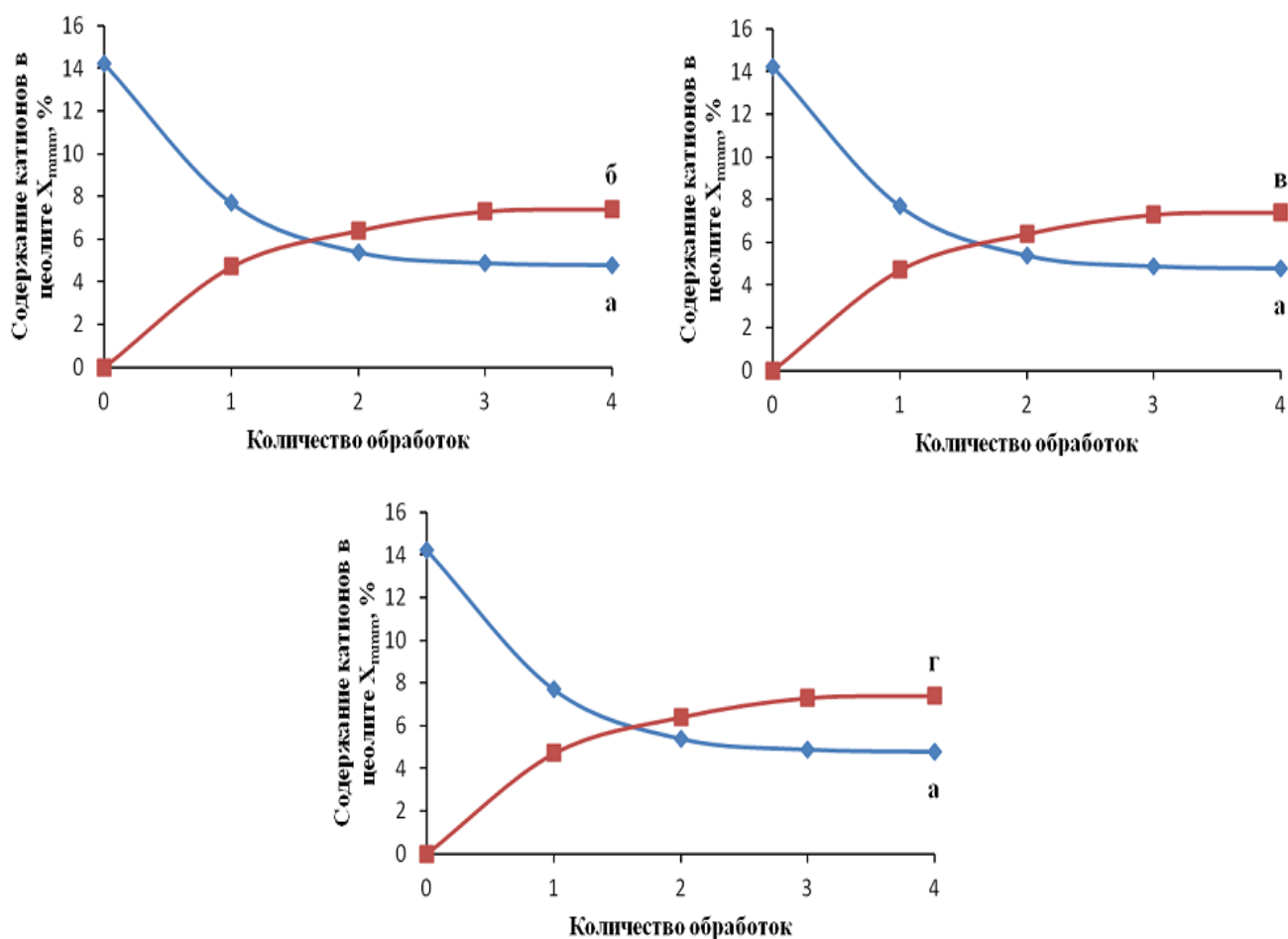


Рисунок 4.9 - Влияние количества ионных обменов на содержание катионов Na^+ (а), K^+ (б), Li^+ (в), NH_4^+ (г) в цеолите X_{mmm}

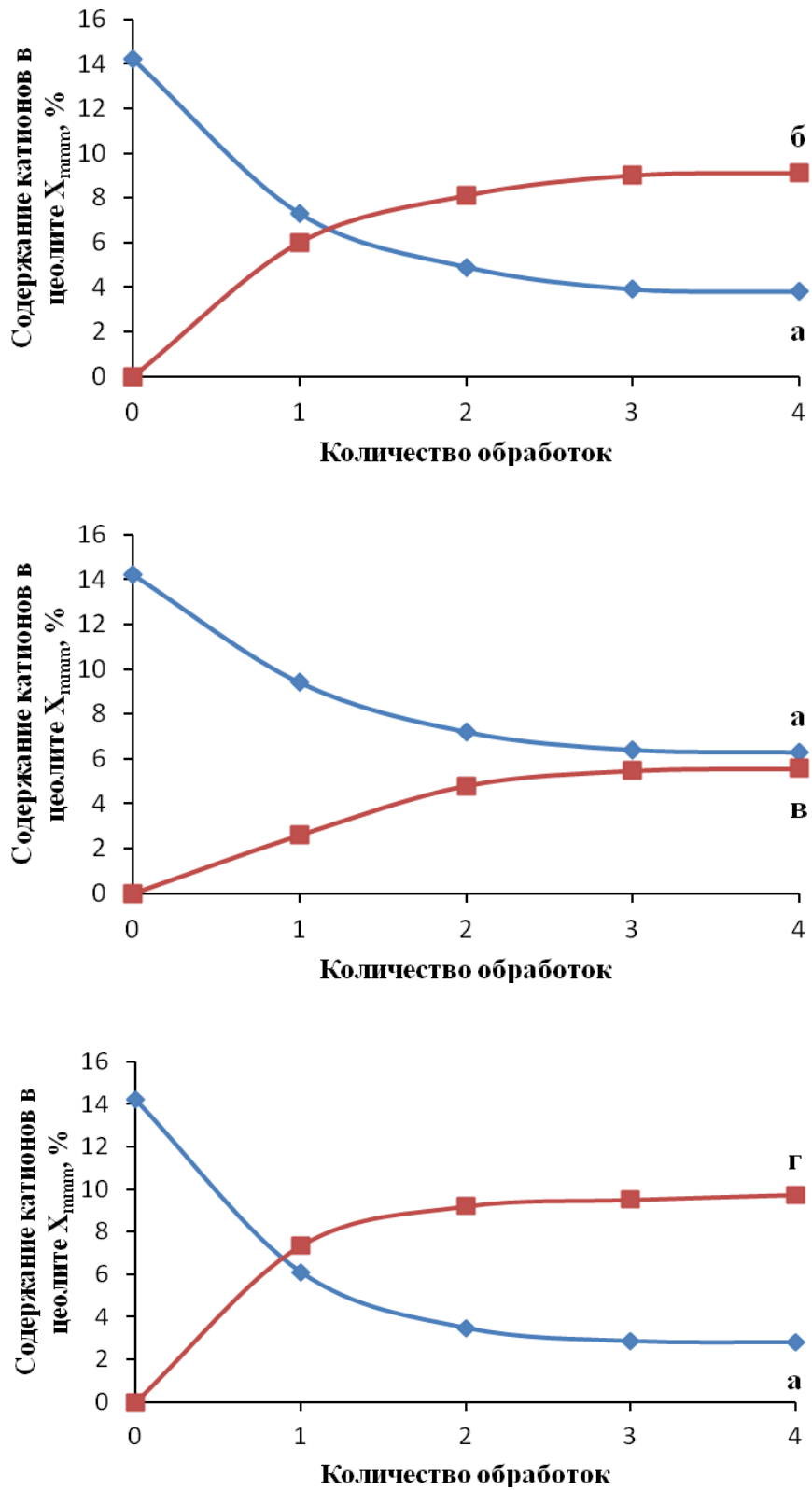


Рисунок 4.10 - Влияние количества ионных обменов на содержание катионов Na⁺ (а), Ca²⁺ (б), Mg²⁺ (в) и La³⁺ (г) в цеолите X_{mmm}

Из представленных результатов видно, что в цеолите NaX_{mmm} для достижения максимальной степени обмена необходимы три обменные обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния.

В таблицах 4.5 и 4.6 приведены значения степеней обмена (α_{Na}) указанных выше катионов в цеолите NaX_{mmm} в зависимости от количества обменов. Там же для сравнения приведены результаты ионного обмена в порошкообразном цеолите NaX .

Таблица 4.5 - Влияние количества обработок на $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ в цеолитах NaX_{mmm} и порошкообразном NaX

Количество обработок	$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$		$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$		$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$	
	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.
1	0,47	0,53	0,36	0,40	0,44	0,40
2	0,61	0,69	0,50	0,53	0,52	0,55
3	0,72	0,79	0,61	0,67	0,62	0,65
4	0,72	0,79	0,61	0,67	0,62	0,65

Таблица 4.6 - Влияние количества обработок на $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ в цеолитах NaX_{mmm} и порошкообразном NaX

Количество обработок	$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$		$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$		$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$	
	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.	NaX_{mmm}	NaX порош.
1	0,46	0,50	0,35	0,37	0,58	0,60
2	0,67	0,69	0,39	0,42	0,79	0,83
3	0,81	0,88	0,50	0,55	0,87	0,89
4	0,81	0,88	0,50	0,55	0,87	0,89

Из приведенных в таблицах 4.5 и 4.6 данных можно отметить, что в цеолите NaX_{mmm} , как и в цеолите NaA_{mmm} , для достижения максимального значения α_{Na} необходимы три обменные обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния.

Из сравнения значений $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ в гранулированных и высокодисперсных образцах при одинаковом

количестве обработок следует, что в цеолите X_{mmm} , как и в цеолите A_{mmm} в гранулах обмен протекает медленнее.

Максимальные значения $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ также не совпадают и обусловлены различием собственных размеров катионов и энергий их гидратации [23, 171, 238]. В цеолите $\text{Na}X_{\text{mmm}}$ $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ равны 0,72; 0,61; 0,62; 0,81; 0,50 и 0,87, соответственно. Для высокодисперсного цеолита $\text{Na}X$ они несколько выше (Таблицы 4.5 и 4.6). Основная причина меньших степеней обмена катионов Na^+ на указанные выше катионы в цеолите $\text{Na}X_{\text{mmm}}$ общая для всех гранулированных цеолитов без связующих веществ. Она заключается в том, что их гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрискристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов.

4.1.4 Исследование влияния обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} на характеристики кристаллической решетки и пористой структуры цеолита X_{mmm}

На рисунках 4.11 и 4.12 приведены рентгенограммы цеолита X_{mmm} в различных катионообменных формах. Следует отметить, что интенсивности рефлексов, характерных для цеолита X , у всех образцов, за исключением образца $0,87\text{LaNa}X_{\text{mmm}}$, близки. Следовательно, после обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} степени кристалличности образцов, практически, не изменяются.

Для образца $0,87\text{LaNa}X_{\text{mmm}}$ интенсивности некоторых рефлексов ниже, чем у образца $\text{Na}X_{\text{mmm}}$. Их снижение может быть связано с тем, что катионы La^{3+} оказывают влияние на параметры кристаллической решетки цеолита X_{mmm} . При этом частичной аморфизации последнего не наблюдается.

При получении $\text{HNa}X$ -формы цеолита X_{mmm} с $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ около 0,6 термообработкой $\text{NH}_4\text{Na}X$ - формы аморфизация его кристаллической решетки незначительна (Рисунок 4.13).

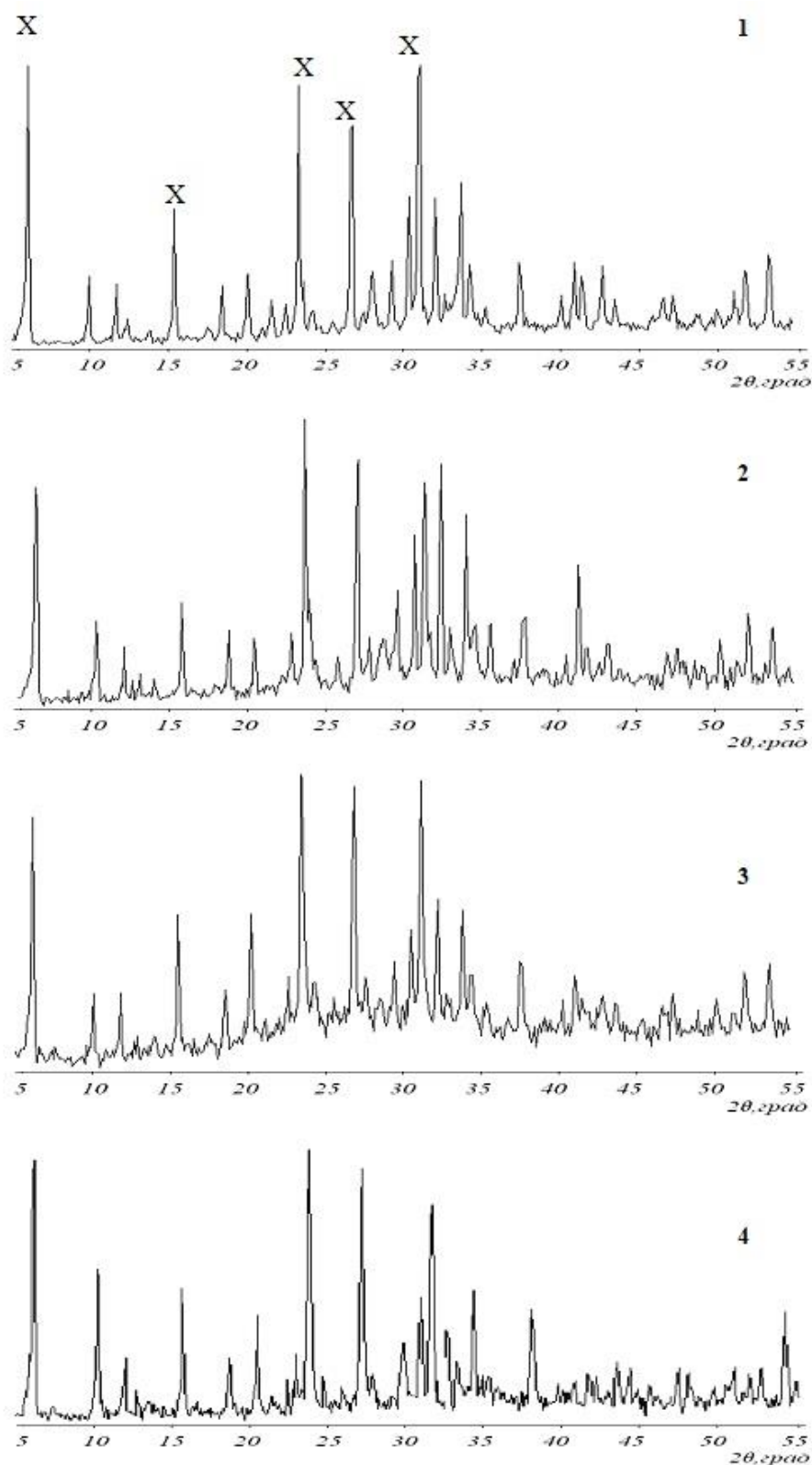


Рисунок 4.11 - Рентгенограммы катионообменных форм цеолита X_{mmm} с предельными значениями $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{NH}_4)}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$: 1- NaX_{mmm} ; 2- $0,72\text{KNaX}_{\text{mmm}}$; 3- $0,62\text{NH}_4\text{NaX}_{\text{mmm}}$; 4- $0,61\text{LiNaX}_{\text{mmm}}$ (дифрактометр Bruker D8 Advance)

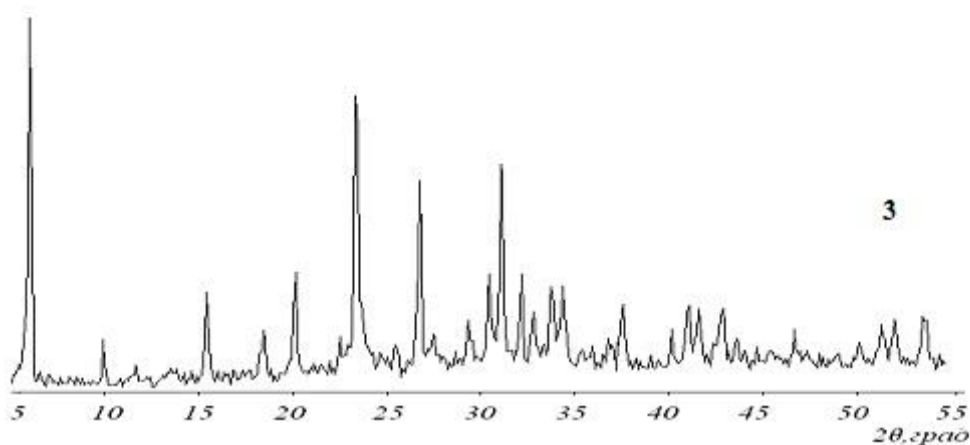
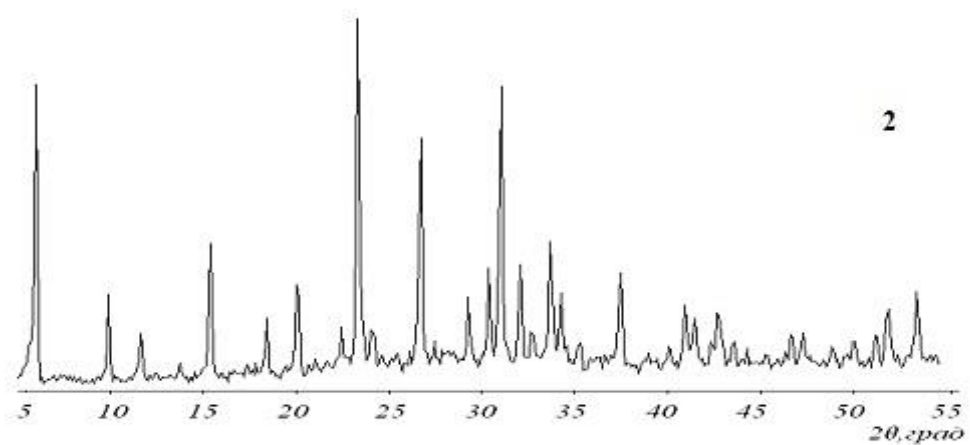
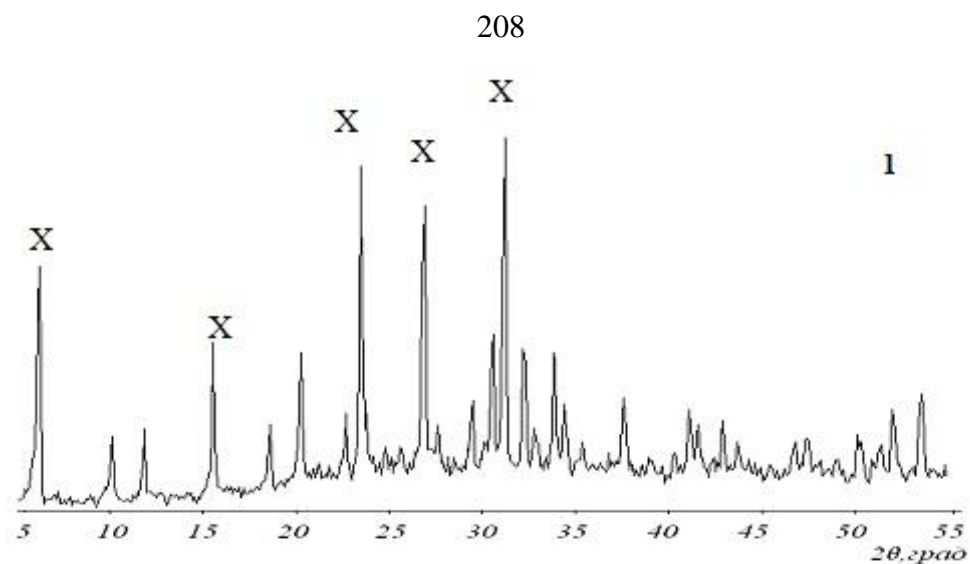


Рисунок 4.12 - Рентгенограммы катионообменных форм цеолита X_{mmm} с предельными значениями образцов $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$: 1- 0,81CaNaX_{mmm}; 2- 0,50MgNaX_{mmm}; 3- 0,87LaNaX_{mmm} (дифрактометр Bruker D8 Advance)

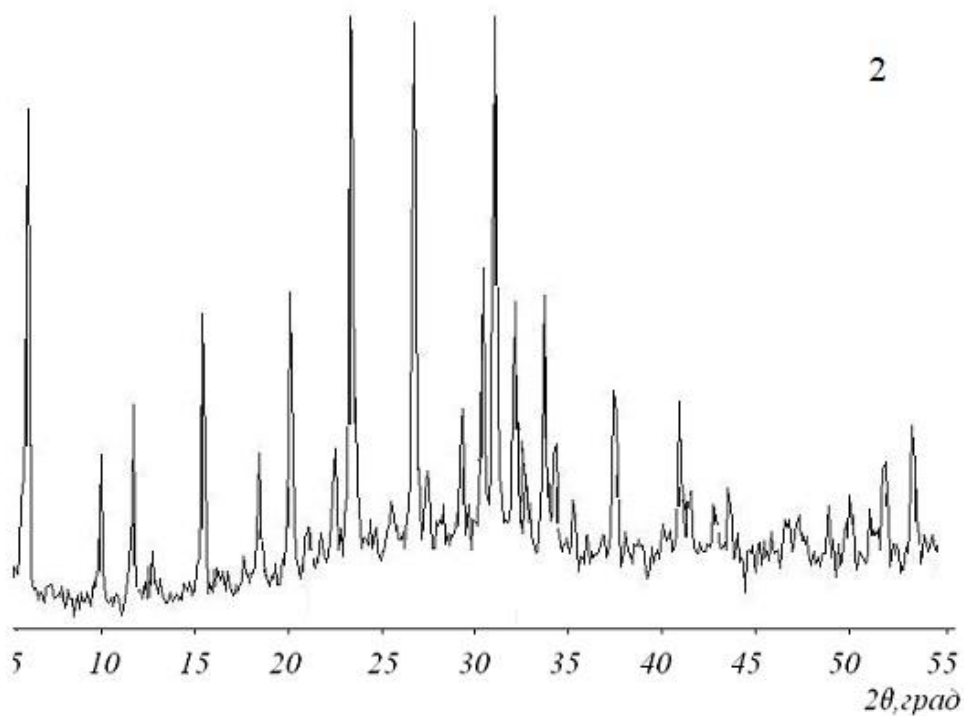
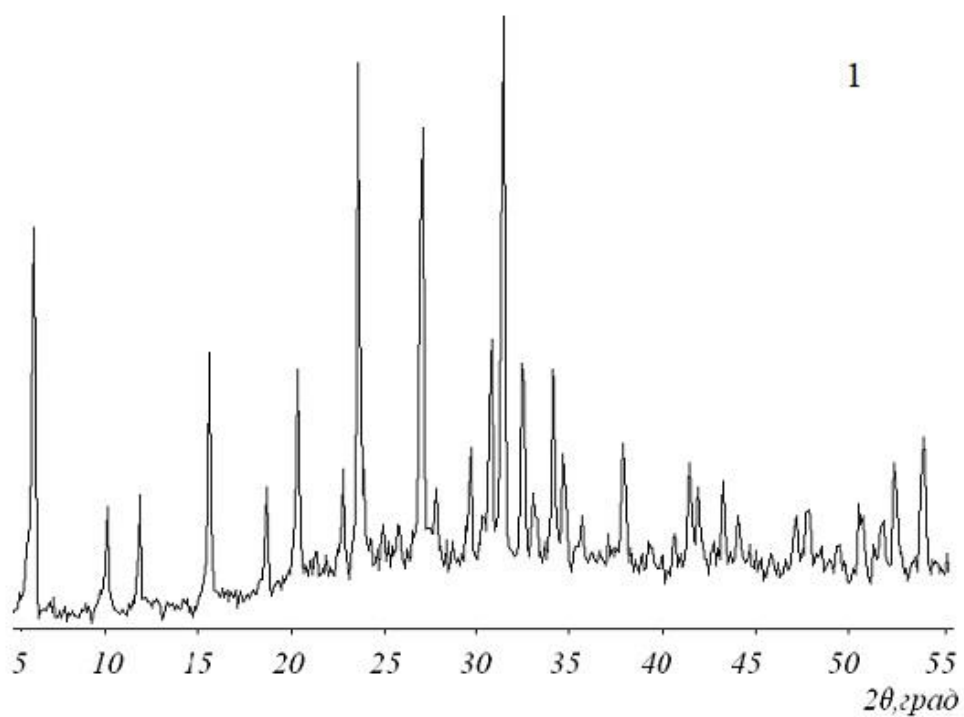


Рисунок 4.13 - Рентгенограммы образцов 1- NaX_{mmm} ; 2- $0,62\text{HNaX}_{\text{mmm}}$

Условия термообработки $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ /4 ч

(дифрактометр Bruker D8 Advance)

Причина большей устойчивости цеолита X_{mmm} к термообработкам по сравнению с цеолитом A_{mmm} объясняется тем, что с увеличением модуля цеолита

при переходе от цеолита А к Х увеличивается стабильность его кристаллической структуры [171, 243].

Результаты исследования характеристик пористой структуры цеолита X_{mmm} в различных катионообменных формах представлены на рисунках 4.14 и 4.15 и в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Параметры пористой структуры различных катионообменных форм цеолита X_{mmm}

Обменная форма цеолита	$V_{\text{пор вод}}, \text{см}^3/\text{Г}$	по ртути		$S_{\text{N}_2}, \text{М}^2/\text{Г}$
		$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$S_{\text{уд}}, \text{М}^2/\text{Г}$	
NaX_{mmm}	0,51	0,24	3,9	662
$0,72\text{KNaX}_{\text{mmm}}$	0,48	0,23	4,5	631
$0,61\text{LiNaX}_{\text{mmm}}$	0,51	0,23	4,3	668
$0,62\text{HNaX}_{\text{mmm}}$	0,48	0,24	4,9	618
$0,81\text{CaNaX}_{\text{mmm}}$	0,51	0,24	4,8	488
$0,50\text{MgNaX}_{\text{mmm}}$	0,51	0,24	4,7	513
$0,87\text{LaNaX}_{\text{mmm}}$	0,48	0,23	4,8	582

По данным ртутной порометрии (Таблица 4.7, Рисунки 4.14 и 4.15), которые характеризуют вторичную пористую структуру гранул (размер пор от 4 до 10000нм), $V_{\text{пор}}$ и $S_{\text{уд}}$ для полученных образцов равны 0,23-0,24 $\text{см}^3/\text{Г}$ и 3,9-4,8 $\text{М}^2/\text{Г}$, соответственно. Следовательно, как и в случае с цеолитом A_{mmm} , после обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} параметры вторичной пористой структуры приведенных образцов сохраняются.

Общий объем пор ($V_{\text{пор вод}}$) у цеолита X_{mmm} зависит от природы входящего в его пористую структуру обменного катиона и изменяется в диапазоне 0,48 - 0,51 $\text{см}^3/\text{Г}$ (Таблица 4.7).

В таблице 4.8 приведены значения механической прочности на раздавливание по торцу гранул в различных катионообменных формах с максимальными степенями обмена.

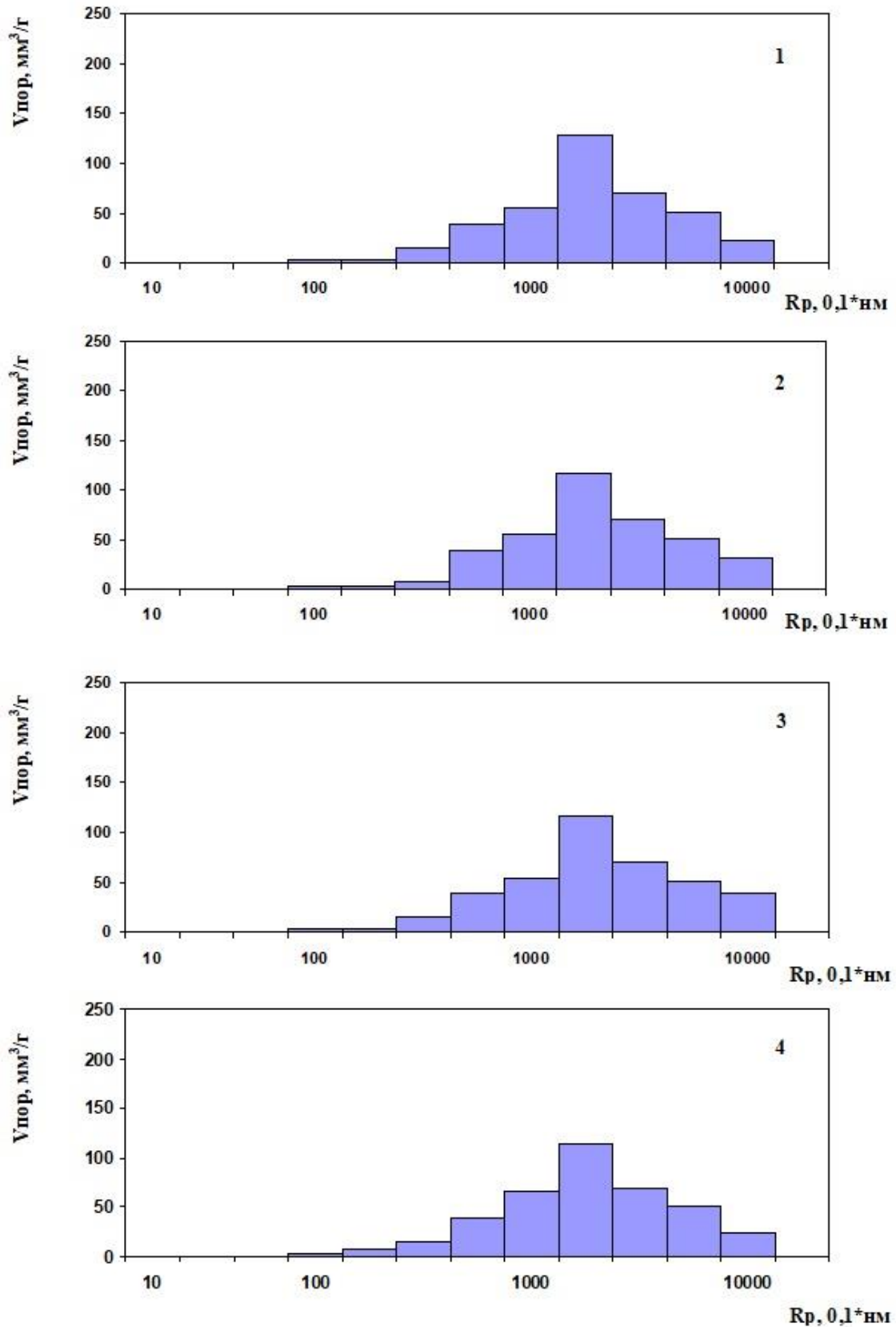


Рисунок 4.14 - Распределение объема пор по размеру для катионообменных форм цеолита X_{mmm} : 1- $\text{Na}X_{\text{mmm}}$; 2- $0,72\text{KNa}X_{\text{mmm}}$; 3- $0,61\text{LiNa}X_{\text{mmm}}$; 4- $0,62\text{HNa}X_{\text{mmm}}$

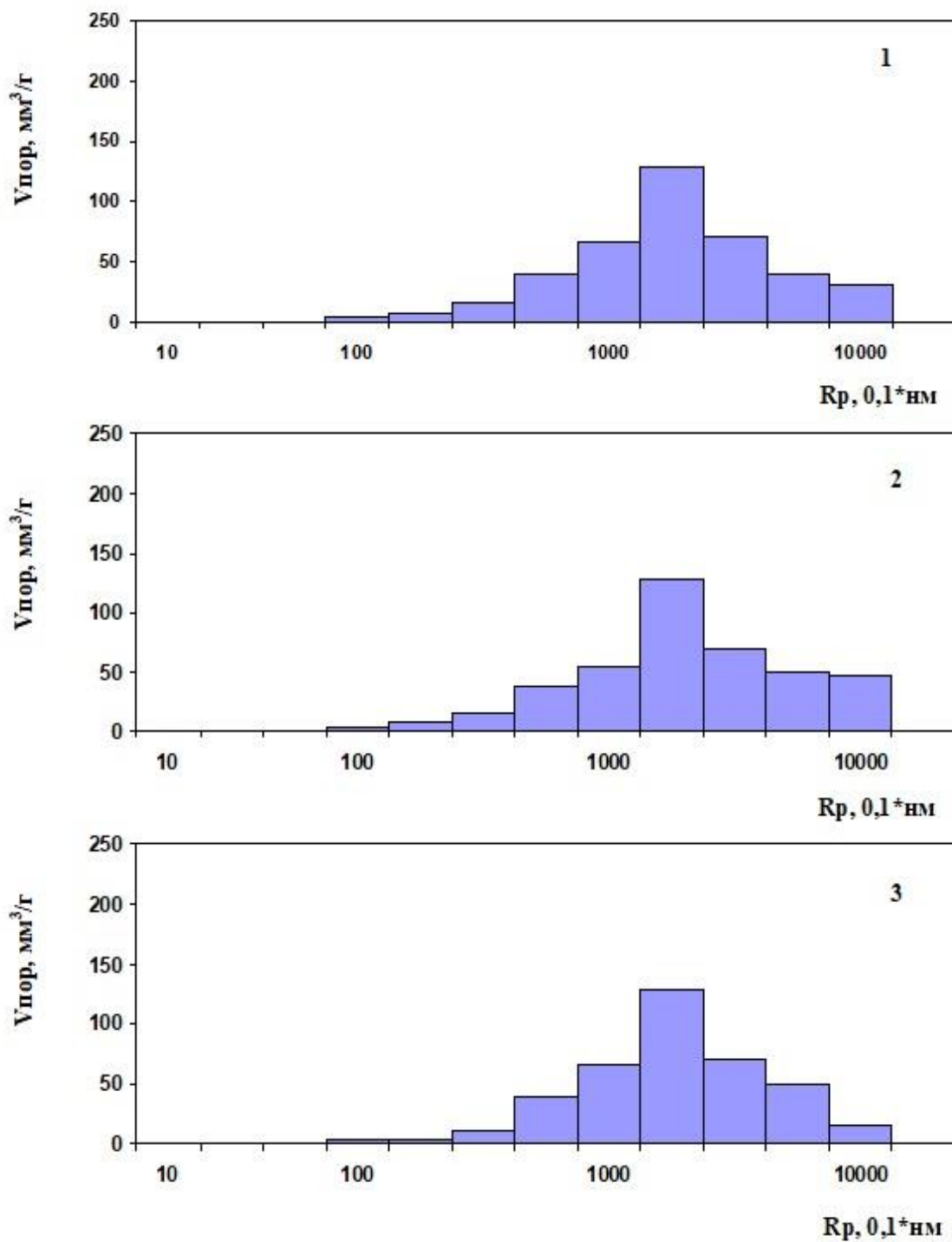


Рисунок 4.15 - Распределение объема пор по размеру для катионообменных форм цеолита X_{mmm} : 1- $0,81\text{CaNaX}_{\text{mmm}}$; 2- $0,50\text{MgNaX}_{\text{mmm}}$; 3- $0,87\text{LaNaX}_{\text{mmm}}$

Таблица 4.8 - Механическая прочность K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} -форм цеолита X_{mmm} с максимальными степенями обмена

Обменная форма цеолита	Мех.прочность, кг/мм ²
NaX_{mmm}	2,20
$0,72KNaX_{mmm}$	2,12
$0,61LiNaX_{mmm}$	2,16
$0,62HNaX_{mmm}$	2,0
$0,81CaNaX_{mmm}$	2,15
$0,50MgNaX_{mmm}$	2,16
$0,87LaNaX_{mmm}$	2,18

Из данных таблицы 4.8 видно, что замена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} не приводит к существенным изменениям значений механической прочности, которые варьируются в пределах 2,0-2,2 кг/мм².

4.2 Исследование адсорбционных свойств цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в осушке и очистке природного газа

Ранее в работах [23, 171, 243] отмечалось, что наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие дополнительные особенности их в качестве адсорбентов:

- влияние химической природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов, например, замена катионов Na^+ на катионы K^+ приводит к уменьшению диаметра входных окон в большие полости цеолита А с 0,42 нм до 0,3 нм, а замена на катионы Ca^{2+} - к увеличению до 0,4 нм;
- изменение предельного объема для заполнения в полостях цеолита в следствии изменения положения обменных катионов при замене катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} ;
- специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Сведения о влиянии химической природы и содержания катионов на

адсорбционные характеристики цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} практически отсутствуют, поэтому изучению данного вопроса посвящен данный раздел. Полученные при этом результаты изложены ниже и в работах [240-242, 244-246].

4.2.1 Изучение равновесных адсорбционных емкостей обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} по углекислому газу, парам воды, *n*-гептана и бензола

Взаимодействие неполярных молекул адсорбатов с катионами цеолитов протекает по неспецифическому механизму. При наличии у них заряда они взаимодействуют и по смешанному (неспецифическому - специфическому) механизму [4, 5, 134].

При адсорбции на цеолитах, кроме катион-электронного взаимодействия, проявляются катион-дипольное и катион-квадрупольное взаимодействия. Катион-дипольное взаимодействие присуще, например, воде и сероводороду. И в этой связи цеолит является наилучшим веществом - осушителем, а также используется для доочистки природного и попутного газа от примесей сероводорода.

Квадрупольный момент в известном приближении можно рассматривать как элемент топографии поверхности молекул, который проявляется в наличии электрических зарядов на плоских и объемных участках поверхности. Хорошее наглядное представление о квадруполе дает наличие двух антипараллельных диполей в одной молекуле. Антипараллельными называют такие диполи, которые расположены рядом друг с другом и параллельно друг другу, но на концах которых находятся разные заряды. Квадруполями являются молекулы диоксида углерода и азота. Эти вещества поглощаются цеолитами как адсорбаты со средней адсорбируемостью, тогда как на всех других адсорбентах они адсорбируются слабо.

4.2.1.1 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} по парам воды

Обменные формы цеолита A_{mmm}

Результаты изучения влияния степени обмена $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ в цеолите A_{mmm} на значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды ($A_{\text{H}_2\text{O}}$) приведены в таблицах 4.9 и 4.10. В этих же таблицах для сравнения приведены аналогичные характеристики для высокодисперсного цеолита А и его обменных форм.

Таблица 4.9 - Влияние $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ на $A_{\text{H}_2\text{O}}$ цеолитов A_{mmm} и А

Обменная форма цеолита	$A_{\text{H}_2\text{O}}$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{\text{H}_2\text{O}}$ мг/г
$\text{Na}A_{\text{mmm}}$	240	$\text{Na}A$	250
$0,35\text{KNa}A_{\text{mmm}}$	220	$0,36\text{KNa}A$	230
$0,50\text{KNa}A_{\text{mmm}}$	210	$0,49\text{KNa}A$	220
$0,63\text{KNa}A_{\text{mmm}}$	190	$0,71\text{KNa}A$	200
$0,32\text{LiNa}A_{\text{mmm}}$	240	$0,35\text{LiNa}A$	240
$0,43\text{LiNa}A_{\text{mmm}}$	240	$0,46\text{LiNa}A$	250
$0,53\text{LiNa}A_{\text{mmm}}$	250	$0,61\text{LiNa}A$	240
$0,39\text{HNa}A_{\text{mmm}}$	220	$0,45\text{HNa}A$	260
$0,50\text{HNa}A_{\text{mmm}}$	180	$0,58\text{HNa}A$	100
$0,59\text{HNa}A_{\text{mmm}}$	130	$0,68\text{HNa}A$	40

Из представленных результатов видно, что $A_{\text{H}_2\text{O}}$ у гранулированных образцов ниже на 10-15 %, чем у высокодисперсных образцов. Основная причина наблюдаемого различия в значениях $A_{\text{H}_2\text{O}}$ та же, что и при ионном обмене - гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства недоступна для молекул адсорбата.

Из данных таблицы 4.9, видно, что при замене катионов Na^+ на большие по размеру катионы K^+ значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$ уменьшаются с 240 до 190 мг/г. Замена катионов Na^+ на меньшие по размеру катионы Li^+ , не оказывает существенного влияния на значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$. У образца $0,39\text{HNa}A_{\text{mmm}}$ значение $A_{\text{H}_2\text{O}}$ всего на 10 %

ниже, чем у исходного цеолита. Увеличение $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ до 0,5 и выше приводит к значительному уменьшению A_{H_2O} из-за аморфизации и разрушения кристаллической решетки цеолита A_{mmm} , о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа.

Из таблицы 4.10 видно, что при замене катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} происходит снижение значений A_{H_2O} . Максимальное значение A_{H_2O} (280 мг/г) характерно для Mg-формы цеолита A_{mmm} со степенью обмена 0,45. Увеличение значений A_{H_2O} на 8 % наблюдается у La-форм по сравнению с Na-формой цеолита A_{mmm} .

Таблица 4.10 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ на A_{H_2O} цеолитов A_{mmm} и A

Обменная форма цеолита	A_{H_2O} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{H_2O} мг/г
NaA_{mmm}	240	NaA	250
0,50CaNaA _{mmm}	230	0,55CaNaA	240
0,65CaNaA _{mmm}	220	0,75CaNaA	230
0,72CaNaA _{mmm}	210	0,79CaNaA	230
0,27MgNaA _{mmm}	260	0,31MgNaA	280
0,37MgNaA _{mmm}	270	0,44MgNaA	280
0,45MgNaA _{mmm}	280	0,53MgNaA	290
0,34LaNaA _{mmm}	260	0,38LaNaA	280
0,41LaNaA _{mmm}	260	0,45LaNaA	280
0,50LaNaA _{mmm}	260	0,57LaNaA	280

Таким образом, заменой катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите A_{mmm} можно варьировать значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды в интервале 190-280 мг/г.

Из полученных результатов следует, что для малых по размеру молекул H_2O фактор изменения доступности внутрикристаллического объема при обмене не оказывает заметного влияния на значения A_{H_2O} . Наблюдаемые отличия значений A_{H_2O} на 8-20 % в большую или в меньшую сторону при обмене катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} обусловлены уменьшением или увеличением предельного объема для заполнения. Эффект роста A_{H_2O} при замене катионов Na^+ на катионы Mg^{2+} в цеолите A объясняется тем, что ионный обмен приводит к

перераспределению напряжений в 8- и 6- членных кислородных окнах, обуславливающих увеличение предельного сорбционного объема на 7-10 % [242, 246].

Обменные формы цеолита X_{mmm}

Влияние степени обмена катиона Na^+ на другие катионы ($\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$) в гранулированном и высокодисперсном цеолитах X на значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды A_{H_2O} приведены в таблицах 4.11 и 4.12.

Таблица 4.11 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ на A_{H_2O} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	A_{H_2O} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{H_2O} мг/г
NaX_{mmm}	270	NaX	300
$0,47KNaX_{mmm}$	260	$0,69KNaX$	280
$0,61KNaX_{mmm}$	250	$0,75KNaX$	280
$0,72KNaX_{mmm}$	260	$0,85KNaX$	290
$0,36LiNaX_{mmm}$	270	$0,40LiNaX$	290
$0,50LiNaX_{mmm}$	280	$0,53LiNaX$	300
$0,61LiNaX_{mmm}$	280	$0,67LiNaX$	300
$0,44HNaX_{mmm}$	260	$0,48HNaX$	270
$0,52HNaX_{mmm}$	250	$0,55HNaX$	260
$0,62HNaX_{mmm}$	240	$0,65HNaX$	250

Таблица 4.12 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ на A_{H_2O} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	A_{H_2O} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{H_2O} мг/г
NaX_{mmm}	270	NaX	300
$0,46CaNaX_{mmm}$	260	$0,50CaNaX$	260
$0,67CaNaX_{mmm}$	270	$0,69CaNaX$	280
$0,81CaNaX_{mmm}$	270	$0,81CaNaX$	290
$0,35MgNaX_{mmm}$	270	$0,37MgNaX$	290
$0,39MgNaX_{mmm}$	270	$0,42MgNaX$	300
$0,50MgNaX_{mmm}$	280	$0,55MgNaX$	310
$0,58LaNaX_{mmm}$	250	$0,60LaNaX$	260
$0,79LaNaX_{mmm}$	250	$0,83LaNaX$	270
$0,87LaNaX_{mmm}$	250	$0,89LaNaX$	270

Из представленных результатов видно, что значения A_{H_2O} у гранулированных образцов ниже, чем у высокодисперсных образцов. Основной причиной является возникновение внутридиффузионного ограничения в гранулах цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} , представляющих собой сростки наноразмерных кристаллов, в следствии чего часть внутрикристаллического пространства становится недоступной для молекул адсорбата.

Из представленных в таблицах 4.11 и 4.12 результатов видно, что при замене в цеолите X_{mmm} катионов Na^+ на катионы K^+ и La^{3+} происходит незначительное уменьшение значений A_{H_2O} , а при замене на катионы Mg^{2+} - увеличение.

Таким образом, замена катионов Na^+ в цеолите X_{mmm} на другие катионы (Таблицы 4.11 и 4.12) не оказывает заметного влияния на значения A_{H_2O} , по сравнению с цеолитом A_{mmm} , так как размеры входных окон и суммарный объем полостей в цеолите X больше, чем в цеолите A .

4.2.1.2 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} по углекислому газу

«Благодаря несимметричному распределению электронной плотности, молекула диоксида углерода обладает значительным квадрупольным моментом. Взаимодействие CO_2 с каркасом цеолита имеет сложный характер. Спектральный анализ показывает, что во всех случаях значительное место отводится физически связанным молекулам CO_2 . Адсорбция CO_2 усиливается ион-квадрупольным взаимодействием молекулы с катионами, входящими в состав цеолита. Катионы цеолитов являются специфическими активными центрами для адсорбции молекул диоксида углерода». [247].

Обменные формы цеолита A_{mmm}

Результаты изучения влияния степеней обмена катионов Na^+ на другие

катионы ($\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$) в цеолите A_{mmm} на значения равновесных адсорбционных емкостей A_{CO_2} приведены в таблицах 4.13 и 4.14. Для сравнения в таблицах приведены аналогичные характеристики для высокодисперсного цеолита А и его ионообменных форм.

Таблица 4.13 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ на A_{CO_2} цеолитов A_{mmm} и А

Обменная форма цеолита	$A_{CO_2}^1$ мг/г	$A_{CO_2}^2$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{CO_2}^1$ мг/г	$A_{CO_2}^2$ мг/г
NaA _{mmm}	185,0	27,8	NaA	192,7	32,4
0,35KNaA _{mmm}	92,5	0	0,36KNaA	123,3	0
0,50KNaA _{mmm}	69,4	0	0,49KNaA	84,8	0
0,63KNaA _{mmm}	30,8	0	0,71KNaA	30,8	0
0,32LiNaA _{mmm}	177,3	23,9	0,35LiNaA	185,0	31,7
0,43LiNaA _{mmm}	177,3	23,2	0,46LiNaA	185,0	31,7
0,53LiNaA _{mmm}	177,3	24,7	0,61LiNaA	192,7	32,4
0,39HNaA _{mmm}	161,9	15,4	0,45HNaA	161,9	17,8
0,50HNaA _{mmm}	72,6	0	0,58HNaA	92,5	0
0,59HNaA _{mmm}	46,3	0	0,68HNaA	69,4	0

¹ - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 70,0%об.

² - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 0,03%об.

Таблица 4.14 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ на A_{CO_2} цеолитов A_{mmm} и А

Обменная форма цеолита	$A_{CO_2}^1$ мг/г	$A_{CO_2}^2$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{CO_2}^1$ мг/г	$A_{CO_2}^2$ мг/г
NaA _{mmm}	185,0	27,8 ¹	NaA	192,7	32,4
0,50CaNaA _{mmm}	177,3	20,8	0,55CaNaA	192,7	22,4
0,65CaNaA _{mmm}	161,9	19,3	0,75CaNaA	185,0	20,1
0,72CaNaA _{mmm}	154,2	17,8	0,79CaNaA	169,6	19,3
0,27MgNaA _{mmm}	169,6	18,5	0,31MgNaA	185,0	20,8
0,37MgNaA _{mmm}	161,9	16,2	0,44MgNaA	185,0	20,1
0,45MgNaA _{mmm}	161,9	16,2	0,53MgNaA	185,0	19,3
0,34LaNaA _{mmm}	169,6	22,4	0,38LaNaA	177,3	30,1
0,41LaNaA _{mmm}	161,9	21,6	0,45LaNaA	169,6	28,6
0,50LaNaA _{mmm}	161,9	20,8	0,57LaNaA	161,9	27,8

¹ - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 70,0%об.

² - концентрация газообразного CO₂ в смеси с метаном - 0,03%об.

Из представленных результатов видно, что значения A_{CO_2} у гранулированных образцов, как и значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$, ниже на 10-15 %, чем аналогичные параметры высокодисперсных образцов. При концентрации CO_2 в смеси, равной 70 %об., значения равновесных адсорбционных емкостей по CO_2 у всех ионообменных форм, кроме К-формы, для гранулированных образцов изменяются в диапазоне 161,9-185 мг/г, а для высокодисперсных образцов варьируются от 161,9 до 192,7 мг/г. При этом, максимальные значения характерны для Na- и Li-форм. Из сопоставления значений A_{CO_2} и $A_{\text{H}_2\text{O}}$ для цеолита A_{mmm} в различных обменных формах (таблицы 4.9, 4.10, 4.13 и 4.14) видно, что они мало отличаются.

Можно также отметить, что при адсорбции более крупных молекул CO_2 , чем молекулы H_2O , замена катионов Na^+ на катионы Mg^{2+} в цеолите A_{mmm} не приводит к заметному росту значения A_{CO_2} , как в случае адсорбции H_2O . Следовательно, увеличения предельного объема в случае заполнения молекулами CO_2 не наблюдается. В то же время, замена катионов Na^+ на катионы K^+ , приводящая к уменьшению размера входных окон в большие полости цеолита А сказывается при адсорбции CO_2 . Так, цеолит A_{mmm} при обмене 63 % катионов Na^+ на катионы K^+ практически перестает адсорбировать CO_2 .

При уменьшении концентрации CO_2 в смеси до 0,03 %об. начинает проявляться специфическое взаимодействие молекул адсорбата с обменными катионами цеолита. Так, Na- и Li-формы, для которых характерна максимальная основность по сравнению с другими исследованными катионообменными формами, адсорбируют CO_2 в 1,3-1,8 раза больше, чем другие обменные формы цеолита А (Таблицы 4.13 и 4.14).

Обменные формы цеолита X_{mmm}

В таблицах 4.15 и 4.16 приведены результаты исследования адсорбции CO_2 на гранулированном и высокодисперсном цеолитах X в различных катионообменных формах при различных концентрациях адсорбата. Из данных таблиц видно, что при высокой (70,0 %об.) концентрации CO_2 в смеси значения

равновесных адсорбционных емкостей по CO_2 для всех катионообменных форм цеолитов X близки.

Таблица 4.15 - Влияние $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ на A_{CO_2} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	$A_{\text{CO}_2}^1$ мг/г	$A_{\text{CO}_2}^2$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{\text{CO}_2}^1$ мг/г	$A_{\text{CO}_2}^2$ мг/г
NaX_{mmm}	200,5	17,0	NaX	231,3	21,6
0,47KNaX _{mmm}	192,7	13,9	0,53KNaX	223,6	16,2
0,61KNaX _{mmm}	185,0	11,6	0,69KNaX	223,6	13,1
0,72KNaX _{mmm}	192,7	10,0	0,79KNaX	215,9	12,3
0,36LiNaX _{mmm}	192,7	13,1	0,40LiNaX	231,3	17,0
0,50LiNaX _{mmm}	200,5	10,8	0,53LiNaX	223,6	14,6
0,61LiNaX _{mmm}	200,5	10,0	0,67LiNaX	223,6	13,9
0,40HNaX _{mmm}	192,7	10,8	0,44HNaX	231,3	14,6
0,52HNaX _{mmm}	185,0	9,2	0,55HNaX	215,9	13,1
0,62HNaX _{mmm}	185,0	7,7	0,65HNaX	208,2	11,6

¹ - концентрация газообразного CO_2 в смеси с метаном - 70,0%об.

² - концентрация газообразного CO_2 в смеси с метаном - 0,03%об.

Таблица 4.16 - Влияние $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ на A_{CO_2} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	$A_{\text{CO}_2}^1$ мг/г	$A_{\text{CO}_2}^2$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{\text{CO}_2}^1$ мг/г	$A_{\text{CO}_2}^2$ мг/г
NaX_{mmm}	200,5	17,0	NaX	231,3	21,6
0,46CaNaX _{mmm}	200,5	12,3	0,50CaNaX	223,6	18,5
0,67CaNaX _{mmm}	208,2	10,0	0,69CaNaX	231,3	15,4
0,81CaNaX _{mmm}	200,5	9,2	0,88CaNaX	223,6	14,6
0,35MgNaX _{mmm}	200,5	10,8	0,37MgNaX	223,6	15,4
0,39MgNaX _{mmm}	192,7	10,0	0,42MgNaX	215,9	13,9
0,50MgNaX _{mmm}	192,7	8,5	0,55MgNaX	223,6	13,1
0,58LaNaX _{mmm}	192,7	10,8	0,60LaNaX	208,2	14,6
0,79LaNaX _{mmm}	185,0	9,2	0,83LaNaX	200,5	13,1
0,87LaNaX _{mmm}	185,0	7,7	0,89LaNaX	200,5	11,6

¹ - концентрация газообразного CO_2 в смеси с метаном - 70,0%об.

² - концентрация газообразного CO_2 в смеси с метаном - 0,03%об.

При уменьшении концентрации CO_2 в смеси до 0,03 %об., преимущественная адсорбция CO_2 наблюдается на Na- и Li-формах цеолитов X и X_{mmm} по сравнению с другими обменными формами этих цеолитов (Таблицы 4.15

и 4.16).

Интересные результаты получены при сравнении значений A_{CO_2} цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} при различных концентрациях адсорбата в смеси. При концентрации CO_2 в смеси, равной 70,0 %об., величина A_{CO_2} определяется, в основном, объемом больших полостей. Этим и объясняется повышение значений A_{CO_2} у цеолита X_{mmm} , который обладает большим объемом больших полостей, по сравнению с цеолитом A_{mmm} (Таблицы 4.13 - 4.16).

При концентрации CO_2 в смеси, равной 0,03 %об., величина A_{CO_2} определяется, в основном, природой и содержанием катионов. В этом случае максимальные значения A_{CO_2} характерны для цеолитов А и A_{mmm} , так как для них характерны максимальные параметры основности.

4.2.1.3 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} по парам *n*-гептана

Молекула $n-C_7H_{16}$ является неполярной и с катионами цеолитов взаимодействует по неспецифическому механизму [4, 5, 134].

Обменные формы цеолита A_{mmm}

Результаты изучения влияния степеней обмена катионов Na^+ на другие катионы ($\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$) в цеолите A_{mmm} на значения равновесных адсорбционных емкостей по парам *n*-гептана $A_{C_7H_{16}}$ приведены в таблицах 4.17 и 4.18. Для сравнения в этих же таблицах приведены аналогичные характеристики для высокодисперсного цеолита А.

Таблица 4.17 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ на $A_{C_7H_{16}}$ цеолитов A_{mmm} и А

Обменная форма цеолита	$A_{C_7H_{16}}$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{C_7H_{16}}$ мг/г
NaA_{mmm}	не адс.	NaA	не адс.
$0,35KNaA_{mmm}$	не адс.	$0,36KNaA$	не адс.
$0,50KNaA_{mmm}$	не адс.	$0,49KNaA$	не адс.

0,63KNaA _{mmm}	не адс.	0,71KNaA	не адс.
0,32LiNaA _{mmm}	34,2	0,35LiNaA	47,9
0,43LiNaA _{mmm}	41,0	0,46LiNaA	54,7
0,53LiNaA _{mmm}	54,7	0,61LiNaA	68,4
0,39HNaA _{mmm}	123,1	0,45HNaA	157,3

Таблица 4.18 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ на A_{C7H16} цеолитов A_{mmm} и A

Обменная форма цеолита	A_{C7H16} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{C7H16} мг/г
NaA _{mmm}	не адс.	NaA	не адс.
0,50CaNaA _{mmm}	116,3	0,55CaNaA	150,5
0,65CaNaA _{mmm}	136,8	0,75CaNaA	157,3
0,72CaNaA _{mmm}	150,5	0,79CaNaA	157,3
0,27MgNaA _{mmm}	75,2	0,31MgNaA	150,5
0,37MgNaA _{mmm}	109,4	0,44MgNaA	157,3
0,45MgNaA _{mmm}	136,8	0,53MgNaA	177,8
0,34LaNaA _{mmm}	95,8	0,38LaNaA	109,4
0,41LaNaA _{mmm}	109,4	0,45LaNaA	123,1
0,50LaNaA _{mmm}	116,3	0,57LaNaA	143,6

На Li, Na и K-формах цеолитов A_{mmm} и A модельный углеводород *n*-гептан не адсорбируется. При обмене катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} более 30 % *n*-гептан начинает адсорбироваться. Следует отметить, что при увеличении степени обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} возрастают значения A_{C7H16} . Максимальное значение A_{C7H16} (150,5 мг/г) на гранулированных образцах цеолита A_{mmm} наблюдается для Ca-формы со степенью обмена равной 0,72.

Также показано, что *n*-гептан на H-, Mg- и La-формах цеолита A_{mmm} , адсорбируется в меньшем количестве по сравнению с Ca-формой, что связано с уменьшением размеров входных окон в большие полости у перечисленных форм цеолита A_{mmm} .

Обменные формы цеолита X_{mmm}

В таблицах 4.19 и 4.20 приведены результаты определения значений равновесных адсорбционных емкостей по парам *n*-гептана A_{C7H16} для цеолита

X_{mmm} в различных обменных формах. Для сравнения в этих же таблицах приведены аналогичные характеристики для высокодисперсного цеолита X.

Таблица 4.19 - Влияние $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ на A_{C7H16} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	A_{C7H16} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{C7H16} мг/г
NaX_{mmm}	191,5	NaX	205,2
0,47KNaX _{mmm}	184,7	0,69KNaX	205,2
0,61KNaX _{mmm}	184,7	0,75KNaX	198,4
0,72KNaX _{mmm}	184,7	0,85KNaX	198,4
0,36LiNaX _{mmm}	205,2	0,40LiNaX	205,2
0,50LiNaX _{mmm}	205,2	0,53LiNaX	205,2
0,61LiNaX _{mmm}	212,0	0,67LiNaX	205,2
0,44HNaX _{mmm}	177,8	0,48HNaX	198,4
0,52HNaX _{mmm}	164,2	0,55HNaX	191,5
0,62HNaX _{mmm}	157,3	0,65HNaX	184,7

Таблица 4.20 - Влияние $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$, $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ на A_{C7H16} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	A_{C7H16} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{C7H16} мг/г
NaX_{mmm}	191,5	NaX	205,2
0,46CaNaX _{mmm}	198,4	0,48CaNaX	198,4
0,67CaNaX _{mmm}	191,5	0,70CaNaX	205,2
0,81CaNaX _{mmm}	198,4	0,80CaNaX	205,2
0,35MgNaX _{mmm}	191,5	0,37MgNaX	198,4
0,39MgNaX _{mmm}	198,4	0,40MgNaX	205,2
0,50MgNaX _{mmm}	191,5	0,55MgNaX	212,0
0,58LaNaX _{mmm}	198,4	0,60LaNaX	198,4
0,79LaNaX _{mmm}	198,4	0,83LaNaX	205,2
0,87LaNaX _{mmm}	191,5	0,89LaNaX	205,2

Как видно из данных таблиц 4.19 и 4.20, значения равновесных адсорбционных емкостей по парам *n*-гептана A_{C7H16} у гранулированных образцов, как и при адсорбции других веществ, на 10-15 % ниже, чем у высокодисперсных образцов.

Из представленных результатов также следует, что при переходе от Na-формы к K-, Ca-, и Mg-формам цеолита X_{mmm} с максимальными степенями обмена

существенных изменений в значениях $A_{C_7H_{16}}$ при 20 °С и $P/P_s=0,7$ не наблюдается.

4.2.1.4 Равновесные адсорбционные емкости обменных форм цеолитов X_{mmm} по парам бензола

Для молекул бензола C_6H_6 характерно наличие сопряженных π -связей, в связи с этим взаимодействие с катионами цеолитов будет протекать по неспецифическому - специфическому механизму [4, 5, 134].

Обменные формы цеолита X_{mmm}

В таблицах 4.21 и 4.22 приведены сравнительные результаты определения значений равновесных адсорбционных емкостей по парам бензола $A_{C_6H_6}$ для гранулированного (X_{mmm}) и высокодисперсного цеолитов X в различных обменных формах. Из приведенных данных таблиц видно, что равновесные адсорбционные емкости гранулированных образцов на 10-15 % ниже, чем для высокодисперсных образцов.

Таблица 4.21 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ на $A_{C_6H_6}$ цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	$A_{C_6H_6}$ мг/г	Обменная форма цеолита	$A_{C_6H_6}$ мг/г
NaX_{mmm}	228,5	NaX	263,7
$0,47KNaX_{mmm}$	237,3	$0,69KNaX$	254,9
$0,61KNaX_{mmm}$	228,5	$0,75KNaX$	254,9
$0,72KNaX_{mmm}$	228,5	$0,85KNaX$	246,1
$0,36LiNaX_{mmm}$	237,3	$0,40LiNaX$	254,9
$0,50LiNaX_{mmm}$	228,5	$0,53LiNaX$	254,9
$0,61LiNaX_{mmm}$	228,5	$0,67LiNaX$	254,9
$0,44HNaX_{mmm}$	211,0	$0,48HNaX$	228,5
$0,52HNaX_{mmm}$	202,2	$0,55HNaX$	219,7
$0,62HNaX_{mmm}$	193,4	$0,65HNaX$	219,7

Таблица 4.22 - Влияние $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ на A_{C6H6} цеолитов X_{mmm} и X

Обменная форма цеолита	A_{C6H6} мг/г	Обменная форма цеолита	A_{C6H6} мг/г
NaX_{mmm}	228,5	NaX	263,7
$0,46CaNaX_{mmm}$	228,5	$0,48CaNaX$	263,7
$0,67CaNaX_{mmm}$	237,3	$0,70CaNaX$	254,9
$0,81CaNaX_{mmm}$	228,5	$0,80CaNaX$	254,9
$0,35MgNaX_{mmm}$	228,5	$0,37MgNaX$	263,7
$0,39MgNaX_{mmm}$	237,3	$0,40MgNaX$	254,9
$0,50MgNaX_{mmm}$	237,3	$0,55MgNaX$	263,7
$0,58LaNaX_{mmm}$	219,7	$0,60LaNaX$	246,1
$0,79LaNaX_{mmm}$	211,0	$0,83LaNaX$	228,5
$0,87LaNaX_{mmm}$	211,0	$0,89LaNaX$	228,5

Из представленных в таблицах 4.21 и 4.22 результатов также следует, что при переходе от от Na-формы к K-, Ca-, и Mg-формам цеолита X_{mmm} с максимальными степенями обмена существенных изменений в значениях A_{C6H6} и при 20 °C и $P/P_s=0,7$ не наблюдается.

4.2.2 Изучение адсорбционных активностей обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} при осушке и очистке природного газа от примесей сероводорода и углекислого газа

4.2.2.1 Адсорбционные активности обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} при осушке природного газа

На рисунках 4.16 и 4.17 приведены значения адсорбционных активностей при осушке (D_{H_2O}) природного газа различных обменных форм цеолита A_{mmm} . Из представленных данных видно, что при замене катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите A_{mmm} величина D_{H_2O} изменяется в меньшей степени, чем величина A_{H_2O} . Следовательно, фактор изменения доступности внутрикристаллического объема при обмене указанных выше катионов не оказывает заметного влияния на значения D_{H_2O} .

На рисунках 4.18 и 4.19 приведены значения D_{H_2O} тех же обменных форм цеолита X_{mmm} .

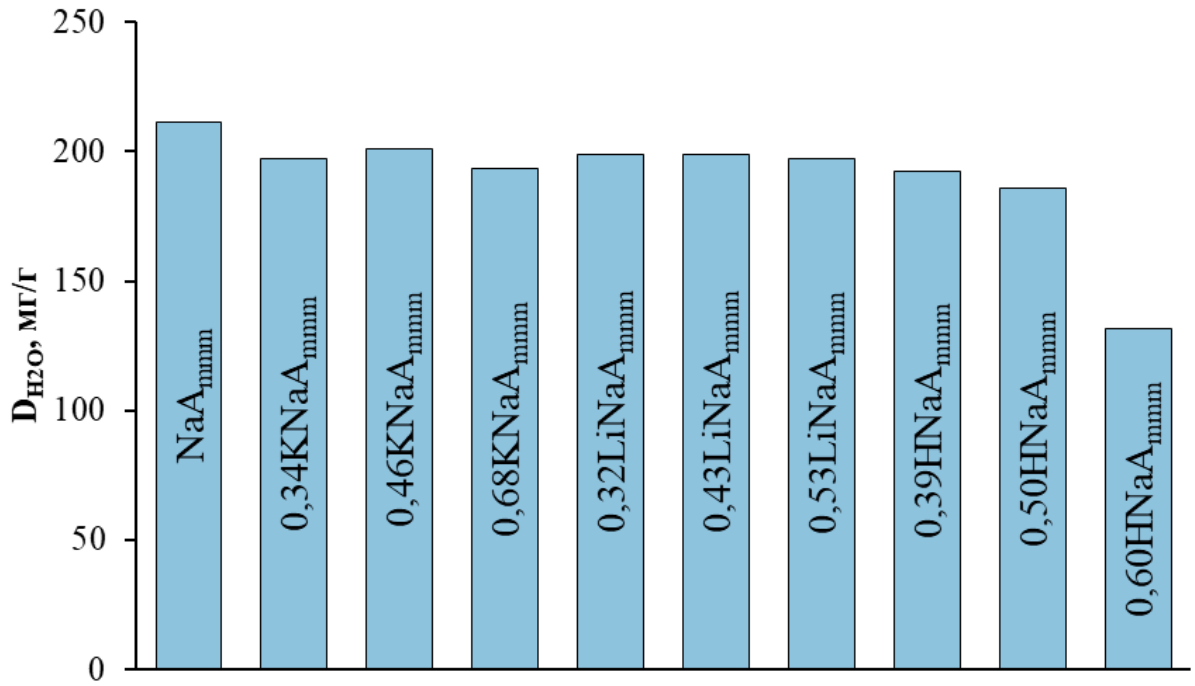


Рисунок 4.16 – Зависимость адсорбционной активности цеолита A_{mmm} при осушке природного газа от замены катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ и H^+

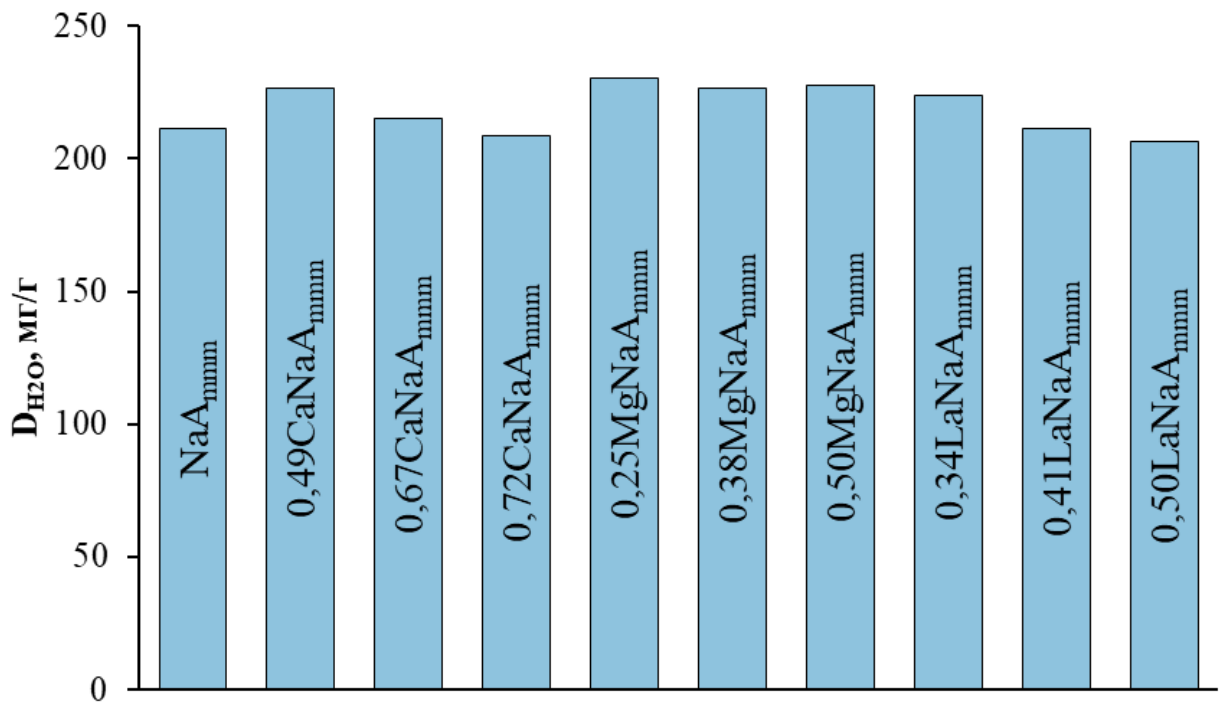


Рисунок 4.17 - Зависимость адсорбционной активности цеолита A_{mmm} при осушке природного газа от замены катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+}

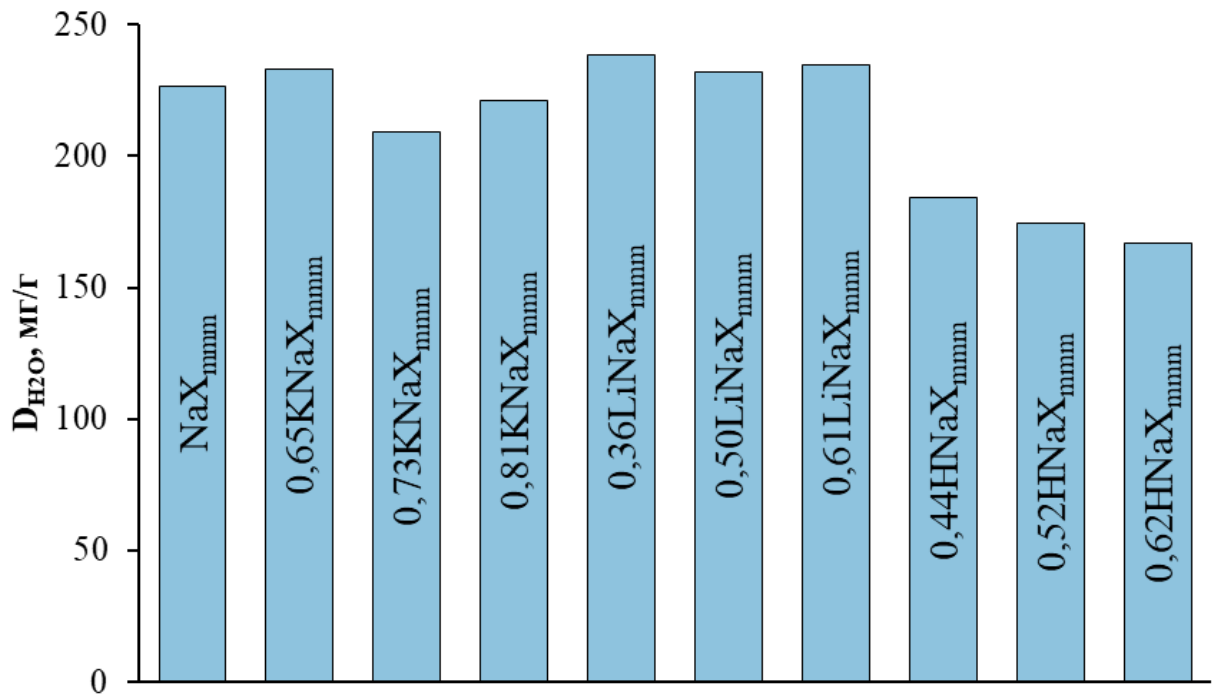


Рисунок 4.18 - Зависимость адсорбционной активности цеолита X_{mmm} при осушке природного газа от замены катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ и H^+

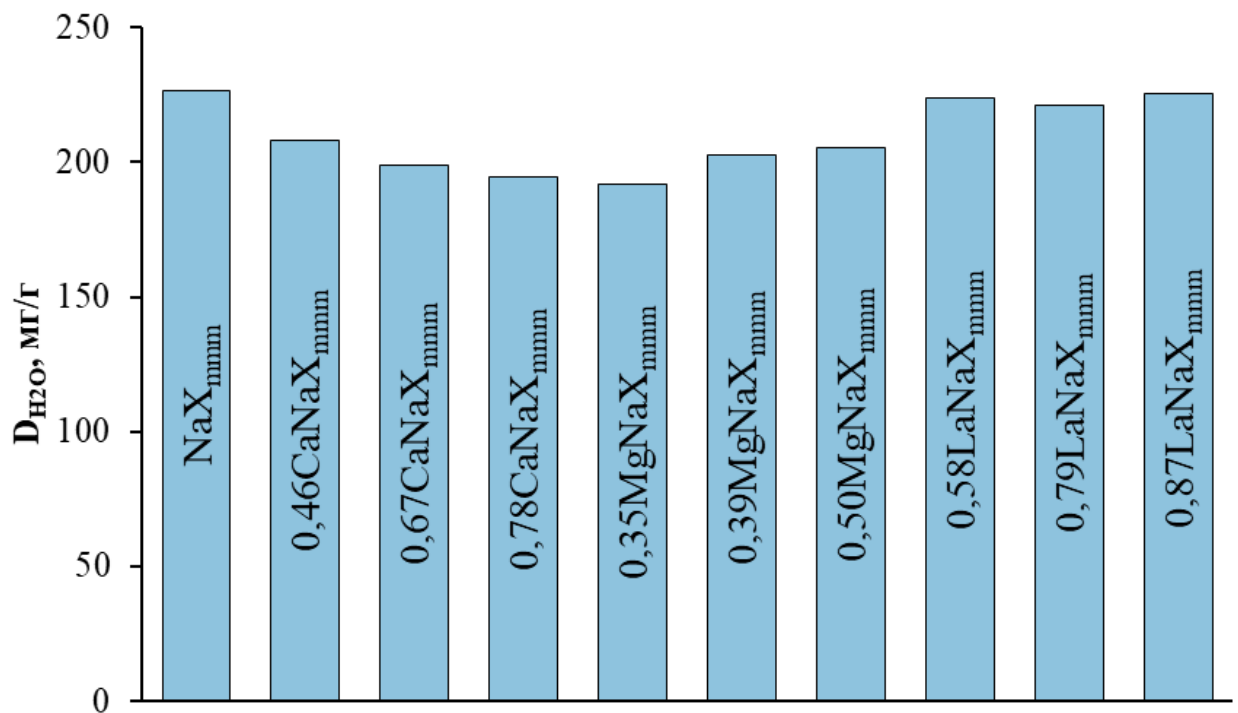


Рисунок 4.19 - Зависимость адсорбционной активности цеолита X_{mmm} при осушке природного газа от замены катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+}

Видно, что для цеолита X_{mmm} при замене катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+} величина $D_{\text{H}_2\text{O}}$ изменяется на более значительную величину и максимальные значения $D_{\text{H}_2\text{O}}$ выше на 10-15 %, чем для цеолита A_{mmm} .

Иные результаты получены при изучении осушки метана на цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} в Н-форме. Из результатов, представленных на рисунках 4.16 и 4.17, видно, что адсорбционные емкости в проточном режиме для цеолита X_{mmm} в Н-форме значительно уменьшаются. Можно предположить, что удаление из внутрискристаллического пространства катионов, способных к взаимодействию с молекулами адсорбата, уменьшает скорости диффузии последних в полости цеолита.

4.2.2.2 Адсорбционные активности обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} при очистке природного газа от примесей сероводорода

Обменные формы цеолита A_{mmm}

В таблице 4.23 приведены результаты исследования влияния химической природы и содержания обменных катионов в цеолите A_{mmm} на адсорбционную активность ($D_{\text{H}_2\text{S}}$) при малой ($1,2 \text{ г/м}^3$) концентрации H_2S в смеси с метаном в проточном адсорбере.

Таблица 4.23 - Адсорбционные активности ($D_{\text{H}_2\text{S}}$) различных обменных форм цеолита A_{mmm} при очистке метана от примесей H_2S

№	Образец	$D_{\text{H}_2\text{S}}$ мг/г
1	NaA_{mmm}	1
2	$0,63\text{KNaA}_{\text{mmm}}$	Не адс.
3	$0,53\text{LiNaA}_{\text{mmm}}$	4,2
4	$0,39\text{HNaA}_{\text{mmm}}$	0,4
5	$0,72\text{CaNaA}_{\text{mmm}}$	5,1
6	$0,45\text{MgNaA}_{\text{mmm}}$	0,6
7	$0,50\text{LaNaA}_{\text{mmm}}$	1

Видно, что при адсорбции H_2S в динамическом режиме определяющим

фактором является размеры входных окон в большие полости цеолита A_{mmm} . Замена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} или Mg^{2+} на 72 и 45 %, соответственно, позволяет увеличить доступность больших полостей цеолита, что приводит к повышению адсорбционной активности по H_2S по сравнению с Na -формой.

В то же время замена катионов Na^+ на катионы H^+ или La^{3+} также увеличивают доступность внутрикристаллических полостей цеолита A_{mmm} , однако образцы $HNaA_{mmm}$ и $LaNaA_{mmm}$ адсорбируют H_2S в незначительных количествах. Причина та же, что и при адсорбции CO_2 - появление кислотных центров.

Обменные формы цеолита X_{mmm}

В таблице 4.24 приведены результаты исследования влияния химической природы и содержания обменных катионов в цеолите X_{mmm} на их адсорбционные емкости (мг/г) по H_2S – D_{H_2S} в проточном адсорбере.

Таблица 4.24 - Адсорбционные активности (D_{H_2S}) различных обменных форм цеолита X_{mmm} при очистке метана от примесей H_2S

№	Образец	D_{H_2S} мг/г
1	NaX_{mmm}	20,5
2	$0,72KNaX_{mmm}$	18,0
3	$0,61LiNaX_{mmm}$	19,8
4	$0,52HNaX_{mmm}$	3,5
5	$0,81CaNaX_{mmm}$	6,3
6	$0,50MgNaX_{mmm}$	7,1
7	$0,87LaNaX_{mmm}$	3,9

Из приведенных в таблице данных видно, что при малой концентрации H_2S в смеси с метаном проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами, поэтому на Li -, Na - и K -формах, для которых характерна максимальная основность по сравнению с другими исследованными обменными формами, H_2S адсорбируется в 3-6 раза больше, чем на остальных обменных формах цеолита A (Таблицы 4.23 и 4.24).

При сопоставлении значений D_{H_2S} Li -, Na - и K -форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm}

можно отметить, что для цеолита типа X они значительно выше.

4.2.2.3 Адсорбционные активности обменных форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} при очистке природного газа от примесей углекислого газа

Обменные формы цеолита A_{mmm}

На рисунках 4.20 и 4.21 приведены результаты исследования влияния химической природы и содержания обменных катионов в цеолите A_{mmm} на их адсорбционные активности (D_{CO_2}) при очистке природного газа от примесей углекислого газа.

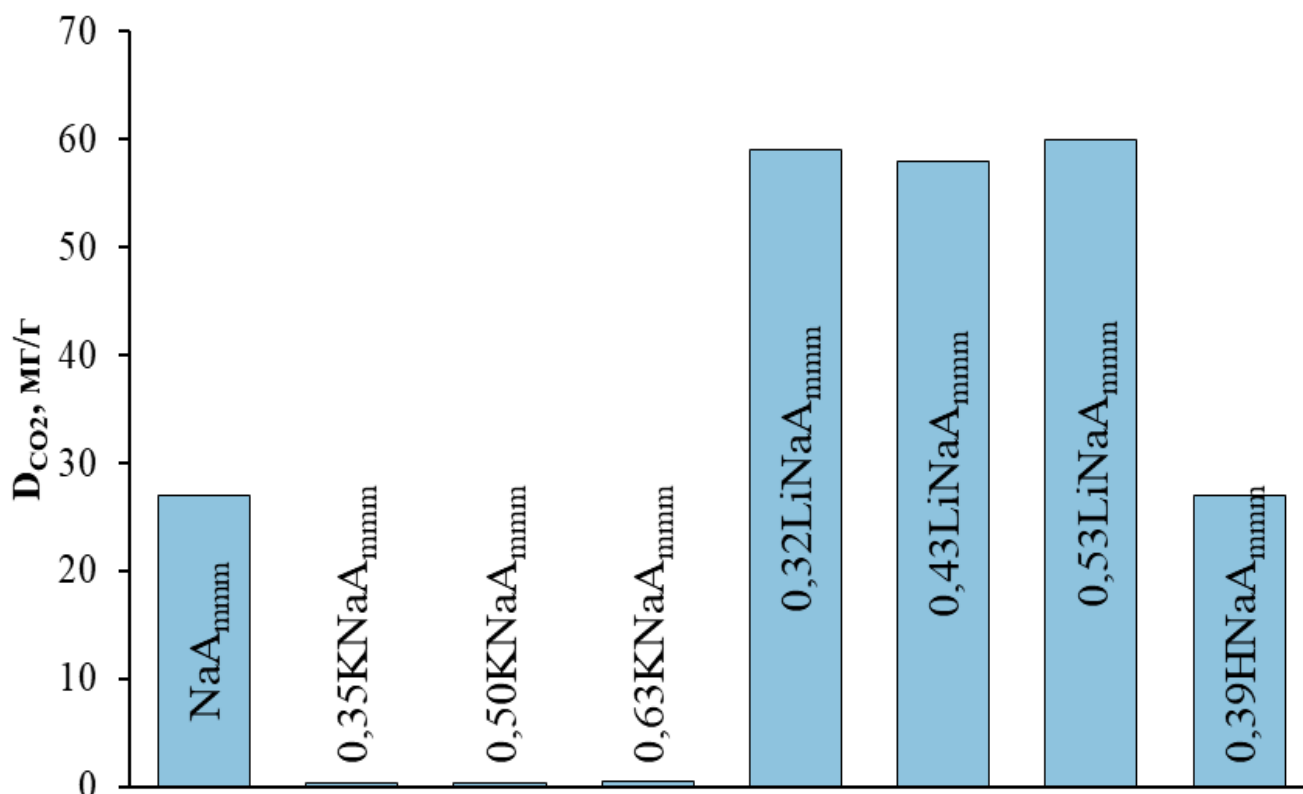


Рисунок 4.20 - Зависимость адсорбционной активности цеолита A_{mmm} при очистке природного газа от примесей углекислого газа от замены катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ и H^+

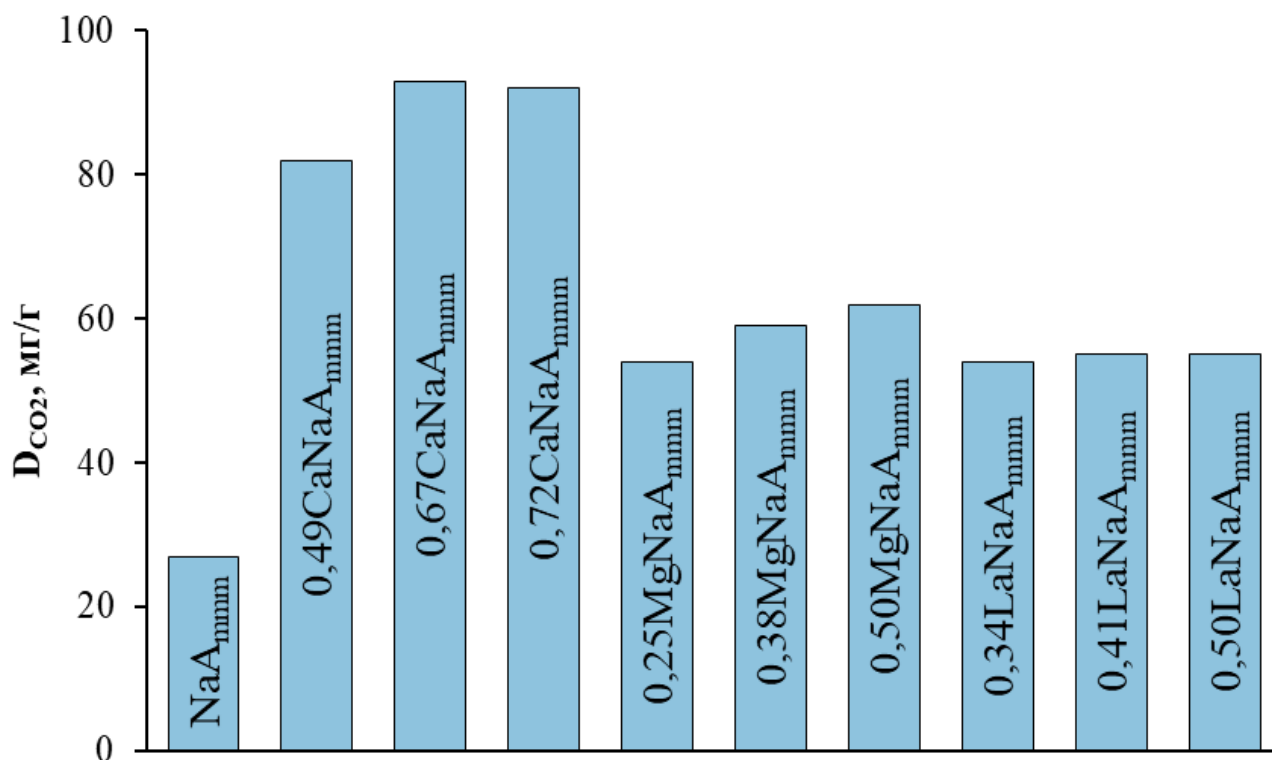


Рисунок 4.21 - Зависимость адсорбционной активности цеолита A_{mmm} при очистке природного газа от примесей углекислого газа от замены катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и La^{3+}

Из приведенных на рисунках 4.20 и 4.21 данных следует, что значения адсорбционных активностей по углекислому газу (D_{CO_2}) для различных обменных форм цеолита A_{mmm} существенно отличаются. Максимальные значения D_{CO_2} характерны для $CaNaA_{mmm}$ с $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, превышающей 0,49. Количество адсорбированного вещества в динамическом режиме, в основном, зависит от скорости диффузии адсорбтива во внутрикристаллический объем. Поэтому увеличение размера входных окон при замене катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} на 49 % и более приводит к увеличению количества адсорбированного CO_2 в динамическом режиме по сравнению с Na-формой цеолита A_{mmm} , хотя их равновесные адсорбционные емкости по CO_2 близки (Таблица 4.14).

При замене катионов Na^+ на катионы Li^+ , Mg^{2+} и La^{3+} в цеолите A_{mmm} значения D_{CO_2} также увеличиваются, но в меньшей степени, чем для образцов

$\text{CaNaA}_{\text{mmm}}$ с близкими степенями обмена. При замене катионов Na^+ на катионы H^+ также происходит увеличение доступности внутрикристаллического пространства цеолита A_{mmm} . Однако на образце $0,39\text{HNaA}_{\text{mmm}}$ не наблюдается увеличение D_{CO_2} по сравнению с NaA_{mmm} . Причина заключается в том, что в цеолите $0,39\text{HNaA}_{\text{mmm}}$ формируются кислотные центры., конкурирующие с молекулами CO_2 , также обладающими кислотными свойствами.

Обменные формы цеолита X_{mmm}

На рисунках 4.22 и 4.23 приведены результаты исследования влияния химической природы и содержания обменных катионов в цеолите X_{mmm} на их адсорбционные активности по углекислому газу (D_{CO_2}) в проточном адсорбере. Из данных, представленных на рисунках 4.22 и 4.23 можно отметить, что при высоких скоростях газового потока различия в значениях D_{CO_2} не превышают ошибки эксперимента для всех обменных форм цеолита X_{mmm} , кроме H- и La-форм.

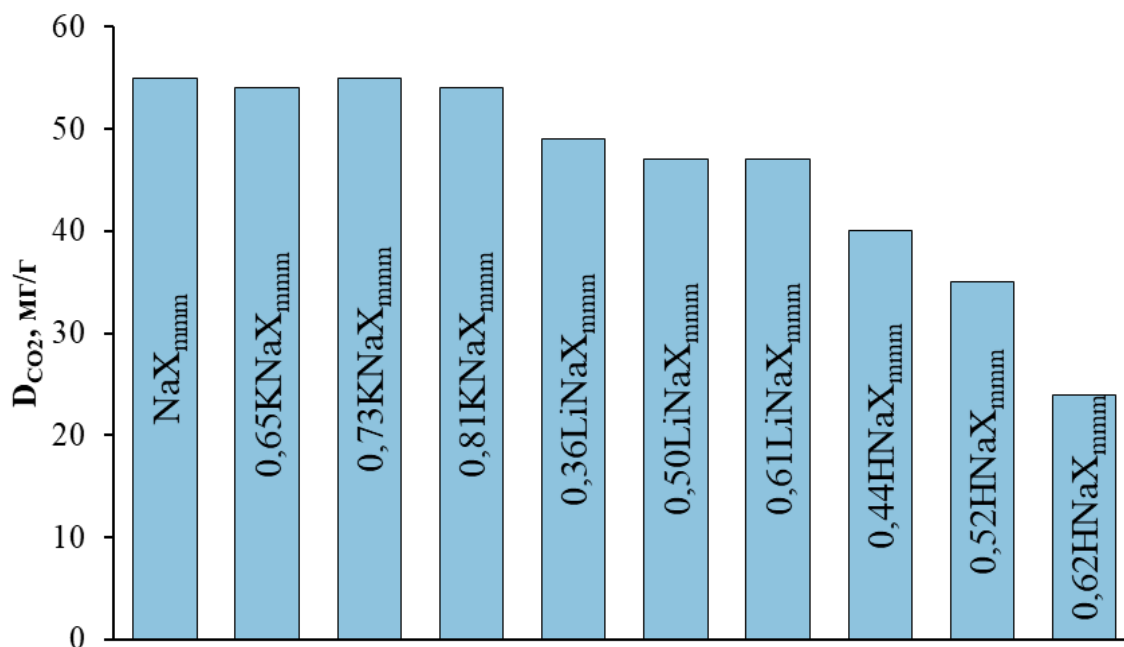


Рисунок 4.22 - Зависимость адсорбционной активности цеолита X_{mmm} при очистке природного газа от примесей углекислого газа от замены катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ и H^+

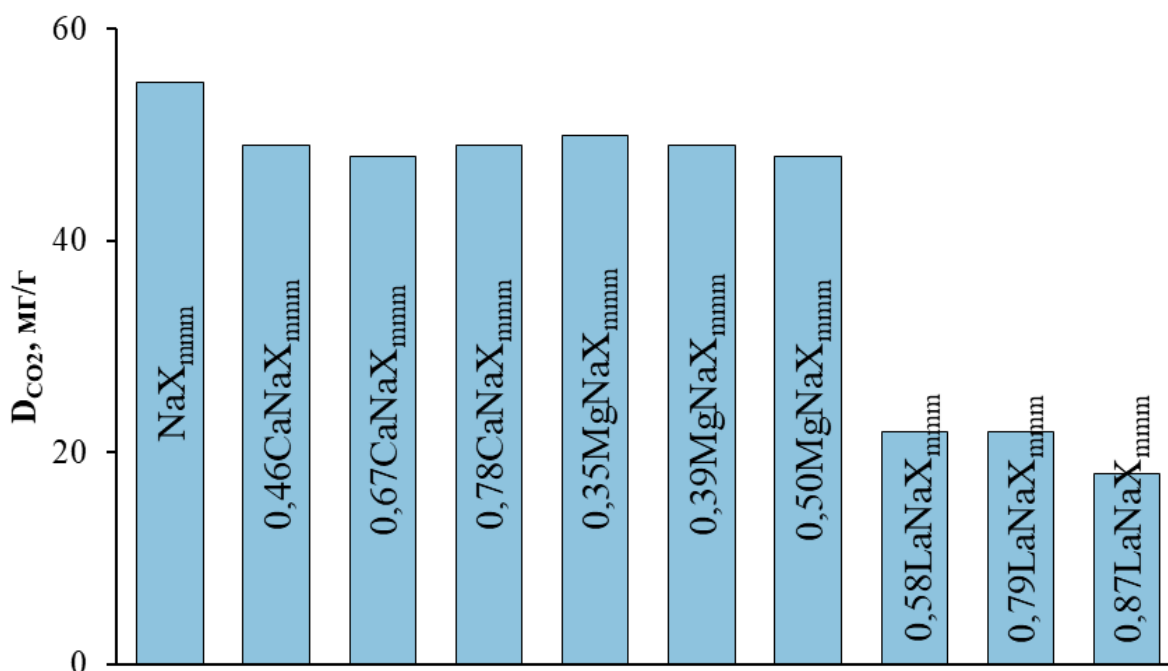


Рисунок 4.23 - Зависимость адсорбционной активности цеолита X_{mmm} при очистке природного газа от примесей углекислого газа от замены катионов Na⁺ на катионы Ca²⁺, Mg²⁺ и La³⁺

Из данных рисунков 4.22 и 4.23 видно, что D_{CO_2} у образцов HNaX_{mmm} и LaNaX_{mmm} в проточном режиме значительно уменьшаются, так как в результате декатионирования у цеолита появляются кислотные свойства. Можно также предположить, что удаление из внутрикристаллического пространства основного количества катионов, способных к взаимодействию с молекулами адсорбата, уменьшает скорости диффузии последних в полости цеолита.

4.2.2.4 Сравнительные испытания гранулированных адсорбентов

В таблице 4.24 представлены результаты сравнительных испытаний полученных в данной работе гранулированных адсорбентов на основе цеолитов А и Х (А_{mmm} и Х_{mmm}) и адсорбентов, гранулированных со связующими материалами, в осушке и очистки от углекислого газа и сернистых соединений природного газа.

Таблица 4.24 - Результаты сравнительных испытаний гранулированных адсорбентов

№	Характеристики	Гранулированные адсорбенты со связующими материалами на основе цеолитов А и Х (ТУ 38.10281-88 изм. 11)	Гранулированные адсорбенты A_{mmmm} и X_{mmmm}
1	Насыпная плотность, г/см ³	не менее 0,60	0,66
2	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ²	не менее 1,0	1,6-1,8
3	Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	не менее 140	228-247
4	Динамическая емкость по углекислому газу, мг/см ³	не менее 40	104-118
5	Динамическая ёмкость по сероводороду, мг/см ³	не менее 9	18-20

Из представленных данных следует, что гранулированные цеолиты А и Х высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой являются высокоэффективными адсорбентами для промышленных процессов осушки и очистки от углекислого газа и сернистых соединений природного газа. Новые сорбенты более эффективны, чем аналоги со связующими материалами

Заключение по главе 4

Выполнено систематическое исследование процесса обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в цеолитах A_{mmmm} и X_{mmmm} .

Показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. При приготовлении HNa -форм цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH_4Na -форм наблюдается

частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm} .

На основе цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} в различных катионообменных формах разработаны адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного и попутного газов (Приложения А и Б), которые более эффективны, чем аналоги со связующими материалами. При осушке и очистке CH_4 максимальные значения адсорбционной активности: по парам H_2O , равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmm} в Ca- и Mg-формах и у цеолита X_{mmm} в Li- и La-формах; по H_2S , равные 18-20,5 мг/г, наблюдаются у цеолита X_{mmm} в Li-, Na- и K-формах; по CO_2 , равные 104-118 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmm} в Ca-форме.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ Y_{mmm}, MOR_{mmm}, ZSM-5_{mmm} ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕХИМИИ И ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

5.1 Изучение влияния постсинтетических обработок на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm}

5.1.1 Изучение влияния декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры гранулированных цеолитов Y_{mmm}

В Na-формах цеолита любого типа отсутствуют «сильные» кислотные центры [248]. Они появляются после замены катионов Na⁺, в первую очередь, на катионы H⁺. Наиболее часто H-форму цеолита того или иного структурного типа синтезируют с помощью замены катионов Na⁺ на катионы NH₄⁺ из водных растворов солей аммония и последующей термообработки. Условия приготовления HNa-форм цеолита Y_{mmm} приведены в главе 2. Приведенные ниже результаты опубликованы в [249]

В результате проведенных исследований показано [249], что в цеолите Y_{mmm} для достижения степени обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ ($\alpha_{(Na \rightarrow H)}$) не менее 0,94 необходимо проводить четыре обмена Na⁺ на NH₄⁺ с двумя промежуточными термообработками при 540 °С в течение 3 – 4 ч в атмосфере воздуха.

Установлено, что при синтезе глубоко декатионированных образцов цеолита Y_{mmm} на стадии термических обработок между обментами наблюдается частичное деалюминирование кристаллической решетки, в результате которого мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ кристаллического каркаса цеолита Y_{mmm} увеличивается с 5,0 у исходного образца до 7,6 у образца со степенью обмена $\alpha_{(Na \rightarrow H)} = 0,94$.

Показано, что кристаллическая решетка образцов цеолита Y_{mmm} более устойчива к термическим обработкам после ионных обменов, чем у высокодисперсного образца цеолита Y с близким значением мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Установлено (Таблица 5.1), что при увеличении степени обмена $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ в цеолите Y_{mmm} с 0,54 до 0,94 концентрация «сильных» кислотных центров (NH_3 десорбируется в интервале температур от 350 до 550 °С) возрастает с 205 до 482 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора. Последняя величина сопоставима с максимальной концентрацией аналогичных центров у высокодисперсного образца цеолита Y с близким значением мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 5.1 – Концентрации «сильных» кислотных центров ($C_{\text{к}}$, мкмоль/г) в образцах цеолита Y_{mmm} с различной степенью обмена катионов Na^+ на катионы H^+ ($\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$)

Наименование образца	$\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$	$C_{\text{к}}$, мкмоль/г
Y_{mmm}	0,54	205
	0,71	362
	0,87	369
	0,94	482

С целью модифицирования свойств порошкообразных цеолитов Y их чаще всего подвергают постсинтетическим обработкам в среде перегретого водяного пара или водных растворов кислот, при которых происходит частичное деалюминирование кристаллического каркаса [250, 251]. Можно предположить, что использование подобных обработок позволит дополнительно управлять кислотными свойствами и характеристиками пористой структурой цеолита Y_{mmm} . Однако, подобные сведения в литературе на момент начала наших исследований отсутствовали.

Анализ водных растворов кислот после обработки ими образцов цеолита 0,75HNa- Y -m и 0,75HNa- Y -m-S показывает отсутствие в них кремния. Результаты определения концентрации алюминия и натрия в этих растворах приведены в

таблице 5.2. Все растворы содержат как катионы натрия, так и катионы алюминия. С увеличением концентрации кислоты с 0,3 до 1,0 н концентрация натрия (в пересчете на Na_2O) изменяется от 0,31 до 3,37 г/л, то есть происходит дополнительное декатионирование образца 0,75HNa-Y-m (Таблица 5.2). При этом обработка растворами азотной кислоты способствует удалению натрия в бóльшей степени, чем обработка растворами лимонной кислоты. Полученные результаты объясняются большей силой азотной кислоты, чем лимонной.

Таблица 5.2 - Содержание Na_2O и Al_2O_3 (г/л) в растворах после обработки цеолитов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S растворами кислот различной концентрации

Условные обозначения образцов	рН раствора	Концентрация, г/л		Условные обозначения образцов	рН раствора	Концентрация, г/л	
		Na_2O	Al_2O_3			Na_2O	Al_2O_3
HNa-Y-m-1	5,0	1,37	0,56	HNa-Y-m-S-1	5,0	2,67	0,46
HNa-Y-m-2	4,5	2,53	3,20	HNa-Y-m-S-2	4,5	3,37	3,36
HNa-Y-m-3	4,3	2,56	4,10	HNa-Y-m-S-3	4,3	3,51	4,62
HNa-Y-m-4	4,2	2,59	5,50	HNa-Y-m-S-4	4,2	3,70	5,41
HNa-Y-m-5	5,0	0,51	1,03	HNa-Y-m-S-5	5,0	0,31	1,47
HNa-Y-m-6	4,5	1,41	4,12	HNa-Y-m-S-6	4,5	1,49	4,75
HNa-Y-m-7	4,2	1,52	6,05	HNa-Y-m-S-7	4,2	1,78	6,21
HNa-Y-m-8	4,0	1,64	7,64	HNa-Y-m-S-8	4,0	2,06	8,36

Во всех растворах присутствует также алюминий, концентрация которого, как и концентрация натрия, повышается с увеличением нормальности кислот (Таблица 5.2). Так, после обработки цеолита 0.75HNa-Y-m 0,3; 0,5; 0,8 и 1,0 н растворами азотной кислоты концентрация алюминия в жидкой фазе составляет, в пересчете на Al_2O_3 , 0,56; 3,20; 4,10 и 5,50 г/л, соответственно. Таким образом, при увеличении концентрации HNO_3 в указанном интервале концентрация металла в растворе возрастает почти в 10 раз. Полученные результаты свидетельствуют о

том, что при обработке раствором HNO_3 с концентрацией 0,3 н и выше происходит заметное dealюминирование образца катализатора. Максимальная степень dealюминирования образца составляет 0,24 (Таблица 5.3) при увеличении концентрации азотной кислоты до 1,0 н. Следует отметить, что при обработке образцов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S раствором лимонной кислоты в жидкую фазу переходит больше алюминия, чем при обработке раствором HNO_3 той же нормальности из-за большой комплексообразующей способности трехосновной кислоты, которой является лимонная кислота.

Таблица 5.3 - Степени декатионирования и dealюминирования образцов цеолитов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S при обработке растворами кислот различной концентрации

Условные обозначения образцов	Степень декатионирования	Степень dealюминирования	Условные обозначения образцов	Степень декатионирования	Степень dealюминирования
HNa-Y-m-1	0,80	0,14	HNa-Y-m-S-1	0,88	0,18
HNa-Y-m-2	0,86	0,18	HNa-Y-m-S-2	0,92	0,24
HNa-Y-m-3	0,91	0,21	HNa-Y-m-S-3	0,93	0,26
HNa-Y-m-4	0,94	0,26	HNa-Y-m-S-4	0,94	0,28
HNa-Y-m-5	0,75	0,16	HNa-Y-m-S-5	0,81	0,20
HNa-Y-m-6	0,79	0,26	HNa-Y-m-S-6	0,86	0,29
HNa-Y-m-7	0,83	0,28	HNa-Y-m-S-7	0,87	0,30
HNa-Y-m-8	0,87	0,30	HNa-Y-m-S-8	0,89	0,32

Наибольшая степень dealюминирования, равная 0,32 (Таблица 5.3), достигается при комбинированной обработке - сначала термопаровая обработка в среде перегретого водяного пара (ТПО), а затем обработка 1,0 н раствором лимонной кислоты. По данным РФА (Рисунок 5.1) при кислотной обработке цеолита 0,75HNa-Y-m в результате dealюминирования кристаллической решетки образца происходит ее частичная аморфизация.

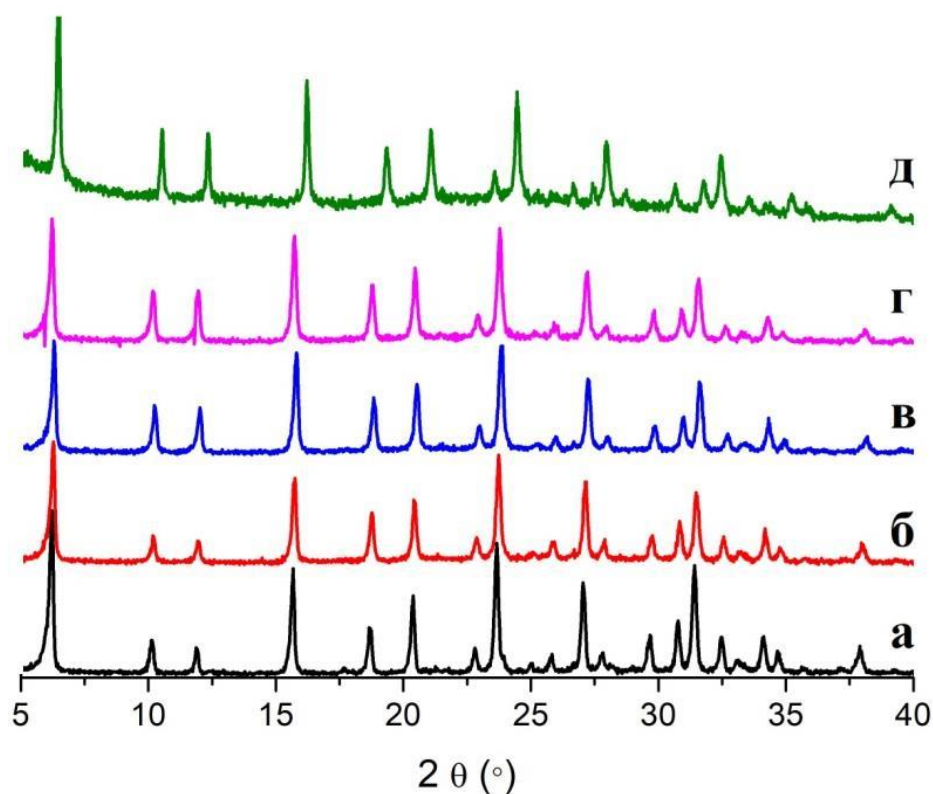


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы образцов цеолита Y_{mmm} до и после постсинтетических обработок: (а) - NaY_{mmm} ; (б) – $0,75HNa-Y-m$; (в) – $0,75HNa-Y-m-S$; (г) - $HNa-Y-m-S-8$; (д) - $HNa-Y-m-8$ (дифрактометр Shimadzu XRD 7000)

С увеличением концентрации кислоты степень кристалличности снижается и после обработки 1,0 н раствором лимонной кислоты она составляет 72 %, в то время как у образца до кислотной обработки она равна 92 % (Таблица 5.4).

В результате ТПО при 540 °С в течение 4 ч аморфизация кристаллической решетки цеолита происходит в незначительной степени (89%) и при последующей обработке растворами азотной и лимонной кислоты различной нормальности степень кристалличности образца $0,75HNa-Y-m-S$ изменяется в меньшей степени, чем образца $0,75HNa-Y-m$ (Таблица 5.4). В этом случае также часть атомов алюминия выходит из решетки, но образующиеся при этом дефекты успевают заполняться атомами кремния. Последующая обработка растворами кислот способствует преимущественному удалению внеклеточного алюминия, что позволяет цеолиту $0,75HNa-Y-m-S$ сохранять относительно высокую степень

кристалличности. Даже после обработки 1,0 н раствором лимонной кислоты она составляет 86%. При этом модуль кристаллической решетки в цеолите увеличивается с 5,4 у образца 0,75HNa-Y-m до 8,6 у образца HNa-Y-m-S-8.

Таблица 5.4 - Степень кристалличности, параметр ячейки (a_0) и модуль (M) кристаллической решетки цеолитов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S до и после обработки растворами кислот

Условное обозначение образца	СК	a_0	M	Условное обозначение образца	СК	a_0	M
0,75HNa-Y-m	92	24,5319	5,4	0,75HNa-Y-m-S	89	24,5187	5,6
HNa-Y-m-1	88	24,5167	5,8	HNa-Y-m-S-1	88	24,4810	6,8
HNa-Y-m-2	83	24,4810	6,8	HNa-Y-m-S-2	88	24,4682	7,2
HNa-Y-m-3	75	24,4511	7,8	HNa-Y-m-S-3	86	24,4594	7,4
HNa-Y-m-4	72	24,4411	8,0	HNa-Y-m-S-4	86	24,4418	8,0
HNa-Y-m-5	83	24,5104	6,0	HNa-Y-m-S-5	88	24,4433	8,0
HNa-Y-m-6	76	24,4609	7,4	HNa-Y-m-S-6	88	24,4396	8,2
HNa-Y-m-7	74	24,4533	7,8	HNa-Y-m-S-7	86	24,4311	8,4
HNa-Y-m-8	72	24,4383	8,2	HNa-Y-m-S-8	86	24,4290	8,6

Условные обозначения: СК – степень кристалличности, %; a_0 – параметр элементарной ячейки; M – отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Степень кристалличности цеолита Y хорошо коррелируется с величиной равновесной адсорбционной емкости по парам воды $A_{\text{H}_2\text{O}}$, которая определяется объемом микропор образца. У цеолита со степенью кристалличности близкой к 100% значение $A_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет 300 мг/г. В таблице 5.5 приведены значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$ цеолитов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S до и после обработки растворами кислот различной концентрации. Из данных таблицы 5.5 видно, что обработка образца 0,75HNa-Y-m 0,3 н раствором азотной кислоты приводит к снижению значений $A_{\text{H}_2\text{O}}$ с 280 до 260 мг/г из-за уменьшения объема микропор в результате частичного разрушения кристаллической решетки. Увеличение концентрации азотной кислоты с 0,3 до 1,0 н вызывает дальнейшее снижение указанной выше характеристики до 220 мг/г. Аналогичное снижение значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается при обработке того же образца растворами лимонной кислоты.

Таблица 5.5 - Значения A_{H_2O} цеолитов 0,75HNaY-m и 0,75HNaY-S до и после постсинтетических обработок

Условные обозначения образцов	A_{H_2O} , мг/г	Условные обозначения образцов	A_{H_2O} , мг/г
0,75HNa-Y-m	280	0,75HNa-Y-m-S	270
HNa-Y-m-1	260	HNa-Y-m-S-1	260
HNa-Y-m-2	250	HNa-Y-m-S-2	260
HNa-Y-m-3	230	HNa-Y-m-S-3	250
HNa-Y-m-4	220	HNa-Y-m-S-4	250
HNa-Y-m-5	250	HNa-Y-m-S-5	260
HNa-Y-m-6	230	HNa-Y-m-S-6	260
HNa-Y-m-7	220	HNa-Y-m-S-7	250
HNa-Y-m-8	220	HNa-Y-m-S-8	250

В целом можно сделать вывод о снижении значений A_{H_2O} для образца 0,75HNa-Y-m после кислотной обработки при повышении концентрации азотной и лимонной кислот с 0,3 до 1,0 н, которое объясняется частичным разрушением микропор кристаллической решетки цеолита (Таблица 5.5). Для образца 0,75HNa-Y-m-S после кислотных обработок уменьшение значений A_{H_2O} происходит в меньшей степени.

На рисунке 5.2 приведены спектры ЯМР ^{27}Al для цеолитов Y_{mmm} , 0,75HNa-Y-m, HNa-Y-m-8, 0,75HNa-Y-m-S и HNa-Y-m-S-8: спектры а, б, в, г и д, соответственно.

В алюмосиликатах при образовании связи Al-O-Si для атомов алюминия характерно тетраэдрическое окружение по кислороду (сигнал в спектре ЯМР в области от 50 до 80 м.д.), так как он изоморфно замещает кремний в каркасе цеолита. При образовании связей -Al-O-Al- наблюдается октаэдрическое окружение по кислороду (сигнал в спектре ЯМР в области от -10 до 10 м.д.), что часто связывают с формированием фазы оксида алюминия. В спектре цеолита после его синтеза (Рисунок 5.2 а) наблюдается один сигнал в области от 50 до 80 м.д. Полученные результаты свидетельствуют о том, что все атомы алюминия в образце находятся в его кристаллической решетке. В спектре цеолита 0,75HNa-Y-

m (Рисунок 5.2 б) появляется второй сигнал в области от -10 до 10 м.д небольшой интенсивности, который объясняется присутствием алюминия в октаэдрическом окружении, причина его появления - частичное деалюминирование кристаллической решетки при термической обработке NH_4 - формы с образованием внеклеточных форм алюминия.

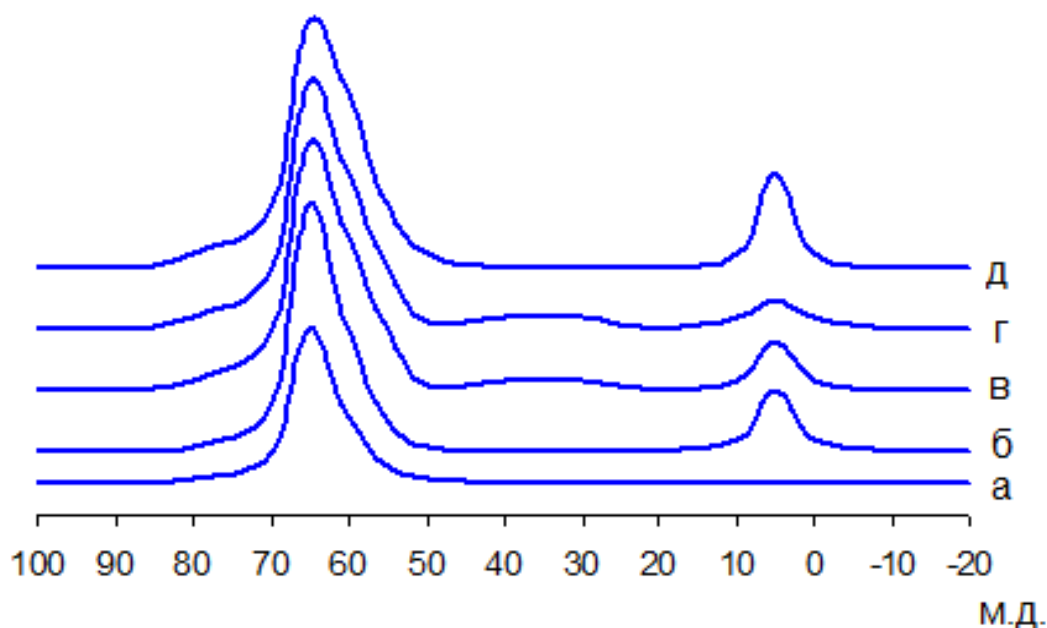


Рисунок 5.2 – Спектры ЯМР ^{27}Al для образцов: (а) NaY_{mmm} ; (б) 0.75HNa-Y-m ; (в) HNa-Y-m-8 ; (г) 0.75HNa-Y-m-S ; (д) HNa-Y-m-S-8

Обработка цеолита $0,75\text{HNa-Y-m}$ 1,0 н раствором лимонной кислоты (Рисунок 5.2 в) позволяет уменьшить долю внеклеточного алюминия, но приводит к частичному нарушению упорядоченности кристаллической решетки цеолита, что видно по наличию сигнала от 30 до 40 м.д., характерного для пентакоординированного алюминия.

Термопаровая обработка образца $0,75\text{HNa-Y-m}$ (Рисунок 5.2 г) не приводит к увеличению доли алюминия в октаэдрическом окружении, однако в спектре также, как и при кислотной обработке, появляется слабый сигнал от 30 до 40 м.д., причиной появления которого является нарушение упорядоченности кристаллической решетки цеолита и частичное ее разрушение.

Кислотная обработка цеолита $0,75\text{HNa-Y-m-S}$ (Рисунок 5.2 д) приводит к

удалению пентакоординированного алюминия, а также к незначительному увеличению доли вне решеточного алюминия по сравнению с исходным образцом.

Результаты исследования кислотных свойств цеолитов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S до и после обработки растворами азотной и лимонной кислот методом ТПД NH_3 приведены на рисунке 5.3.

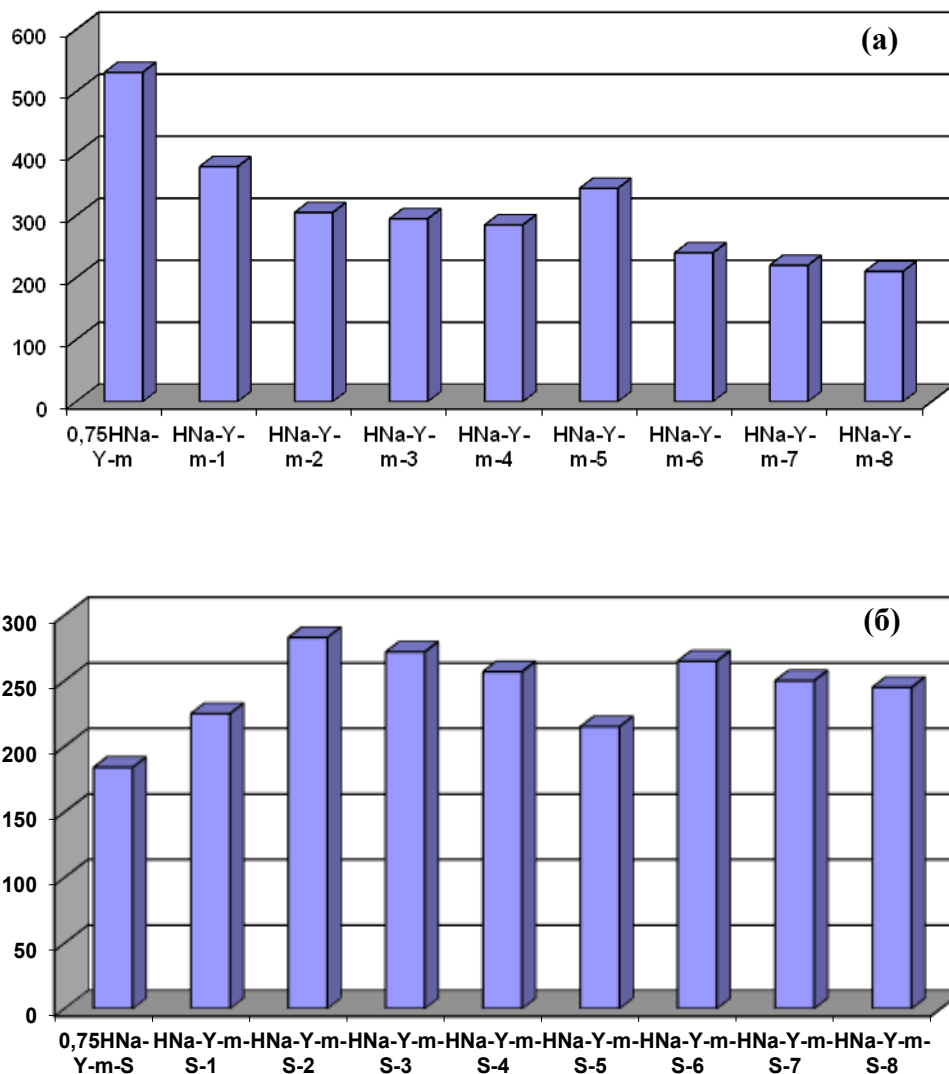


Рисунок 5.3 - Изменение концентрации «сильных» (количество десорбируемого аммиака в интервале температур 350-550 °С, мкмоль/г) кислотных центров при кислотных обработках образцов 0,75HNa-Y-m (а) и 0,75HNa-Y-m-S (б)

Видно, что при кислотной обработке образца цеолита 0,75HNa-Y-m 0,3 н растворами азотной и лимонной кислот концентрация «сильных» кислотных центров снижается с 531 до 379 и 344 мкмоль/г, соответственно. При дальнейшем

увеличении нормальности растворов кислот концентрация «сильных» кислотных центров монотонно уменьшается. Наблюдаемое снижение количества «сильных» кислотных центров обусловлено частичным dealюминированием и аморфизацией кристаллической решетки цеолита. Следует отметить, что при обработке цеолита 0,75HNa-Y-m растворами лимонной кислоты количество кислотных центров снижается в большей степени, чем при обработке растворами азотной кислоты. Полученные результаты объясняются большей степенью dealюминирования в первом случае.

Термопаровая обработка цеолита 0,75HNa-Y-m (образец 0,75HNa-Y-m-S) приводит к ещё большему снижению количества «сильных» кислотных центров, а именно, до 184 мкмоль/г, во-первых, вследствие выхода части атомов алюминия из решетки, во-вторых, из-за блокировки кислотных центров внеклеточными видами алюминия. Последующая обработка цеолита 0,75HNa-Y-m-S 0,5 н растворами азотной и лимонной кислот приводит к увеличению количества «сильных» кислотных центров до 283 и 265 мкмоль/г. Полученные результаты объясняются удалением как внеклеточных атомов алюминия, так и пентакоординированного нерешеточного алюминия. При дальнейшем увеличении нормальности растворов кислот до 0,8 мкмоль/г и выше количество «сильных» кислотных центров снова уменьшается из-за дополнительного удаления атомов алюминия уже из решетки цеолита.

На рисунке 5.4 приведены ИК-спектры адсорбированного пиридина для образцов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S в области от 1400 до 1600 см⁻¹.

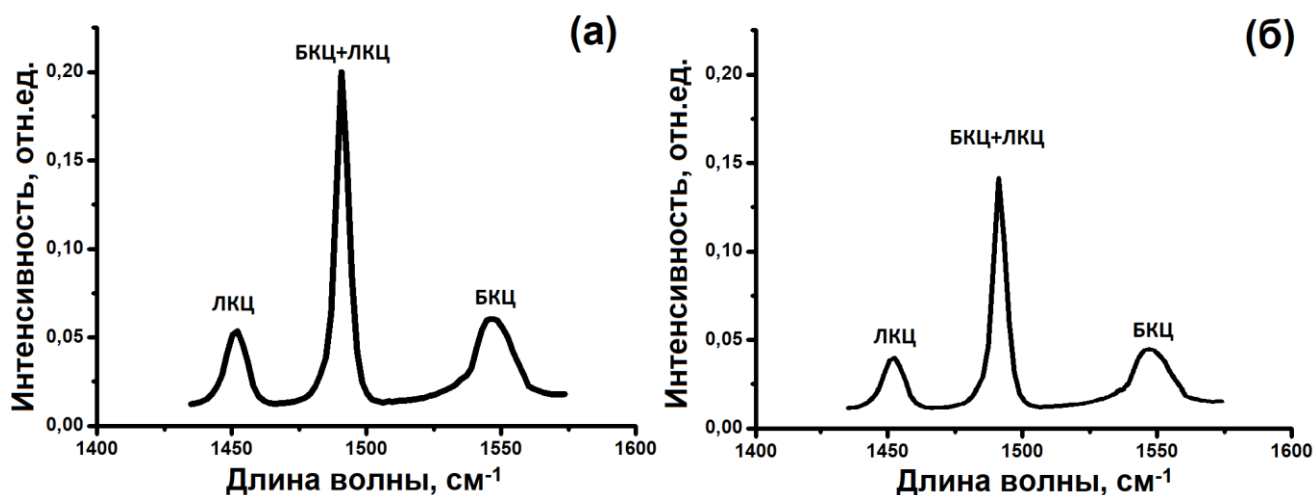


Рисунок 5.4 – ИК - спектры адсорбированного пиридина для образцов:

(а) 0,75HNa-Y-m и (б) 0,75HNa-Y-m-S

В спектрах адсорбированного пиридина полосы поглощения при 1545 и 1455 см^{-1} относятся к пиридину, адсорбированному на Бренстедовских (БКЦ) и Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ), соответственно [164]. Полосу поглощения при 1490 см^{-1} относят к пиридину, адсорбированному на обоих типах центров.

В таблице 5.6 приведены результаты расчета концентраций ЛКЦ и БКЦ в образцах 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S до и после кислотных обработок по данным ИК - спектроскопии адсорбированного пиридина.

Таблица 5.6 – Концентрации кислотных центров образцов 0,75HNaY-m и 0,75HNaY-S до и после постсинтетических обработок по данным ИК - спектроскопии адсорбированного пиридина

Условные обозначения образцов	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г	Условные обозначения образцов	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
0,75HNa-Y-m	501	667	0,75HNa-Y-m-S	164	412
HNa-Y-m-1	342	545	HNa-Y-m-S-1	205	421
HNa-Y-m-2	275	489	HNa-Y-m-S-2	258	440

HNa-Y-m-3	262	473	HNa-Y-m-S-3	247	430
-----------	-----	-----	-------------	-----	-----

Продолжение таблицы 5.6

HNa-Y-m-4	252	407	HNa-Y-m-S-4	232	419
HNa-Y-m-5	314	490	HNa-Y-m-S-5	175	415
HNa-Y-m-6	225	455	HNa-Y-m-S-6	243	419
HNa-Y-m-7	195	450	HNa-Y-m-S-7	225	435
HNa-Y-m-8	285	428	HNa-Y-m-S-8	218	410

Условные обозначения:

БКЦ – концентрация Бренстедовских кислотных центров

ЛКЦ – концентрация Льюисовских кислотных центров

Из приведенных в таблице 5.6 результатов можно отметить, что в исходном образце концентрация обоих типов кислотных центров вдвое выше, чем в образце после термопаровой обработки. Полученные результаты, как было отмечено выше, объясняются выходом части атомов алюминия из решетки и блокировкой кислотных центров вне решеточными видами алюминия. Характер изменения значений концентрации БКЦ по данным по данным ИК - спектроскопии адсорбированного пиридина (Таблица 5.6) и «сильных» кислотных центров по данным ТПД NH_3 (Рисунок 5.3) для образцов 0,75HNa-Y-m и 0,75HNa-Y-m-S, обработанных кислотами, аналогичен.

На рисунке 5.5 приведена изотерма адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образца 0,75HNa-Y-m. Для образцов этого цеолита, подвергнутых различным постсинтетическим обработкам, наблюдаются аналогичные изотермы. Для образца 0,75HNa-Y-m наблюдается изотерма IV типа с петлей гистерезиса типа H1 [252] с резким подъемом при давлении $P/P_0 \sim 1$, которая характерна для мезо-макропористых материалов. Следует отметить, что для образца 0,75HNa-Y-m также характерен резкий подъем при низких давлениях, что говорит о наличии микропор. Размер мезопор, определенный методом ВЖН (Barrett-Joyner-Halendy), для образца 0,75HNa-Y-m лежит в области от 2 до 30 нм с максимумом при 5 нм (Рисунок 5.5 б).

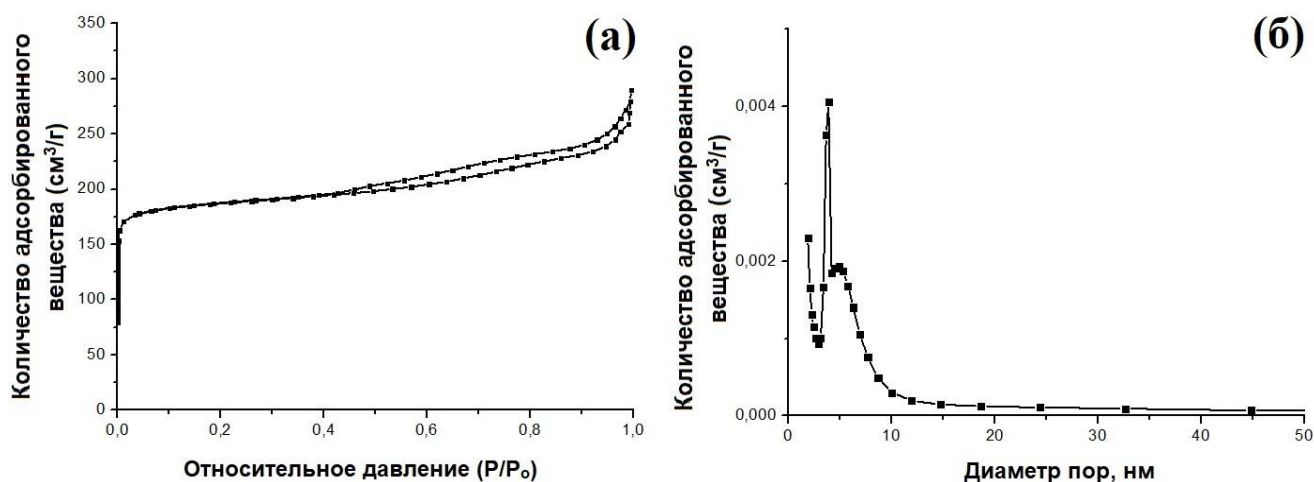


Рисунок 5.5 –Изотерма адсорбции-десорбции азота (а); распределение пор по размеру для образца 0,75HNa-Y-m (б)

В таблице 5.7 приведены характеристики пористой структуры по данным адсорбции-десорбции азота и водопоглощению.

Таблица 5.7 - Характеристики пористой структуры образцов цеолита 0,75HNa-Y-m до и после постсинтетических обработок

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$
0.75HNa-Y-m	664	0,28	0,15	0,54
HNa-Y-m-8	369	0,22	0,16	0,49
0.75HNa-Y-m-S	556	0,27	0,19	0,53
HNa-Y-m-S-8	543	0,25	0,20	0,48

Из приведенных данных видно, что пористая структура образца 0,75HNa-Y-m характеризуется удельной поверхностью 664 $\text{м}^2/\text{г}$, суммарным объемом, объемом микро-, и мезопор 0,54, 0,28 и 0,15 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно.

Следует отметить, что в результате постсинтетических обработок в исследованных условиях наблюдается уменьшение удельной поверхности, объема микро- и макропор, при этом увеличивается объем мезопор, а интервал их размеров (3 -10 нм) почти не изменяется.

5.1.2 Изучение процесса декатионирования и деалюминирования на химический и фазовый состав, кислотные свойства и характеристики пористой структуры цеолитов MOR_{mmm}

В литературе [253-256] приведены результаты исследования процессов декатионирования и деалюминирования на характеристики порошкообразного морденита. В то же время для цеолита MOR_{mmm} эти сведения отсутствуют, поэтому данный подраздел посвящен изучению этого вопроса. Результаты, приведенные в данном подразделе, опубликованы в [257, 258].

Условия декатионирования и деалюминирования цеолита MOR_{mmm} приведены в главе 2.

В результате исследования ионного обмена катионов Na⁺ на катионы NH₄⁺ в цеолите NaMOR_{mmm} установлено, что обмен в нем происходит медленнее, чем в порошкообразном цеолите и степень декатионирования после четырех обменных обработок составляет 92-93% [258]. Основная причина меньшего значения декатионирования в цеолите MOR_{mmm} заключается в том, что его гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов. Следует отметить, что увеличение количества обменов больше четырех не приводит к дальнейшему снижению остаточного содержания натрия.

Влияние значения степени обмена α_{Na} в цеолите MOR_{mmm} на количество «сильных» (C_{NH_3} , мкмоль/г) кислотных центров (количество аммиака, десорбируемое в интервале температур 350-550⁰С) приведено в таблице 5.8. Видно, что при увеличении значения α_{Na} с 0,6 до 0,93 возрастает концентрация «сильных» кислотных центров [257].

В дальнейшем изучено влияние параметров постсинтетических обработок в среде водяного пара и водных растворах лимонной кислоты цеолита MOR_{mmm} в H-форме.

Таблица 5.8 – Концентрации «сильных» кислотных центров (C_k , мкмоль/г) в образцах цеолитов MOR_{mmm} с различной степенью обмена катионов Na^+ на катионы H^+ ($\alpha_{(Na \rightarrow H)}$)

Наименование образца	$\alpha_{(Na \rightarrow H)}$	C_k , мкмоль/г
MOR_{mmm}	0,60	150
	0,82	250
	0,91	300
	0,93	320

В таблице 5.9 приведены результаты определения содержания кремния и алюминия в жидкой фазе после обработки растворами лимонной кислоты различной концентрации. Видно, что в растворах с концентрацией кислоты 0,3 н и выше присутствует алюминий, содержание которого возрастает при увеличении концентрации кислоты. Так, после обработки образца цеолита MOR_{mmm} в NH_4 -форме 0,3; 0,5 и 0,9 н растворами лимонной кислоты концентрация алюминия в растворе составляет 1,47; 2,13 и 3,44 г/л, соответственно, т.е. возрастает более чем в 2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке раствором лимонной кислоты с концентрацией 0,3 н и выше происходит заметное dealюминирование образца цеолита. Степень dealюминирования цеолита NH_4 - MOR_{mmm} при обработке 0,3 н раствором кислоты составляет 4,8% (Таблица 5.9) и достигает 22,8 % при увеличении концентрации кислоты до 0,9 н. Следует отметить, что после обработки образца H-MORm-US раствором лимонной кислоты той же нормальности степень dealюминирования выше, чем образца NH_4 - MOR_{mmm} (Таблица 5.9). Ее максимальное значение в исследованных условиях составляет 40,1 % при концентрации лимонной кислоты 0,9 н.

Таблица 5.9 - Концентрации Al и Si в растворах лимонной кислоты после обработки цеолитов $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ и H-MOR_m-US, степень их деалюминирования, степень кристалличности (СК), модуль кристаллической решетки (М) полученных образцов

Образец	Концентрация, г/л		Степень деалюминирования*, %	СК, %	М
	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
$\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$	-	-	-	92	10,0
H-MOR _m -0,1 _H	отс.	отс.	0	92	10,0
H-MOR _m -0,3 _H	1,47	отс.	4,8	92	10,5
H-MOR _m -0,5 _H	2,13	отс.	10,8	92	11,2
H-MOR _m -0,9 _H	3,44	отс.	22,8	85	13,0
H-MOR _m -US	-	-	-	92	10,0
H-MOR _m -US-0,1 _H	1,82	отс.	5,9	92	10,6
HMOR _m -US-0,3 _H	3,44	отс.	13,9	92	11,6
HMOR _m -US-0,5 _H	4,75	отс.	25,1	92	13,4
HMOR _m -US-0,9 _H	5,58	отс.	40,1	92	17,0
микро- NH_4MOR	-	-	-	98	10,0
микро-H-MOR-0,9 _H	5,02	отс.	29,1	74	14,1
микро-H-MOR-US-0,9 _H	8,38	отс.	50,0	80	20,0

* - степень деалюминирования цеолита рассчитана относительно содержания Al₂O₃ в образце HMOR_{mmm}

Высокие значения степени деалюминирования образца H-MOR_m-US объясняются тем, что в процессе термопаровой обработки цеолита произошло частичное деалюминирование его кристаллического каркаса и выход части алюминия в каналы. Поэтому при последующей кислотной обработке эта часть алюминия удаляется из цеолита быстрее, чем из кристаллической решетки.

Из сравнения результатов деалюминирования образцов порошкообразного и гранулированного морденита (Таблица 5.9) следует, что в первом случае степень удаления алюминия выше, из-за большей поверхности взаимодействия твердой фазы с раствором, чем во втором случае.

На основе результатов РФА образцов цеолита $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ до и после кислотной обработки рассчитаны величины относительной степени

кристалличности цеолита (Таблица 5.9). Можно отметить, что при обработке 0,5 н раствором лимонной кислоты степень кристалличности цеолита не изменяется. Повышение концентрации кислоты до 0,9 н приводит к снижению степени кристалличности до 85 %. Частичная аморфизация образца $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ в этом случае происходит из-за того, что атомы алюминия из кристаллической решетки удаляются быстрее, чем атомы кремния успевают занять освободившиеся места.

Следует отметить, что в тех же условиях обработки степень кристалличности порошкообразного образца снижается до 74 %, так как удаляется больше алюминия.

При dealюминировании образца H-MORm-US раствором лимонной кислоты концентрации 0,9 н степень кристалличности не изменяется (образец H-MORm-US-0,9н). Полученные результаты объясняются тем, что при обработке образца H-MORm-US удаляется, в первую очередь, внеклеточный алюминий и dealюминированная кристаллическая решетка становится более устойчивой к обработке растворами лимонной кислоты.

В алюмосиликатах для атомов алюминия, находящихся в силикатной решетке, характерно тетраэдрическое окружение по кислороду с сигналом в спектре ВМУ ЯМР ^{27}Al от 50 до 60 м.д. Атомы алюминия, которые не входят в кристаллическую решетку, могут формировать внеструктурные микрофазы Al_2O_3 . Для них характерен сигнал в спектре ВМУ ЯМР ^{27}Al от 0 до 10 м.д.

На рисунке 5.6 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов микро-НМОР, $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$, H-MORm-US и H-MORm-US-0,9н. На спектре образца микро-НМОР присутствует только один сигнал в интервале от 50 до 60 м.д., который указывает на высокую степень кристалличности образца и отсутствие алюминия вне кристаллической решетки.

Для образца $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$ кроме основного сигнала от 50 до 60 м.д. наблюдается слабый сигнал от 0 до 10 м.д., который свидетельствует о наличии небольшой части атомов алюминия вне кристаллической решетки. По данным РФА степень кристалличности этого образца составляет 92 %.

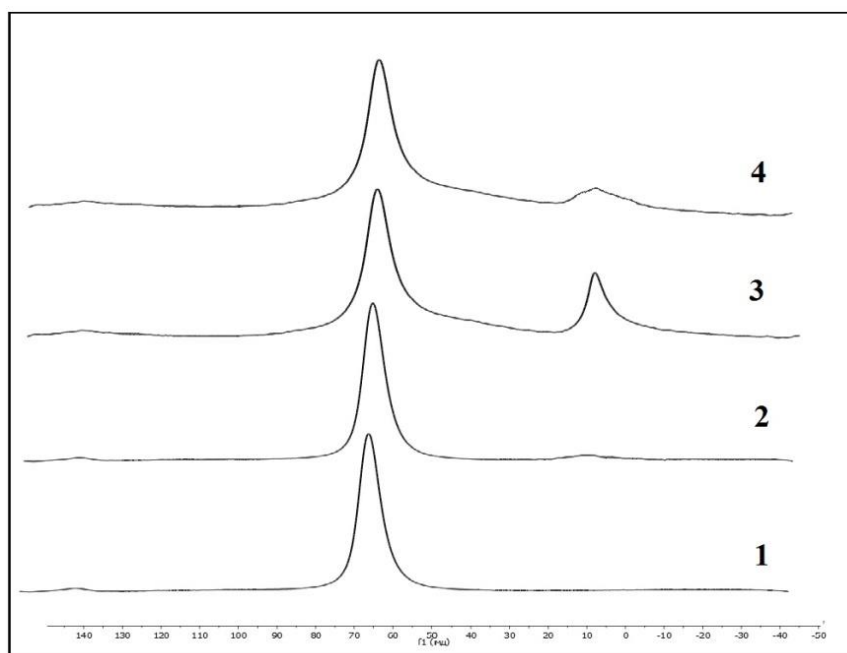


Рисунок 5.6 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al синтезированных образцов:
 1 – микро-NMOR; 2 – $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$; 3 – H-MORm-US; 4 – H-MORm-US-0,9н

В образце H-MORm-US, приготовленном термопаровой обработкой цеолита $\text{NH}_4\text{MOR}_{\text{mmm}}$, интенсивность сигнала в интервале 0 до 10 м.д. возрастает за счет выхода части атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита. После дополнительной обработки образца раствором лимонной кислоты данный сигнал резко уменьшается. Таким образом, в исследованных условиях кислотной обработки в основном удаляется алюминий, вышедший из решетки образца при ТПО.

В таблице 5.10 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Так, образец NMOR_{mmm} характеризуется удельной поверхностью по БЭТ $430 \text{ м}^2/\text{г}$, объемами микро- и мезопор $0,15$ и $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. При кислотной обработке $0,9 \text{ н}$ раствором лимонной кислоты (образец H-MORm-0,9н) объем микропор уменьшается до $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$ за счет их частичного разрушения, и формируются дополнительные мезопоры ($0,21 \text{ см}^3/\text{г}$). При термопаровой обработке (образец H-MORm-US) также появляются мезопоры за счет частичного разрушения микропор. Максимальный объем мезопор, равный $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$,

формируется при комбинированной обработке (образец H-MOR_m-US-0,9_H). При этом, как уже отмечалось, кристаллическая решетка цеолита практически не разрушается.

Таблица 5.10 – Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
H-MOR _{mmm}	430	0,15	0,18
H-MOR _m -0,5 _H	398	0,14	0,21
H-MOR _m -0,9 _H	378	0,13	0,21
H-MOR _m -US	387	0,12	0,21
H-MOR _m -US-0,5 _H	372	0,13	0,22
H-MOR _m -US-0,9 _H	362	0,12	0,23
микро-HMOR	456	0,16	0,04
микро-H-MOR-0,9 _H	389	0,10	0,18
микро-H-MOR-US-0,9 _H	392	0,09	0,20

Образец микро-HMOR является микропористым, объем мезопор составляет всего 0,04 см³/г. После его кислотной обработки объем микропор образца уменьшается с 0,16 до 0,10 см³/г из-за их частичного разрушения с образованием мезопор, поэтому объем последних увеличивается до 0,18 см³/г. В результате комбинируемой обработки наблюдается еще большее уменьшение микропор и увеличение объема мезопор. Так, у образца микро-H-MOR-US-0,9_H объем мезопор составляет 0,20 см³/г.

По данным термопрограммируемой десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака (Таблица 5.11) максимальная концентрация «сильных» кислотных центров для образца HMOR_{mmm} составляет 332 мкмоль NH₃/г. При его кислотной обработке наблюдается снижение концентрации «сильных» кислотных центров (Таблица 5.11) до 219 мкмоль NH₃/г у образца H-MOR_m-0,9_H из-за удаления атомов алюминия из решетки цеолита. В результате термопаровой обработки (образец HMOR_m-US) концентрация «сильных»

кислотных центров также уменьшается практически на ту же величину.

Таблица 5.11– Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах по данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака

Образец	«слабые»* кислотные центры	«сильные»** кислотные центры	Σ	T_{\max}^{***} «сильных» кислотных центров
H-MORmmm	408	332	740	420
H-MORm-0,5н	254	295	549	422
H-MORm-0,9н	203	219	422	428
H-MORm-US	358	204	562	420
H-MORm-US-0,5н	315	250	565	423
H-MORm-US-0,9н	246	199	445	440
микро-H-MOR	415	357	754	422
микро- H-MOR-0,9Н	302	180	482	428
микро- H-MOR-US-0,9Н	298	159	476	430

* - количество NH_3 , десорбируемое в интервале температур 100-350 $^{\circ}\text{C}$

** - количество NH_3 , десорбируемое в интервале температур 350-500 $^{\circ}\text{C}$

*** - температура максимума на части десорбограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров

Такое резкое снижение нельзя объяснить только удалением большего количества атомов алюминия из решетки цеолита, чем при кислотной обработке. По-видимому, образующиеся при термопаровой обработке оксидные кластеры алюминия блокируют остающиеся кислотные центры. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке, когда эти кластеры растворяются и переходят в раствор, концентрация «сильных» кислотных центров возрастает (Таблица 5.11) и составляет 250 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ у образца H-MORm-US-0,5н. Дальнейшее увеличение степени деалюминирования до 40,1 % приводит снова к уменьшению концентрации «сильных» кислотных центров 199 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ H-MORm-US-0,9н уже за счет частичного удаления атомов алюминия из кристаллической решетки образца.

Следует отметить, что величина T_{\max} (температура максимума на части десорбограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных

центров) характеризует силу кислотных центров морденита [253]. Она максимальна для образца H-MORm-US-0,9н и составляет 440 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для этого образца характерны наиболее сильные кислотные центры.

Для порошкообразного образца (микро-HMOR) концентрация «сильных» кислотных центров чуть выше, чем у гранулированного образца (HMOR_{mmmm}). Она равна 357 мкмоль NH₃/г. В то же время после кислотной и комбинированной обработок их значения у порошкообразных образцов ниже, чем у гранулированных, так как происходит более глубокое деалюминирование кристаллической решетки порошкообразного образца и более высокая ее аморфизация, приводящая к разрушению «сильных» кислотных центров.

5.1.3 Изучение влияния процессов декатионирования и деалюминирования на кислотные свойства и характеристики пористой структуры ZSM-5_{mmmm}

В таблице 5.12 приведены результаты изучения влияния количества обменных обработок на степень обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ в образце цеолита ZSM-5_{mmmm}. После первой и второй обменной обработки в образце остается 20 и 10 % катионов Na⁺, соответственно, от исходного содержания в цеолите. Практически полностью катионы Na⁺ удаляются после трех обменов.

Таблица 5.12 – Влияние количества обменных обработок на степень обмена катионов Na⁺ на катионы H⁺ в образце цеолита NaZSM-5_{mmmm}

Количество обменных обработок	Степень обмена катионов Na ⁺ на катионы H ⁺
1	0,80
2	0,90
3	0,98
4	0,98

По данным ТПД NH₃ видно (Таблица 5.13), что значения концентрации

«сильных» и «слабых» кислотных центров образцов высокодисперсного цеолита HZSM-5 и HZSM-5_{mmm} близки.

Таблица 5.13 – Кислотные свойства образца NaZSM-5_{mmm} после 1, 2 и 3-х обменов по данным ТПД NH₃

Образец	Количество десорбируемого аммиака, мкмоль/г		
	«Слабые» кислотные центры ¹	«Сильные» кислотные центры ²	Суммарное количество кислотных центров
Порошкооб. HZSM-5 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =30)	443	320	763
NaZSM-5 _{mmm} после 1 и.о	398	246	644
NaZSM-5 _{mmm} после 2 и.о	401	276	677
NaZSM-5 _{mmm} после 3 и.о	421	307	728

Примечание: ¹ – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 100-350°C, мкмоль/г; ² – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 350-550°C, мкмоль/г.

ИК-спектры адсорбированного пиридина для образцов HZSM-5 и HZSM-5_{mmm} приведены на рисунке 5.7.

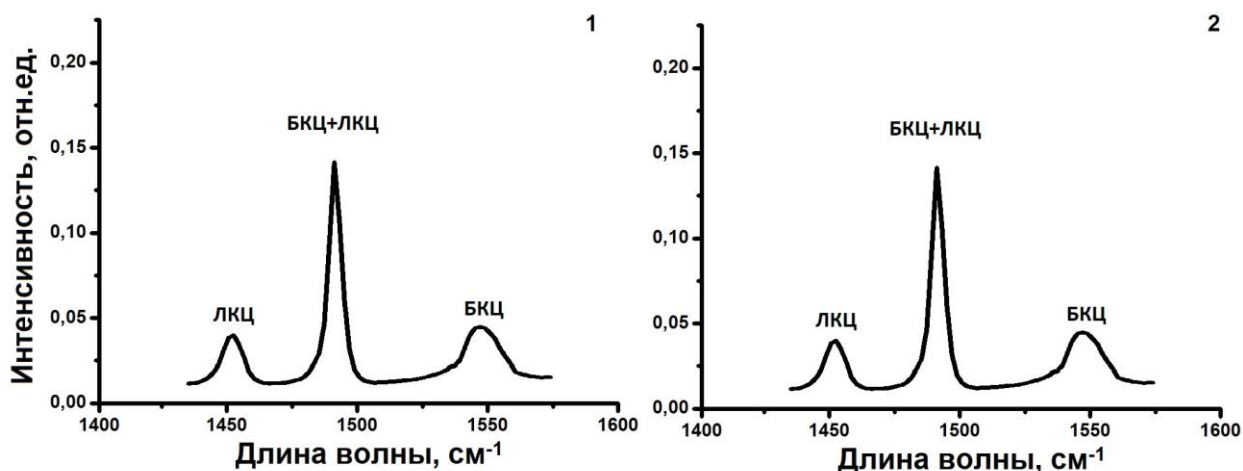


Рисунок 5.7 - ИК-спектры адсорбированного пиридина для образцов: (1) HZSM-5 и (2) HZSM-5_{mmm} после 3-х ионных обменов

Для всех образцов наблюдаются три полосы поглощения (п.п.) в диапазоне 1400-1600 см^{-1} . Полосы поглощения при 1455 см^{-1} и при 1545 см^{-1} принято относить к Льюисовским кислотным центрам (ЛКЦ) и Бренстедовским кислотным центрам (БКЦ), соответственно. Полоса поглощения при 1490 см^{-1} относится к суммарному вкладу БКЦ и ЛКЦ [15].

В таблице 5.14 приведены значения концентрации ЛКЦ и БКЦ. Из исследованных образцов максимальная концентрация БКЦ и ЛКЦ характерна для порошкообразного образца HZSM-5 с высокой степенью кристалличности. Полученные результаты для HZSM-5 хорошо согласуются с данными ТПД NH_3 (Таблица 5.13)

Таблица 5.14 - Концентрации Льюисовских (ЛКЦ) и Бренстедовских (БКЦ) кислотных центров по данным ИК - спектроскопии адсорбированного пиридина цеолита ZSM-5

Образец	Тип кислотного центра, мкмоль/г	
	ЛКЦ	БКЦ
Порошкооб. H-ZSM-5 с Si/Al=15	405	279
NaZSM-5 _{mmm(60)} после 1 и.о	358	206
NaZSM-5 _{mmm(60)} после 2 и.о	361	236
NaZSM-5 _{mmm(60)} после 3 и.о	381	257

Характер изменения значений концентрации БКЦ по данным ИК - спектроскопии адсорбированного пиридина (Таблица 5.14) и «сильных» кислотных центров по данным ТПД NH_3 для образцов HZSM-5_{mmm} с разной степенью обмена аналогичен.

Таким образом, синтезированы образцы цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой с различной концентрацией кислотных центров.

Как уже отмечалось в литературном обзоре, для модифицирования физико-химических свойств высокодисперсного цеолита ZSM-5 используют

постсинтетические термохимические обработки в среде водяного пара и водных растворах кислот и щелочей. Для цеолита ZSM-5_{mmm} такие сведения отсутствуют, поэтому в данном подразделе приведены результаты изучения влияния постсинтетических термохимических обработок в среде водяного пара и водных растворах кислот и щелочей на физико-химические свойства цеолита ZSM-5_{mmm} в H-форме (HZSM-5_{mmm}) за счет указанных выше обработок.

В указанных в главе 2 условиях был синтезирован ряд образцов (Таблица 2.10).

В таблице 5.15 приведены результаты определения содержания алюминия и кремния в жидкой фазе после обработки исследуемых образцов растворами лимонной кислоты различной концентрации.

Таблица 5.15 - Концентрация Al и Si в растворах лимонной кислоты после обработки образцов HZSM-5_{mmm} и HZSM-5m-ТПО-1,-2, степень кристалличности (СК), модуль кристаллической решетки ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) полученных образцов

Образец	Концентрация, г/л		СК, %	М	Предельный адсорбционный объем ($\text{см}^3/\text{г}$) по парам C_6H_6 ($V_{\text{C}_6\text{H}_6}$)
	Al_2O_3	SiO_2			
HZSM-5 _{mmm}	-	-	96	24	0,25
HZSM-5m-0,1н	1,98	отс.	96	31	0,25
HZSM-5m-0,3н	4,47	отс.	96	47	0,25
HZSM-5m-1,0н	4,84	отс.	94	51	0,23
HZSM-5m-ТПО-1	0	-	92	24	0,23
HZSM-5m-ТПО-1-0,3н	5,07	отс.	90	54	0,25
HZSM-5m-ТПО-2	0	отс.	93	24	0,23
HZSM-5m-ТПО-2-0,3н	4,50	отс.	90	48	0,25
микро-HZSM-5	-	-	98	40	0,14
микро-HZSM-5-0,3н	0,87	отс.	92	47	0,10

Показано, что в растворах кислоты с концентрацией 0,3 н и выше присутствует алюминий, содержание которого возрастает при ее увеличении. Так, после обработки образца цеолита HZSM-5_{mmm} 0,1; 0,3 и 1,0 н растворами

лимонной кислоты концентрация алюминия в растворе составляет 1,98; 4,47 и 4,84 г/л, соответственно, т.е. возрастает более чем в 2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке раствором лимонной кислоты с концентрацией 0,1 н и выше происходит заметное dealюминирование образца цеолита.

Следует отметить, что после обработки образцов HZSM-5m-ТПО-1 и HZSM-5m-ТПО-2 раствором лимонной кислоты той же нормальности степень dealюминирования еще выше, чем образца HZSM-5_{mmm} (Таблица 5.15). Причина повышенной степени dealюминирования образцов после ТПО заключается в том, что в процессе термопаровой обработки цеолита происходит частичное dealюминирование его кристаллического каркаса и выход части металла в каналы. Поэтому при последующей кислотной обработке эта часть алюминия удаляется из цеолита быстрее, чем из кристаллической решетки. В растворах после обработки как гранулированного, так и порошкообразного образцов отсутствует кремний. Таким образом, при обработке 0,1-1,0 н растворами лимонной кислоты образцов в изученных условиях весь кремний остается в кристаллической решетке исследуемых цеолитов.

На основе результатов РФА образцов цеолита HZSM-5_{mmm} до и после кислотной обработки рассчитаны величины степени кристалличности цеолита (Таблица 5.15). При обработке 0,1-0,3 н раствором лимонной кислоты степень кристалличности цеолита практически не изменяется. Повышение концентрации кислоты до 1,0 н почти не приводит к снижению степени кристалличности (94%). О незначительной аморфизации образца HZSM-5_{mmm} при кислотной обработке в исследованных условиях свидетельствуют и высокие значения V_{C6H6} .

При термопаровой обработке образцов HZSM-5_{mmm} при 540 и 500 °С степень кристалличности уменьшается до 92-93 %. При дальнейшей обработке 0,3 н раствором лимонной кислоты степень кристалличности снижается до 90 %.

В алюмосиликатах при внедрении атомов алюминия в силикатную решетку для них характерно тетраэдрическое окружение по кислороду с сигналом в спектре ВМУ ЯМР ^{27}Al от 50 до 60 м.д. Атомы алюминия, которые не входят в

кристаллическую решетку, могут формировать внеструктурные микрофазы Al_2O_3 . Для них характерен сигнал в спектре ВМУ ЯМР ^{27}Al от 0 до 10 м.д. На рисунке 5.8 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов микро-HZSM-5, HZSM-5_{mmm}, HZSM-5m-ТПО-2 и HZSM-5m-ТПО-2-0,3н. На спектре образца микро-HZSM-5 присутствует единственный сигнал в интервале от 50 до 60 м.д., который указывает на высокую степень кристалличности образца и отсутствие внеклеточного алюминия.

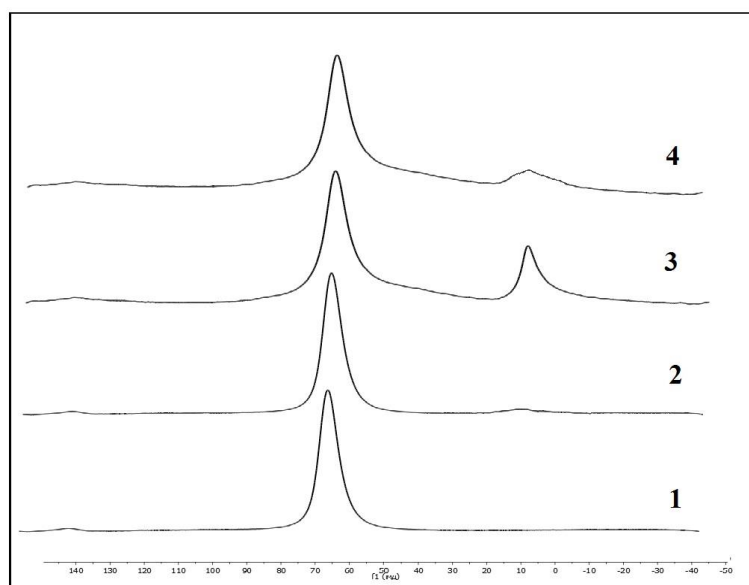


Рисунок 5.8 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al синтезированных образцов: 1 – микро-HZSM-5; 2 – HZSM-5_{mmm}; 3 – HZSM-5m-ТПО-2; 4 – HZSM-5m-ТПО-2-0,3н

Для образца HZSM-5_{mmm}, кроме основного сигнала от 50 до 60 м.д., наблюдается слабый сигнал от 0 до 10 м.д., который свидетельствует о наличии небольшой части атомов алюминия вне кристаллической решетки (атомы алюминия, содержащиеся в аморфном алюмосиликате). По данным РФА степень кристалличности этого образца составляет 96 %. В образце HZSM-5m-ТПО-2, приготовленном термопаровой обработкой цеолита HZSM-5_{mmm}, интенсивность сигнала в интервале 0 до 10 м.д. возрастает за счет выхода части атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита. После его дополнительной обработки раствором лимонной кислоты (образец HZSM-5m-ТПО-2-0,3н) данный сигнал резко уменьшается. Таким образом, в исследованных условиях кислотной

обработки, в основном, удаляется вне решеточный алюминий.

По данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака (Таблица 5.16) максимальная концентрация «сильных» кислотных центров для образца HZSM-5_{mm} составляет 307 мкмоль NH₃/г. При его кислотной обработке с увеличением нормальности раствора наблюдается снижение концентрации «сильных» кислотных центров до 178 мкмоль NH₃/г у образца HZSM-5m-1,0н из-за удаления атомов алюминия из решетки цеолита. В результате термопаровой обработки (HZSM-5m-ТПО-1 и -2) концентрация «сильных» кислотных центров также уменьшается еще на большую величину. При этом у образца, подвергнутого ТПО при 540 °С, уменьшение больше, чем у образца, подвергнутого ТПО при 500 °С.

Таблица 5.16 – Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах по данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака

Образец	Количество десорбируемого аммиака, мкмоль/г		
	«Слабые»* кислотные центры	«Сильные»** кислотные центры	T _{max} ***«сильных» кислотных центров
HZSM-5 _{mm}	423	307	420
HZSM-5m-0,1н	360	211	420
HZSM-5m-0,3н	357	189	422
HZSM-5m-1,0н	312	178	428
HZSM-5m-ТПО-1	131	117	420
HZSM-5m-ТПО-1-0,3н	210	123	428
HZSM-5m-ТПО-2	139	136	420
HZSM-5m-ТПО-2-0,3н	263	202	435
микро-HZSM-5	386	320	422
микро-HZSM-5-0,3н	292	253	428

* - количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 100-350°С

** - количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 350-500°С

*** - температура максимума на части десорбодиаграммы, характеризующей десорбцию аммиака «сильных» кислотных центров

Причиной большего снижения концентрации «сильных» кислотных центров у образца, подвергнутого ТПО при 540 °С, является большая глубина деалюминирования при более высокой температуре ТПО. Такое резкое снижение

нельзя объяснить только удалением большего количества атомов алюминия из решетки цеолита, чем при кислотной обработке. По-видимому, образующиеся при термопаровой обработке оксидные кластеры алюминия частично блокируют оставшиеся кислотные центры. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке, когда эти кластеры растворяются и переходят в раствор, концентрация «сильных» кислотных центров возрастает (Таблица 5.16) и составляет 202 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ у образца HZSM-5m-ТПО-2-0,3н.

Следует отметить, что величина T_{max} (температура максимума на части десорбтограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров) характеризует силу кислотных центров цеолита. Она максимальна для образца HZSM-5m-ТПО-2-0,3н и составляет 445 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для этого образца характерны наиболее сильные кислотные центры.

В таблице 5.17 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии.

Таблица 5.17 – Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}^{\text{а}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{микро}}^{\text{б}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{мезо}}^{\text{в}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\text{макро}}^{\text{г}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	$V_{\Sigma}^{\text{д}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)
HZSM-5 _{mmmm}	334	0,12	0,22	0,34	0,68
HZSM-5m-0,1н	335	0,12	0,22	0,35	0,69
HZSM-5m-0,3н	342	0,12	0,23	0,36	0,71
HZSM-5m-1,0н	343	0,11	0,23	0,36	0,70
HZSM-5m-ТПО-1-0,3н	316	0,10	0,21	0,32	0,63
HZSM-5m-ТПО-2-0,3н	329	0,10	0,21	0,34	0,65
микро-HZSM-5	350	0,15	0,01	0	0,16
микро-HZSM-5-0,3н	390	0,12	0,06	0	0,18

Видно, что образец HZSM-5_{mmmm} характеризуется удельной поверхностью по БЭТ 334 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемом микро-, мезо- и макропор 0,12, 0,22 и 0,34 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно. В результате кислотной обработки 0,1-1,0 н растворами

лимонной кислоты значения характеристик пористой структуры образца HZSM-5_{mmmm} изменяются в пределах ошибки их измерения. В образце микро-HZSM-5 при кислотной обработке 0,3 н раствором лимонной кислоты объем микропор уменьшается с 0,15 до 0,12 см³/г, а мезопор увеличивается с 0,01 до 0,06 см³/г. В то же время при термопаровой обработке образца HZSM-5_{mmmm} и последующей кислотной обработке (H-ZSM-5m-ТПО-1-0,3н и H-ZSM-5m-ТПО-2-0,3н) значения $V_{\text{микро}}$, $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{макро}}$ снижаются на ~10%.

5.2 Исследование каталитических свойств цеолитов Y_{mmmm}, MOR_{mmmm} и ZSM-5_{mmmm} в различных процессах нефтехимии и органического синтеза

Цеолитсодержащие материалы прочно вошли в практику современного промышленного гетерогенного катализа [15]. Наиболее часто используемым цеолитом, применяемым в катализе, является синтетический цеолит Y [14]. Столь широкое его распространение в химической промышленности обусловлено наличием сильных Бренстедовских кислотных центров и развитой пористой структурой, а также относительной простотой и доступностью самого синтеза. Главная область его применения - современные катализаторы крекинга. Цеолит Y в H - форме предлагается вводить в состав современных катализаторов гидрокрекинга, гидроизомеризации n-парафинов, изомеризации ксилолов, диспропорционирования и деалкилирования толуола и ряда других процессов нефтепереработки и нефтехимии [12, 17].

Широко используемыми в гетерогенном катализе цеолитами являются морденит и ZSM-5, которые относятся к классам средне- и высококремнистых цеолитов, соответственно. Особенности химического состава и структуры кристаллической решетки придают им высокую термопаровую стабильность и специфические каталитические свойства [12]. На основе морденита созданы катализаторы гидроизомеризации n-парафинов, бензола, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, синтеза метилацетата и изомеризации ксилолов [12, 259-263]. Цеолит ZSM-5 является основой

катализаторов таких важных промышленных процессов, как каталитический крекинг нефтяных фракций, депарафинизация дизельных топлив, олигомеризация и ароматизация олефинов, получение моторных топлив из метанола [12].

5.2.1 Исследование каталитических свойств цеолитов Y_{mmm}

Трансalkилирование диэтилбензолов и бензола в этилбензол

Цеолит HY_{mmm} , характеристики которого приведены в таблицах 5.5-5.7, является кислотным катализатором жидкофазного трансalkилирования бензола смесью диэтилбензолов в этилбензол (Схема 1, Приложение В), в присутствии которого в интервале температур 200-240 °С при давлении 3,0 МПа, массовом отношении бензол/диэтилбензол 5/1, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ конверсия диэтилбензола составляет 85-86 % при селективности образования этилбензола 90-94 % [205, 264-267].

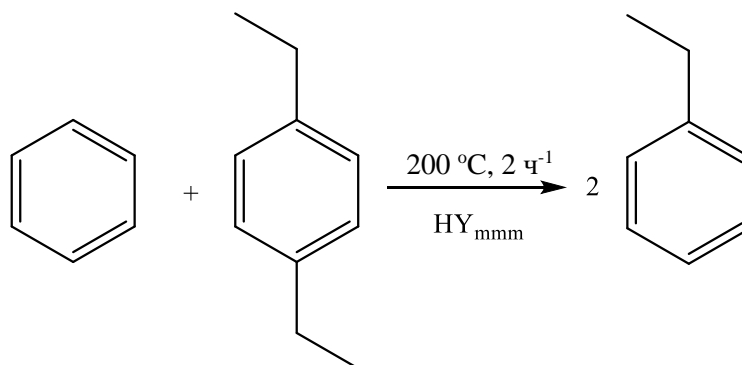


Схема 1 – Синтез этилбензола взаимодействием бензола со смесью диэтилбензолов

Олигомеризация различных олефинов

Показана эффективность использования цеолита HY_{mmm} в олигомеризации различных олефинов, представляющих практический интерес. Как известно, олигомеры амиленов могут использоваться непосредственно или после гидрирования в качестве компонентов топлив, например, димеры – в бензинах, а тримеры – в дизельных топливах [268]. Кроме того, децены являются важными прекурсорами в производстве эпоксидов, аминов, синтетических масел,

алкилированных ароматических соединений, растворителей и даже весьма ценных душистых веществ [269]. Олигомеризацией высших линейных α -олефинов получают поли- α -олефины (ПАО) – основу для производства высококачественных синтетических масел и смазок [270]. Олигомеры цикленов находят разнообразное практическое применение в качестве растворителей, пластификаторов, компонентов лекарственных средств и косметических материалов [271, 272].

При исследовании олигомеризации фракции амиленов на цеолите HY_{mmm} показано, что практически полная конверсия олефинов ($> 95\%$) достигается при $110\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как на микропористом цеолите HY для этого требуется температура около $200\text{ }^\circ\text{C}$ [205, 273]. В составе олигомеров, полученных в присутствии цеолита HY_{mmm} , содержатся димеры C_{10} (70%), тримеры C_{15} (25%) и тетрамеры C_{20} (5%). Повышение температуры до $180\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет увеличить выход высокомолекулярных олигомеров. При этом состав олигомеров изменяется следующим образом: димеры – 48%, тримеры – 35% и тетрамеры 17%.

Олигомеризация высших α -олефинов (Схема 2) проходит на цеолитных катализаторах с получением изомеров исходных олефинов, олигомеров и небольшого количества продуктов олигомеризации низкомолекулярных углеводородов $\text{C}_3 - \text{C}_6$, образующихся в результате деструкции мономеров (обозначены ОПК) [205, 273].

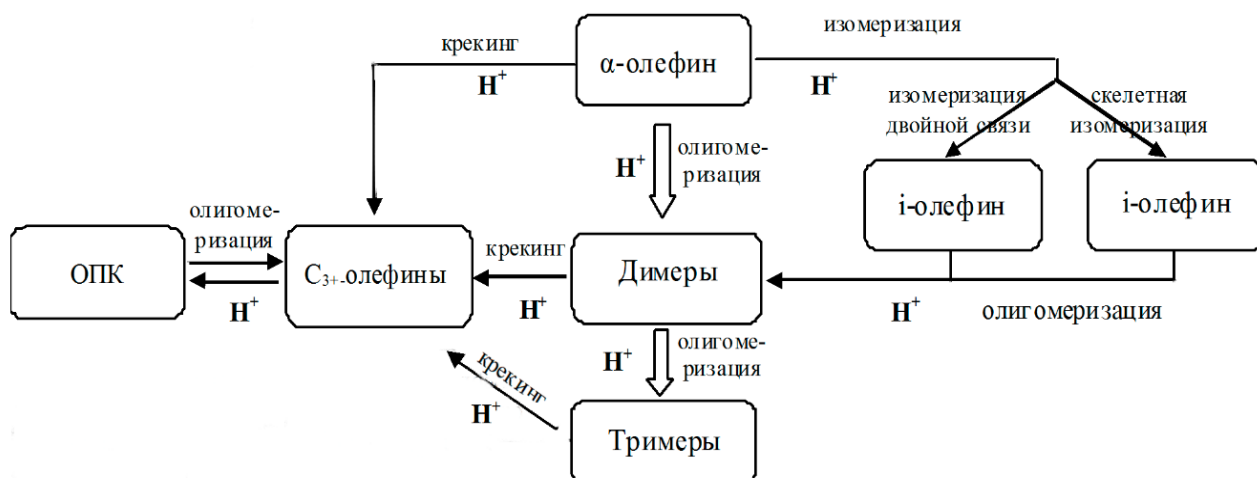


Схема 2 - Превращения высших α -олефинов на цеолитных катализаторах

Иерархический цеолит HY_{mmm} проявляет высокую активность в реакции: при 180 – 200 °С конверсия α -олефина (октена или децена) близка к 100 %. Доля олигомеров в составе полученных продуктов составляет от 70 % (давление 2 атм) до 100 % (10 атм). Образующиеся в присутствии цеолита HY_{mmm} олигомеры представлены соединениями со степенью олигомеризации, равной 2-5, в отличие от синтезированных на микропористых цеолитах олигомеров, в которых преобладают димеры.

Впервые в присутствии цеолита HY_{mmm} с высокой селективностью 90 - 94 % были синтезированы димеры циклогептена (**1a,б**) и циклооктена (**2a,б**), сохраняющие химическую структуру циклена (Схема 3) [205, 274].

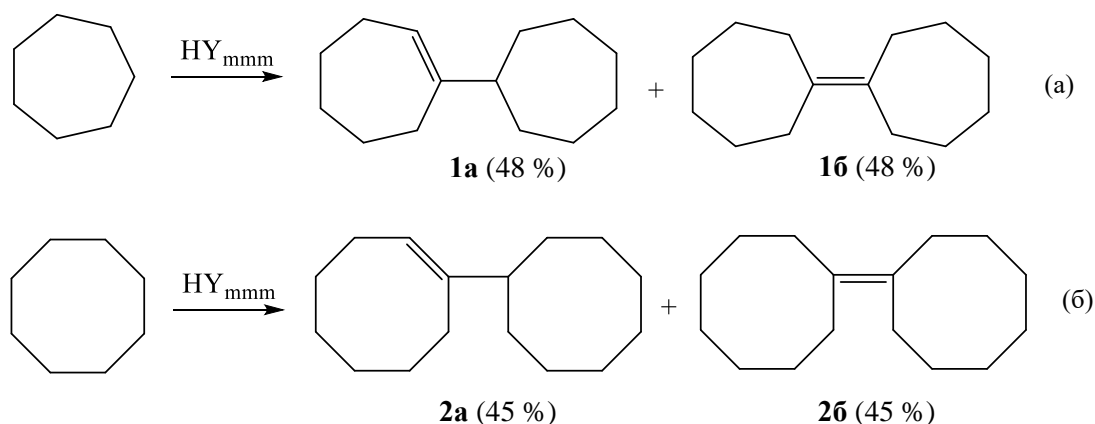


Схема 3 - Синтез димеров циклогептена (а) и циклооктена(б)

На микропористых цеолитных катализаторах селективно осуществить димеризацию циклоолефинов C_7 - C_8 не удавалось, так как продуктами олигомеризации является сложная смесь соединений, образующихся в результате изомеризации и деструктивных превращений исходных цикленов.

Синтез базовых пиридинов и хинолинов

Перспективным оказалось использование цеолита HY_{mmm} в синтезе различных N-гетероциклических соединений, в том числе пиридинов и хинолинов - основы для получения большого количества эффективных лекарственных препаратов (сердечно - сосудистых, противотуберкулезных, противоязвенных,

антидепрессантов, антибактериальных, противораковых и др. [275-278]), сельскохозяйственных химикатов [279], ингибиторов коррозии [279], мономеров и антиоксидантов в производстве полимеров [280, 281].

Пиридины синтезировали реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком (300°C , 7 ч^{-1} , мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O} : \text{NH}_3 = 1.0 : 0.8 : 1.5$). При этом образуется смесь пиридинов - пиридин **3**, пиколины **4а-в** (в основном, 3-метилпиридин), лутидины **5** (в основном, 3,5-диметилпиридин) (Схема 4).

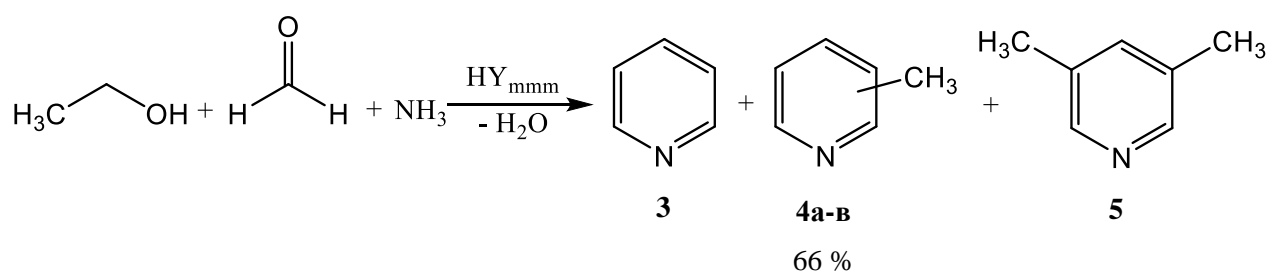


Схема 4 - Синтез пиридинов взаимодействием этанола, формальдегида и аммиака

Установлено [205], что циклоконденсация этанола с формальдегидом и аммиаком в присутствии цеолита HY_{mmm} проходит с конверсией спирта 65-90 % при $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$. В продуктах реакции преобладают пиколины (**4**), селективность образования которых составляет 66 %. Характерным для образцов HY_{mmm} является более высокое, чем на микропористых цеолитах, содержание лутидинов (**5**) в продуктах (до 25%), в то время как селективность образования «тяжелых» соединений значительно ниже – в 1,5-2 раза.

Цеолит HY_{mmm} проявляет высокую активность и селективность в мультикомпонентной реакции пропанола-1 с формальдегидом и аммиаком [205] и обеспечивает получение 3,5-диметилпиридина (**6**) с селективностью до 90 % при конверсии спирта 35-40 % (Схема 5). Взаимодействием бутанола-1 с формальдегидом и аммиаком на цеолите HY_{mmm} удалось синтезировать 3,5-диэтилпиридин (**7**) с селективностью 85 % при конверсии 30 % (300°C) (Схема 5). Условия реакции: 300°C , 7 ч^{-1} , мольное соотношение спирт : формальдегид : аммиак = 1.0 : 0.8 : 3.0).

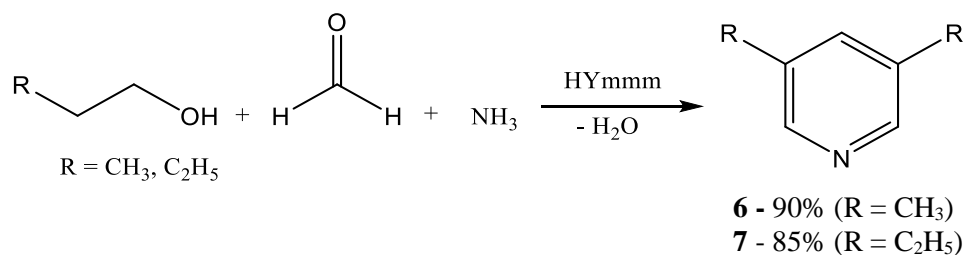


Схема 5 - Синтез 3,5-диалкилпиридинов из спиртов C₃-C₄, формальдегида и аммиака

Полученные результаты значительно превосходят показатели, достигнутые на микропористом цеолите НУ.

Одно из наиболее востребованных производных пиридина – 2-метил-5-этилпиридин, который используется при производстве никотиновой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина.

Иерархический цеолит НУ_{mmm} обеспечивает получение 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком с селективностью 100 % при конверсии альдегида 63 % (10% мас. катализатора, 150°C, 3 ч, мольное соотношение CH₃CHO : NH₃ = 1:3) (Схема 6).

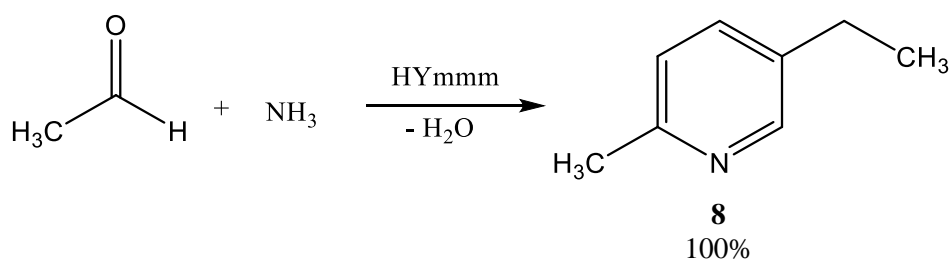


Схема 6 - Синтез 2-метил-5-этилпиридина реакцией ацетальдегида с аммиаком

Изучение стабильности действия катализаторов на основе микропористого и иерархического цеолитов Y в реакции показало, что иерархический цеолит НУ_{mmm} обеспечивает 100%-ную селективность образования 2-метил-5-этилпиридина в течение 4-5 циклов, в то же время микропористый цеолит Y активен только в течение 1 цикла.

Для синтеза триалкилпиридинов использовали взаимодействие аммиака с альдегидами (300°C , 7 ч^{-1} , мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} : \text{NH}_3 = 1:3$). Так, реакция пропаналя с аммиаком на цеолите HY_{mmm} идет с образованием 2-этил-3,5-диметилпиридина (**9**): селективность составляет 58 % при полной конверсии альдегида (Схема 7).

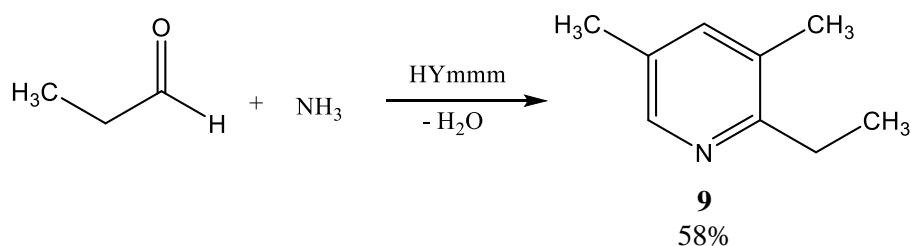


Схема 7 - Синтез 2-этил-3,5-диметилпиридина реакцией пропаналя с аммиаком

Осуществлен синтез диалкилхинолинов (**10а-в**) и диалкилтетрагидрохинолинов (**11а-в**) с суммарной селективностью 65-73 % реакцией анилина с альдегидами $\text{C}_3\text{-C}_5$ в присутствии цеолита HY_{mmm} (конверсия анилина 83-99%) (Схема 8). Условия реакции: 160°C , 20% мас. катализатора, 6 ч, мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2)

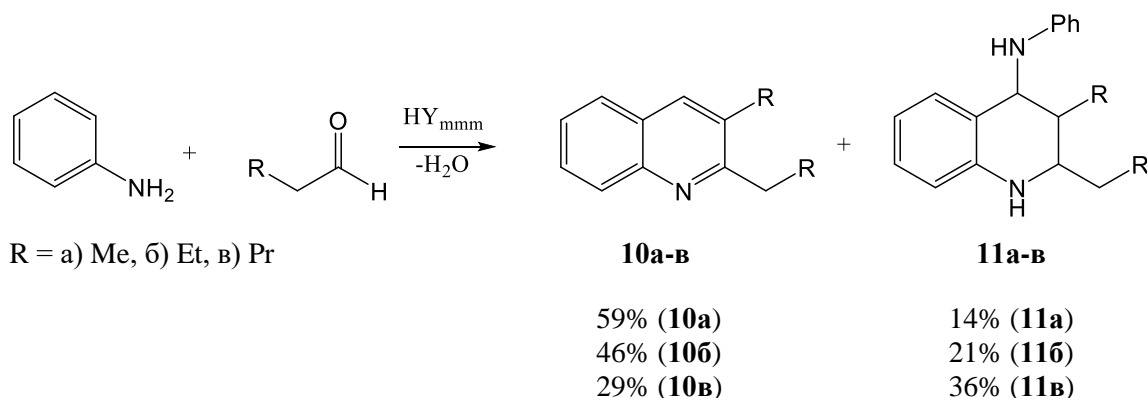


Схема 8 - Реакция анилина с альдегидами $\text{C}_3\text{-C}_5$

Показано, что основным продуктом реакции анилина с ацетоном под действием цеолита HY_{mmm} является дигидрохинолин (**12**) (селективность 68%,

количественная конверсия анилина), в то время как на микропористом цеолите HY образуется преимущественно *N*-фенил-2-пропанамин (88 % при конверсии анилина 11%) (**13**, Схема 9). Условия реакции: 230 °С, 10% мас. катализатора, 24 ч, мольное соотношение анилин : ацетон = 1 : 2.

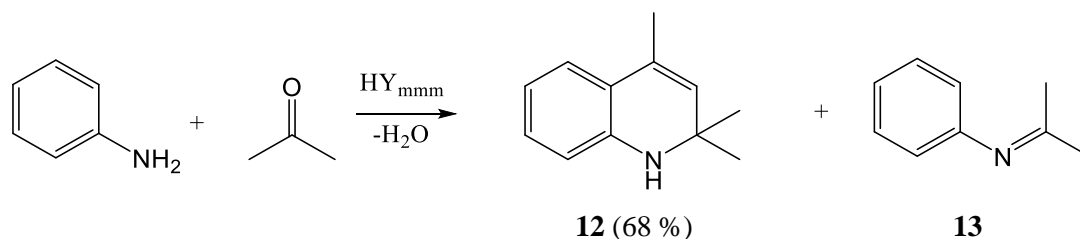


Схема 9 - Реакция анилина с ацетоном

Анилин с ацетофеноном в присутствии цеолита HY_{mmm} в изученных условиях (130 °С, 10% мас. катализатора, 5 ч, мольное соотношение анилин : ацетофенон = 1 : 2) дает смесь (Е)-*N*-(1-фенилэтилиден)анилина (**14**), (1Е,2Е)-*N*-(1,3-дифенилбут-2-ен-1-илиден)анилина (**15**) и 2-метил-2,4-дифенил-1,2-дигидрохинолина (**16**) при конверсии анилина 80 %, в которой преобладают соединения (**14**) и (**16**) (Схема 10). На микропористом цеолите HY образуется исключительно (Е)-*N*-(1-фенилэтилиден)анилин (**14**).

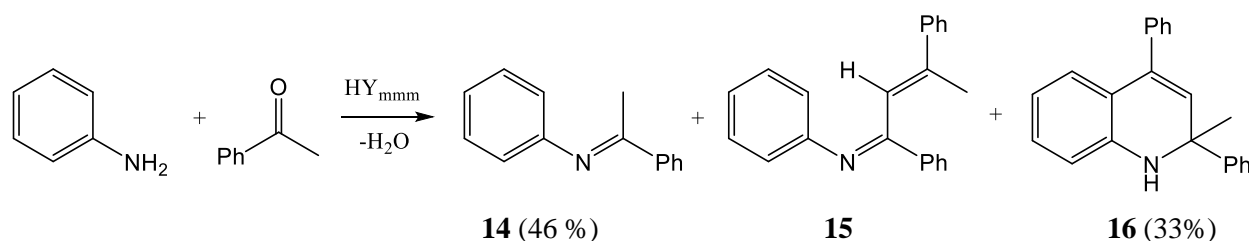


Схема 10 - Взаимодействие анилина с ацетофеноном

Синтез метиланилинов

Цеолит NaY_{mmm} , характеристики которого приведены в таблице 3.42, исследовали в качестве слабо основного катализатора при разработке

эффективного метода селективного синтеза ди-*N,N*-метилованных анилинов. Последние применяют для получения лекарственных препаратов, красителей и взрывчатых веществ [282].

Разработан синтез, который предполагает реакцию анилина (Схема 11) с диметилкарбонатом (ДМК) при 150 °С на катализаторе NaY_{mmm} при соотношении реагентов 1 к 4. Независимо от концентрации катализатора (от 5 до 10 %мас.) и продолжительности эксперимента (от 1 до 4 ч) селективно образуется *N,N*-диметиланилин **17** (76 %мас.) [283].

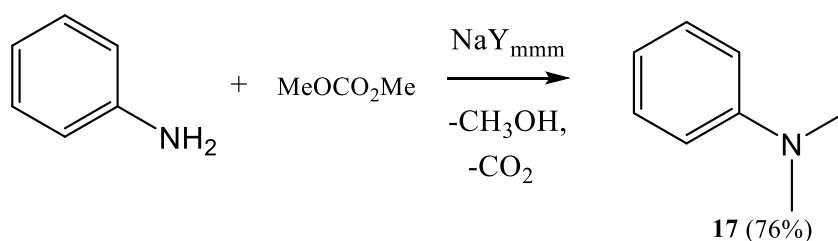


Схема 11 - Синтез ди-*N,N*-метилованных анилинов взаимодействием диметилкарбоната и анилина

С использованием этой же каталитической системы разработан эффективный метод синтеза *N,N*-диметилциклоалкиламинов, полезных в качестве экстрагентов редких и благородных металлов, ингибиторов кислотной коррозии металлов, поверхностно-активных веществ, красителей и пигментов [284]. Реакцию проводят метилированием циклоалкиламинов ДМК при 150 °С на катализаторе NaY_{mmm} (5 %мас.) при соотношении реагентов 1 к 4 (Схема 12) [285]. Так, при взаимодействии циклопентил-, циклогексил-, циклогептил- и циклооктиламинов с ДМК независимо от размера цикла реакция завершается через 1 ч с полной конверсией исходного амина и преимущественным образованием *N,N*-диметилциклоалкиламинов.

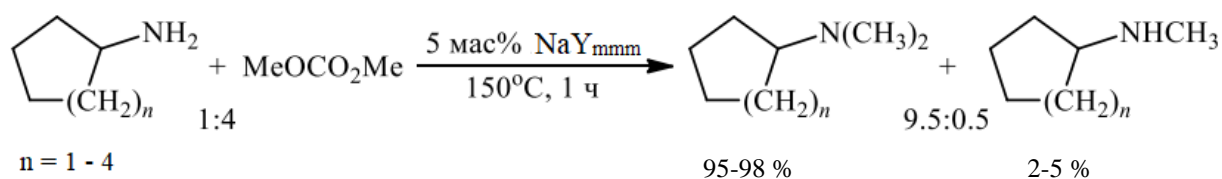


Схема 12 - Синтез *N,N*-диметилциклоалкиламинов метилированием
циклоалкиламинов диметилкарбонатом

При взаимодействии циклопропиламина с диметилкарбонатом (150°C, 0,5 ч) образуется преимущественно *N,N*-диметилциклопропиламин наряду с *N*-метилциклопропиламином (выход 2–5 %). При взаимодействии циклопентил-, циклогексил-, циклогептил- и циклооктиламинов с диметилкарбонатом, независимо от размера цикла, реакция завершается через 1 ч с полной конверсией исходного амина с преимущественным образованием соответствующих *N,N*-диметилциклоалкиламинов.

С использованием цеолита HY_{mmm} разработан эффективный способ селективного синтеза моно-*N*- и ди-*N,N*-метилированных анилинов с помощью ДМК (Схема 13). Этот метод предполагает реакцию анилина (Схема 13) с ДМК на катализаторе HY_{mmm} (10 %мас.) при 150 °С и соотношении реагентов 1/4.

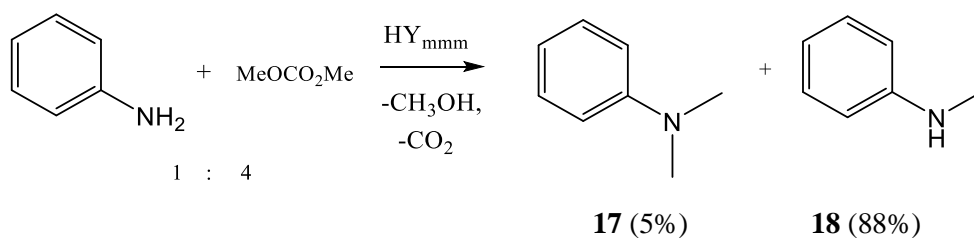


Схема 13 - Синтез моно-*N*- и ди-*N,N*-метилированных анилинов взаимодействием
диметилкарбоната и анилина

При содержании 5 %мас. катализатора образуется *N*-метиланилин **18** с выходом 60%. При увеличении концентрации катализатора до 10 %мас.

конверсия анилина возрастает до 72%, селективность по *N*-метиланилину **18** остаётся высокой. Увеличение продолжительности реакции до 4 ч способствует полной конверсии анилина и приводит к образованию смеси *N*-метил- (**18**) и *N,N*-диметил- (**17**) анилина [283].

Получение галогенпроизводных диамантана

Осуществлено каталитическое хлорирование и бромирование диамантана галогенметанами под действием цеолитов HY_{mmm} , NaY_{mmm} и FeHY_{mmm} (Схема 14) [286]. Показано, что цеолит FeHY_{mmm} (содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3=5,0$ %мас.) обладает активностью, присущей металлокомплексным катализаторам и не теряет активности и селективности при многократном (4-5 раз) использовании.

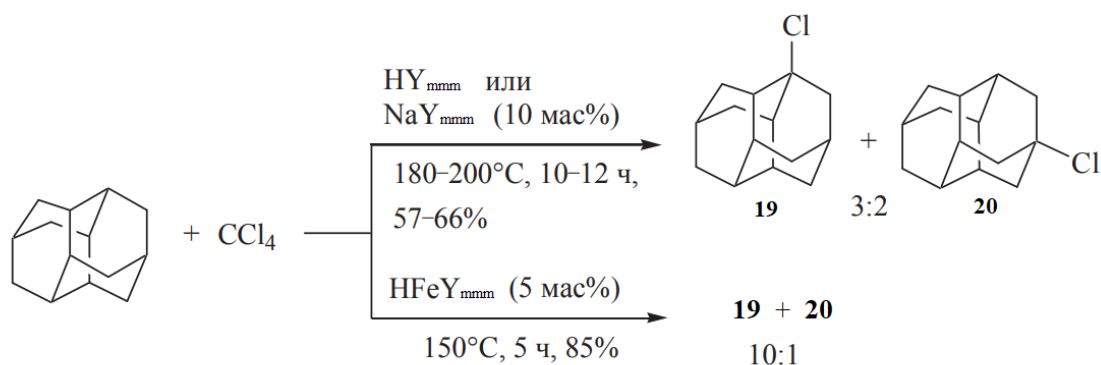


Схема 14 - Галогенирование диамантана с помощью CCl_4

5.2.2 Исследование каталитических свойств деалюминированного HMOR_{mmm} , промотированного 0,3 % Pt, в гидроизомеризации модельной смеси бензол/*n*-гептан

В современных автомобильных бензинах содержание ароматических углеводородов, в частности бензола, сводится к минимуму, поэтому одним из перспективных процессов является гидроизомеризация бензола, содержащегося в бензиновых фракциях, в экологически более чистый метилциклопентан [287]. Важно отметить, что наряду с превращением бензола, увеличивается глубина

изомеризации парафиновой части, которая позволяет повысить октановое число бензина [287, 288].

В качестве катализаторов гидроизомеризации бензола и его смесей с алканами и циклоалканами активно исследуют платиносодержащие бифункциональные катализаторы. Платину наносят на пористые носители, представляющие собой твердые кислоты: цеолиты [289-291], сульфатированный [292, 293] и вольфраматсодержащий диоксиды циркония [294, 295], анион-модифицированные оксиды алюминия [296, 297].

Ниже описаны результаты исследований каталитических превращений модельной смеси бензол/*n*-гептан в массовом соотношении 20/80 на морденитсодержащих катализаторах, характеристики которых приведены в таблице 5.18. Результаты исследований опубликованы в [205, 223, 224, 226, 257, 258].

Таблица 5.18 - Физико-химические характеристики морденитсодержащих катализаторов

Усл. обознач.	Состав катализатора	V _{микропор} , см ³ /г	V _{мезопор} , см ³ /г	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		T _{max} «сильных» к.ц., °C
				«слабые»	«сильные»	
Pt/К-1	0,3%Pt/(70%HMOR+30%мас. γ-Al ₂ O ₃)	0,10	0,15	288	246	420
Pt/К-2	0,3%Pt/HMOR _{mmm(30)}	0,14	0,05	350	308	423
Pt/К-3	0,3%Pt/HMOR _{mmm(60)}	0,15	0,20	408	312	420
Pt/К-4	0,3%Pt/HMOR _{m-US-0,9H}	0,12	0,23	246	185	440

Отмечено, что введение 0,3%масс. Pt в пористую структуру образцов с различным значением степени обмена α_{Na} не оказывает заметного влияния на кислотные свойства исследуемых материалов [258].

В таблице 5.19 приведены зависимости конверсии бензола и *n*-гептана, выходов метилциклопентана и изомеров гептана от температуры

гидроизомеризации модельной смеси в присутствии морденитсодержащих катализаторов.

На всех исследуемых катализаторах в изученных условиях наблюдается полное превращение бензола в его модельной смеси с *n*-гептаном. Повышение температуры реакции до 320 °С приводит к незначительному снижению степени превращения бензола, которое объясняется термодинамическими ограничениями осуществления реакции гидрирования бензола до циклогексана в данных условиях.

Таблица 5.19 - Зависимости конверсий бензола и *n*-гептана, выхода МЦП и *i*-C₇, селективности образования изомеров гептана на морденитсодержащих катализаторах от температуры гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан (Условия реакции: P=1,5 МПа, ОСПС=2 ч⁻¹, H₂/СН=3 моль/моль)

Параметры	Температура	Образцы			
		Pt/K-1	Pt/K -2	Pt/K -3	Pt/K -4
Конверсия бензола, %мас.	250	87	87	100	100
	280	99	99	100	100
	300	100	100	100	100
	320	97	97	100	100
Конверсия <i>n</i> -гептана %мас.	250	56,1	56,1	59,2	75,1
	280	74	74	79,5	90,2
	300	82,1	82,1	86,1	97
	320	86,1	86,1	93,1	100
Выход МЦП, %мас.	250	4,3	4,3	9	12
	280	11,2	11,2	15	17,5
	300	13	13	16	18
	320	4,3	4,3	12	14
Выход <i>i</i> -C ₇ , %мас.	250	38,2	38,2	42,3	54,1
	280	48,1	48,1	53,2	61,2
	300	33,9	33,9	38,1	45
	320	3,9	3,9	12,8	24,5
Селективность образования изомеров гептана, %	250	68,1	68,1	71,5	78,3
	280	58,7	58,7	63	67,8
	300	41,3	41,3	44,3	50
	320	4,5	4,5	14,5	25,1

Степень превращения *n*-гептана на всех исследованных каталитических системах растет с повышением температуры. В то же время при постоянной температуре значения конверсии *n*-гептана на исследованных нами катализаторах отличаются между собой. Так на образце Pt/K-1 при 250 °С конверсия *n*-гептана равна 56%. Ее максимальное значение составляет 86 % и достигается при 320°С.

Аналогичные результаты получены на образце Pt/K-2, хотя в нем содержание морденита составляет около 90%, в то время как в образце Pt/K-1 оно равно 70 %.

На образце Pt/K-3 при 250 °С степень превращения *n*-гептана равна 59 %, а при 320 °С – 93 %. На образце Pt/K-4 при 250 °С конверсия *n*-гептана составляет 75 %, полная конверсия достигается при повышении температуры до 320 °С.

Таким образом, из сопоставления значений конверсии парафина на катализаторах Pt/K-1 ÷ Pt/K-4 при постоянной температуре следует, что по активности в превращении парафина их можно расположить в следующий ряд: Pt/K-4 > Pt/K-3 > Pt/K-2 ~ Pt/K-1.

Совпадение активности образцов Pt/K-1 и Pt/K-2, несмотря на различия содержания в них цеолита, объясняется недоступностью для молекул парафина части каталитически активных центров из-за отсутствия транспортных мезопор в образце Pt/K-2. Большую активность в превращении *n*-гептана образца Pt/K-3, чем указанных выше образцов, можно объяснить двумя факторами. Во-первых, в пористой структуре образца Pt/K-3 присутствуют мезопоры (Таблица 5.18), которые обеспечивают более эффективную диффузию молекул сырья к каталитически активным центрам и обратную диффузию продуктов их превращений. Вторым фактором – наличие доступных нанодисперсных кристаллов морденита.

Результаты исследования каталитических превращений углеводородов на морденитсодержащих каталитических системах, подробно описанные в работе [258], свидетельствуют о том, что зависимость их активности от содержания атомов алюминия описывается кривыми с максимумом. Согласно современным

теоретическим представлениям, по мере уменьшения содержания атомов металла в алюмосиликатном каркасе увеличивается число изолированных алюмоокислородных тетраэдров и одновременно возрастает количество сильных кислотных центров. Поэтому при удалении атомов алюминия в небольших количествах наблюдается рост каталитической активности. После того, как все атомы металла станут изолированными, дальнейшее деалюминирование будет происходить за счет их удаления из изолированных тетраэдров, при этом будут снижаться общая кислотность и каталитическая активность. Положение максимумов на кривых зависимости активности от состава морденита изменяется в широких пределах: максимальной активностью могут обладать цеолиты, деалюминированные от 15 до 80 %.

В нашем случае при переходе от образца Pt/К-3 к образцу Pt/К-4 в результате деалюминирования уменьшается суммарное количество кислотных центров, в то же время увеличивается концентрация «сильных» кислотных центров, о чем свидетельствует смещение температуры максимума на десорбционной кривой аммиака (Таблица 5.18). В результате возрастает активность катализатора.

Выходы МЦП (Таблица 5.19) и изомеров *n*-гептана (Таблица 5.19) проходят через максимальные значения в диапазоне температур 280-300 °С, затем снижаются. При этом наибольшие селективности образования целевых продуктов наблюдаются на катализаторе Pt/К-4 (Таблица 5.19).

Снижение выхода целевых продуктов при более высоких температурах (320 °С) связано с увеличением скоростей побочных реакций раскрытия бензольного кольца и гидрокрекинга гептанов, в результате которых образуется значительное количество алканов C₁ - C₆. Особенно это характерно для образцов Pt/К-1 и Pt/К-2.

Необходимо отметить, что для всех исследованных каталитических систем при 300 °С наблюдается близкое к равновесному (3,98 - 4,44) соотношение МЦП/ЦГ. Из изложенных выше результатов, следует, что отличие каталитических свойств в гидроизомеризации модельной смеси бензол/*n*-гептан изученных нами

каталитических систем объясняется как различием в силе и концентрации кислотных центров, так и характеристиками пористой структуры (Таблица 5.18).

Для оценки стабильности каталитических свойств образца катализатора Pt/K-4 были проведены эксперименты в течение 50 часов (Таблица 5.20).

Установлено, что при 280 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ в течение всего периода испытания конверсии бензола и *n*-гептана практически не изменяются и остаются на уровне 100 и 90 %мас., а выходы метилциклопентана и изо-гептанов составляют 16,2-17,5 %мас. и 58,8-61,2 %мас., соответственно.

Таблица 5.20 - Зависимость конверсии бензола (X_{C₆H₆}) и *n*-гептана (X_{C₇H₁₆}), выходов МЦП и изомеров гептана от продолжительности гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан на образце катализатора Кат-4

Продолжительность, ч	2	10	20	30	40	50
X _{C₆H₆}	100	99	98	100	99	98
X _{C₇H₁₆}	90	87	87	91	86	90
Выход МЦП	17,5	16,2	17,1	17,4	16,5	17,3
Выход <i>i</i> -C ₇	61,2	59,1	58,8	60,2	59,3	60,4

280°С, P=1,5 МПа, ОСПС=2 ч⁻¹, H₂/CH=3 моль/моль

Таким образом, гранулированные мордениты в H-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, промотированные 0,3%мас. Pt, перспективны для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан в смесь *i*-гептанов и метилциклопентана.

5.2.3 Каталитические свойства образцов на основе глубоко декатионированного цеолита ZSM-5_{mm} в синтезе хинолинов

Хинолин и его производные нашли широкое применение в качестве исходных соединений для получения высокоэффективных лекарственных препаратов, фунгицидов и гербицидов для сельского хозяйства, ингибиторов

коррозии металлов, экстрагентов, комплексонов, сорбентов и красителей [271-278].

Большинство классических методов синтеза хинолинов – Дебнера-Миллера, Рима, Фридендера, Комбе, Поварова, Конрада-Лимпах, Пфитцингера - основаны на катализируемой кислотами или основаниями гетероциклизации анилинов с карбонильными соединениями [272].

Каталитические свойства образца цеолита HZSM-5_{mmm} в синтезе хинолинов конденсацией анилина с карбонильными соединениями изучали на примере взаимодействия анилина с пропаналем и бутаналем. Приведенные ниже результаты описаны в [298].

Показано, что в реакции анилина с пропионовым альдегидом в присутствии образца цеолита HZSM-5_{mmm} основным продуктом является 2-этил-3-метилхинолин (**10a**) (Схема 15), с бутаналем - 2-пропил-3-этилхинолин (**10б**) (160 °С, 20% мас. катализатора, 6 ч, мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2). Кроме них, в реакционной массе идентифицированы N-алкиланилины (N-пропиланилин, N-бутиланилин), продукты конденсации пропионового/масляного альдегида, 2,3-диалкилдигидрохинолины, а также алкиларилтетрагидрохинолин-4-амины (2-этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (**11a**) и 2-пропил-3-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (**11б**)) - промежуточные соединения, переходящие в ходе реакции в целевые алкилхинолины.

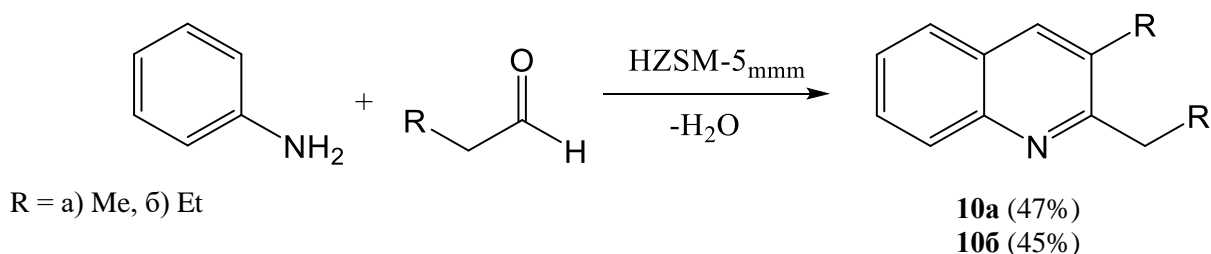


Схема 15 - Взаимодействие анилина с альдегидами C₃-C₄

Состав продуктов реакции свидетельствует, что при взаимодействии

анилина с пропионовым/масляным альдегидом одновременно протекают реакции линейной гомо- и гетероконденсации, циклоконденсации, димеризации, перегруппировки и др.

В изученных условиях реакция анилина с альдегидами в присутствии цеолита HZSM-5_{mmm} идет с высокой конверсией анилина (Таблица 5.21): практически полной в реакции с бутаналем и несколько меньшей – 95% - в реакции с пропаналем. Селективность образования диалкилхинолинов составляет 45-47 %.

Таблица 5.21 - Реакция анилина с альдегидами в присутствии цеолитных катализаторов HZSM-5 и HZSM-5_{mmm} (Условия реакции: 20 % катализатора, 160 °С, мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2, растворитель хлорбензол, 6 ч)

Цеолит	Альдегид	Конверсия анилина, %	Селективность, %			
			Алкиланилины	Диалкилхинолин 10	ТГХА 11	Другие
HZSM-5 _{mmm}	пропаналь	92	26	47	1	26
HZSM-5 _{mmm}	бутаналь	99	29	45	0	26
HZSM-5	пропаналь	91	22	39	9	30
HZSM-5	бутаналь	96	29	32	3	36

В присутствии микропористого цеолита HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$) конверсия анилина ниже – 91-96 %, а селективность по диалкилхинолинам составляет 32-39%. Более низкую селективность образования алкилхинолинов, наряду с высоким содержанием в реакционной массе продуктов линейной конденсации (алкиланилинов и димеров альдегидов), можно объяснить значительными диффузионными затруднениями, создаваемыми микропористой структурой цеолита HZSM-5 для формирования и диффузии объемных молекул диалкилхинолинов. В микропорах цеолита HZSM-5 могут идти преимущественно реакции линейной конденсации, а циклоконденсация с образованием объемных молекул тетрагидрохинолинамина и его последующее превращение в диалкилхинолин проходит, по-видимому, с участием поверхностных активных

центров. В мезопорах иерархического цеолита HZSM-5_{mmmm} как перемещение молекул реагентов и продуктов, так и образование объемных молекул ТГХА и диалкилхинолинов происходит легче, чем в микропорах цеолита HZSM-5, что приводит к более высокому выходу целевых соединений.

Таким образом, в синтезе диалкилхинолинов реакцией анилина с альдегидами иерархический цеолит HZSM-5_{mmmm} показал более высокую эффективность, чем микропористый цеолит HZSM-5.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает синтез хинолинов реакцией Скраупа, заключающейся во взаимодействии анилина с глицерином в присутствии серной кислоты. Глицерин образуется в больших масштабах при получении биодизельного топлива и в настоящее время объемы его производства превышают объемы потребления [299]. Поэтому предлагаются различные направления дальнейшей переработки глицерина [300], в том числе использование в качестве реагента для синтеза хинолинов по методу Скраупа. Эффективным в данной реакции оказалось применение микроволнового излучения при использовании как традиционного катализатора - серной кислоты [300-303], так и ионных жидкостей [304].

Наиболее перспективен гетерогенно-каталитический вариант осуществления реакции Скраупа, что позволит устранить многостадийность выделения целевых продуктов, проблемы отделения катализатора от реакционной массы, использование большого количества растворителя, значительно ухудшающие экологические и экономические показатели процесса. В качестве гетерогенных катализаторов в реакции Скраупа изучены модифицированный вольфрамом мезопористый материал KIT-6 (W-KIT-6) [305], оксиды металлов [306] и мезопористый цеолитный катализатор Ni/H-Beta [307].

В связи с недостаточной изученностью каталитических свойств цеолитных катализаторов в реакции Скраупа и с целью разработки эффективного гетерогенно-каталитического способа получения хинолинов нами исследованы активность, селективность и стабильность цеолита HZSM-5, в указанной реакции. Приведенные ниже результаты опубликованы в [308].

В изученных условиях: 20%-ный водный раствор глицерина, 450 °С, объемная скорость подачи анилина (w) 0.2 ч⁻¹, мольное соотношение анилин: глицерин, равное 1:3 - основными продуктами реакции в присутствии цеолита HZSM-5_{mmm} являются хинолин (**21**) и метилхинолины (2- и 4-изомеры) (**22**) (Схема 16).

Детальное изучение состава продуктов реакции показало, что кроме указанных соединений, в реакционной массе присутствуют алкиланилины (N-метиланилин, N-этиланилин), 3-метилиндол и впервые обнаруженные нами N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинамин, 2-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинамин (обозначены как «другие»). Тетрагидрохинолинамины являются промежуточными продуктами взаимодействия анилина с альдегидами, образующимися из глицерина в условиях реакции (акролеин, ацетальдегид), и превращаются в хинолины после элиминирования от них анилина.

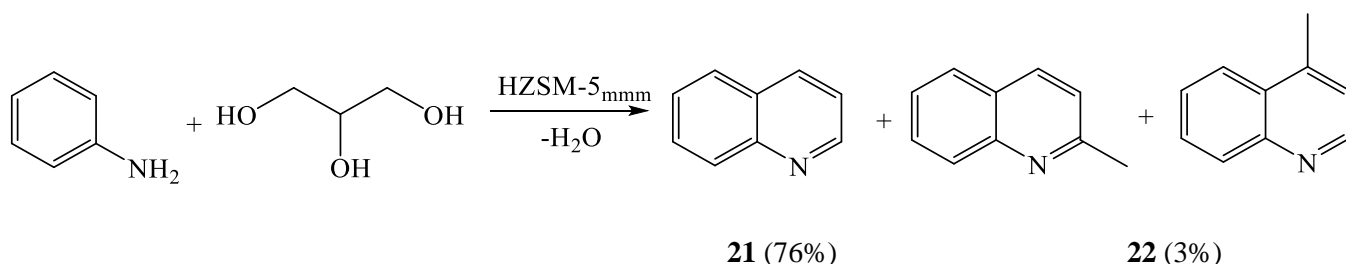


Схема 16 - Взаимодействие анилина с глицерином в присутствии цеолитных катализаторов HZSM-5 и HZSM-5_{mmm}

Результаты (Таблица 5.22) свидетельствуют, что в присутствии цеолита HZSM-5_{mmm} реакция идет с высокой конверсией анилина (91 %). Селективность образования хинолинов составляет 79 %, при этом в хинолиновой фракции на долю хинолина приходится около 96 %.

Сравнение полученных результатов с данными по синтезу хинолинов в присутствии микропористого цеолита HZSM-5 показывает, что последний близок по активности к цеолиту HZSM-5_{mmm} (конверсия анилина на нем составляет 92%), однако доля хинолина **21** в хинолиновой фракции составляет 68 %.

Таблица 5.22 - Реакция глицерина с анилином в присутствии цеолитных катализаторов H-ZSM-5 и H-ZSM-5_{mmm}

Цеолит	Конверсия анилина, %	Селективность, %				Выход хинолинов, %
		Хинолин	Метилхинолины	3-Метилиндол	Другие	
HZSM-5	92	50	23	8	19	67
HZSM-5 _{mmm}	91	76	3	6	15	72

Заключение по главе 5

Найдена зависимость степени декатионирования кристаллических решеток цеолитов NaY_{mmm}, NaMOR_{mmm} и NaZSM-5_{mmm} от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550 °С и на ее основе определены условия приготовления упомянутых выше цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» (количество аммиака, десорбируемое в интервале температур 350-550 °С) кислотных центров.

Проведено систематическое изучение основных закономерностей удаления алюминия из каркасов цеолитов HNaY_{mmm}, HMOR_{mmm} и HZSM-5_{mmm} при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, водяным паром при 500-540 °С и комбинированной обработке (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты). В результате выполненных исследований:

а) установлено, что кислотная обработка не подвергнутых термопаровой обработке образцов, приводит к их деалюминированию и частичной аморфизации кристаллической решетки, особенно цеолита Y_{mmm}.

б) определены условия комбинированной обработки (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты) цеолитов HNaY_{mmm}, HMOR_{mmm} и HZSM-5_{mmm}, которые позволяют за счет деалюминирования кристаллического каркаса увеличить модуль (SiO₂/Al₂O₃) при неизменной степени кристалличности. При этом интервал, характеризующий распределение пор по размеру,

расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолите с 0,15-0,20 до 0,20-0,23 см³/г за счет уменьшения объема микропор, концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает.

в) разработаны способы приготовления глубоко декатионированных и деалюминированных форм цеолитов Y_{mmm}, MOR_{mmm} и ZSM-5_{mmm}.

С использованием синтезированных при выполнении работы материалов разработаны следующие новые каталитические системы:

а) на основе Y_{mmm} в H-форме для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол (Приложение В); олигомеризации различных олефинов; синтеза пиридинов мультикомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком; получения 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком;

б) каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MOR_{mmm} в H-форме, промотированный 0.3%мас. Pt. При участии разработанного катализатора выходы метилциклопентана и изогептанов составляют 16,2-17,5 % мас. и 58,8-61,2 % мас., соответственно;

в) с использованием цеолита ZSM-5_{mmm} в H-форме приготовлена перспективная каталитическая система для синтеза хинолина и его производных взаимодействием анилина с глицерином. В присутствии разработанного катализатора селективность образования хинолинов составляет 79%, при этом в хинолиновой фракции на долю хинолина приходится около 96%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развито новое научное направление в области получения высокоэффективных адсорбентов для осушки и очистки от сернистых соединений и CO_2 природного газа, а также катализаторов для ряда важных промышленных процессов на основе гранулированных цеолитных материалов различных структурных типов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, включающее разработку способов их синтеза и модифицирования с помощью постсинтетических обработок, а также исследования их адсорбционных и каталитических свойств.

Разработанные адсорбционные и каталитические системы более эффективны, чем все известные аналоги. Например, каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MOR_{mmmm} , промотированный 0.3%мас. Pt, позволяет при практически полной конверсии бензола и *n*-гептана достигать наибольшей селективности образования метилциклопентана и изо-гептанов.

К числу фундаментально значимых достижений диссертационной работы следует отнести исследование механизма кристаллизации гранулированных цеолитов А, X, Y, морденита и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, в результате которого была предложена стадийная схема, включающая стадии частичного растворения аморфных алюмосиликатов при их взаимодействии с полигидрооксикомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; превращения образовавшихся комплексов кремния и алюминия в силикаалюмогидрогель; кристаллизации силикаалюмогидрогеля по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

ВЫВОДЫ

1. На основе цеолитов A_{mmmm} и X_{mmmm} в различных катионообменных формах разработаны адсорбенты для промышленных процессов осушки и очистки от сернистых соединений природного и попутного газов, которые более эффективны, чем аналоги со связующими материалами. При осушке и очистке CH_4 максимальные значения адсорбционной активности: по парам воды, равные 228-247 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmmm} в Ca- и Mg-формах и у цеолита X_{mmmm} в Li- и La-формах; по сероводороду, равные 18-20 мг/г, наблюдаются у цеолита X_{mmmm} в Li-, Na- и K-формах; по CO_2 , равные 104-118 мг/г, наблюдаются у цеолита A_{mmmm} в Ca-форме.

2. Разработаны следующие новые каталитические системы:

а) на основе Y_{mmmm} в H-форме для процессов трансалкилирования диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризации различных олефинов; синтеза пиридинов мультикомпонентной реакцией спиртов с формальдегидом и аммиаком; получения 2-метил-5-этилпиридина взаимодействием ацетальдегида с аммиаком;

б) каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MOR_{mmmm} в H-форме, промотированный 0.3%мас. Pt. При участии разработанного катализатора выходы метилциклопентана и изогептанов составляют 16,2-17,5 % мас. и 58,8-61,2 % мас., соответственно;

в) на основе цеолита ZSM-5_{mmmm} в H-форме предложена перспективная каталитическая система для синтеза хинолина и его производных взаимодействием анилина с глицерином. В присутствии разработанного катализатора селективность образования хинолинов составляет 85%, при этом в хинолиновой фракции на долю хинолина приходится около 96%.

3. Предложен новый подход к синтезу гранулированных цеолитных материалов A, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Он основан на кристаллизации при повышенных температурах в растворах силиката натрия предварительно

сформованных гранул, содержащих кристаллы цеолита требуемого структурного типа и частицы аморфных алюмосиликатов.

В результате реализации этого подхода:

а) Разработаны перспективные для практической реализации способы приготовления цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$, отдельные стадии которых отработаны на оборудовании ООО «ИСХЗК». Они включают следующую последовательность стадий: смешение в необходимых для синтеза цеолита конкретного структурного типа соотношениях предварительно синтезированного порошкообразного цеолита, природного или синтетического алюмосиликата и порообразующей добавки (водный раствор поливинилового спирта) в количестве 3% от массы гранул, механическую грануляцию (экструдирование) смеси, сушку и термообработку гранул при 550-650 °С в течение 4-6 часов в атмосфере воздуха, их последующую кристаллизацию в единые сростки кристаллов.

б) Обнаружено, что только при кристаллизации гранул, в которых содержание кристаллической составляющей не меньше содержания аморфной части, возникают очень высокие степени пересыщения по зародышам и формируются сростки наноразмерных кристаллов цеолита, пустоты между которыми представляют собой мезопоры.

в) Установлено, что кристаллизация цеолитов A_{mmm} , X_{mmm} , Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $ZSM-5_{\text{mmm}}$ осуществляется через стадии постепенного растворения аморфного алюмосиликата при его взаимодействии с полигидрооксокомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; дальнейшего их превращения в силикаалюмогидрогель натрия и кристаллизацию последнего по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах.

4. Выполнено систематическое исследование процесса обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и La^{3+} в цеолитах A_{mmm} и X_{mmm} . Показано, что максимальные значения степеней обмена достигаются после трех обменных обработок. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая

чистота, характеристики вторичной пористой структуры гранул не изменяются. При приготовлении HNa-форм цеолитов A_{mmm} и X_{mmm} со степенью обмена более 0,5 термообработкой NH_4Na -форм наблюдается частичная аморфизация их кристаллической решетки, которая в большей степени характерна для цеолита A_{mmm} .

5. Найдена зависимость степени декатионирования кристаллических решеток цеолитов NaY_{mmm} , $\text{NaMOR}_{\text{mmm}}$ и $\text{NaZSM-5}_{\text{mmm}}$ от количества ионообменных обработок в растворах хлорида аммония с последующей термообработкой при 540-550°C и на ее основе определены условия приготовления упомянутых выше цеолитов с максимальной концентрацией «сильных» (количество аммиака, десорбируемое в интервале температур 350-550°C) кислотных центров.

6. Проведено систематическое изучение основных закономерностей удаления алюминия из каркасов цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$ при взаимодействии с растворами лимонной кислоты, водяным паром при 500-540°C и комбинированной обработке (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты). В результате выполненных исследований:

а) Установлено, что кислотная обработка не подвергнутых термопаровой обработке образцов, приводит к их деалюминированию и частичной аморфизации кристаллической решетки, особенно цеолита Y_{mmm} .

б) Определены условия комбинированной обработки (сначала ТПО, затем обработка 0,9-1,0 н раствором лимонной кислоты) цеолитов HNaY_{mmm} , HMOR_{mmm} и $\text{HZSM-5}_{\text{mmm}}$, которые позволяют за счет деалюминирования кристаллического каркаса увеличить модуль (Si/Al) при неизменной степени кристалличности. При этом интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолите с 0,15-0,20 до 0,20-0,23 см³/г за счет уменьшения объема микропор, концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает.

в) Разработаны способы приготовления глубоко декатионированных и деалюминированных форм цеолитов Y_{mmm} , MOR_{mmm} и $\text{ZSM-5}_{\text{mmm}}$.

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

A_{mmm} – гранулированный цеолит А высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

X_{mmm} – гранулированный цеолит X высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

Y_{mmm} – гранулированный цеолит Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

MOR_{mmm} – гранулированный цеолит морденит высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

$ZSM-5_{\text{mmm}}$ – гранулированный цеолит ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

СМС – синтетические моющие средства

РС – реакционная смесь

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

ПВС – поливиниловый спирт

$\alpha_{(Na \rightarrow Me)}$ – степень обмена катионов Na^+ на катионы других металлов

ТПО – термопаровая обработка

РФА – рентгенофазовый анализ

СК – степень кристалличности

a_0 – параметр кристаллической решетки

M – модуль цеолита (мольное отношение SiO_2/Al_2O_3)

ВМУ ЯМР – метод ядерного магнитного резонанса с вращением образца под магическим углом

СЭМ – метод сканирующей электронной микроскопии

БЭТ - метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции

ТПД – метод термопрограммируемой десорбции аммиака или паров пиридина

БКЦ – Бренстедовские кислотные центры

ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры

A_{H_2O} , $A_{C_6H_6}$, $A_{C_7H_{16}}$ и A_{CO_2} – равновесные адсорбционные емкости по парам воды, бензола, гептана и CO_2

D_{H_2O} – адсорбционная активность в осушке CH_4 в динамическом режиме

D_{H_2S} – адсорбционная активность в очистке CH_4 от примесей H_2S в динамическом режиме

D_{CO_2} – адсорбционная активность в очистке CH_4 от примесей CO_2 в динамическом режиме

$S_{уд.}$ – площадь удельной поверхности

$V_{микро}$ – удельный объем микропор

$V_{мезо}$ – удельный объем мезоопор

$V_{макро}$ – удельный объем макропор

V_{Σ} – общий удельный объем пор

C_k – концентрация «сильных» кислотных центров

МЦП – метилциклопентан

ЦГ – циклогексан

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulprathipanja, S. Zeolites in industrial separation and catalysis / S. Kulprathipanja. - Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 618 p. – ISBN 978-3-527-32505-4.
2. Травкина, О. С. Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России / О. С. Травкина, М. Р. Аглиуллин, Б. И. Кутепов. – DOI 10.18412/1816-0387-2021-5-297-307 // Катализ в промышленности. – 2021. – Т. 21. – №. 5. – С. 297–307.
3. Мирский, Я. В. Гранулированные синтетические цеолиты, не содержащие связующих веществ / Я. В. Мирский, А. З. Дорогочинский // ДАН СССР. – 1966. – Т. 170. – №. 3. – С. 644–647.
4. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек - М.: Мир, 1976. – 788 с.
5. Жданов, С. П. Синтетические цеолиты: Кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич – М.: Химия, 1981. – 264 с.
6. Reduction of cement consumption by producing smart green concretes with natural zeolites / N. T. Trung, N. Alemi, J. H. Haido [et al.] – DOI 10.12989/sss.2019.24.3.415 // Smart Structures and Systems. – 2019. – V. 24. – P. 415–425.
7. Eroglu, N. Applications of natural zeolites on agriculture and food production / N. Eroglu, M. Emekci, C. G. Athanassiou. – DOI 10.1002/jsfa.8312 // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2017. – V. 97. – P. 3487–3499.
8. Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites / S. S. Obaid, D. K. Gaikwad, M. I. Sayyed [et al.] – DOI 10.1016/j.matpr.2018.06.122 // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5. – P. 17930–17934.
9. Natural zeolites for pharmaceutical formulations: Preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material / G. Cerri, M. Farina, A. Brundu [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.10.034 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 223. – P. 58–67.

10. Магазин Исследований: [сайт]. - URL: <https://marketing.rbc.ru/articles/10840/> (дата обращения 31.09.2022).
11. База данных структур цеолитов: [сайт]. - URL: <http://www.iza-structure.org/databases/> (дата обращения 31.09.2022).
12. Vermeiren, W. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry / W. Vermeiren, J. - P. Gilson. – DOI 10.1007/s11244-009-9271-8 // Topics in Catalysis. – 2009. – V. 52. – P. 1131-1161.
13. Обзор рынка синтетических цеолитов в СНГ / Исследовательская группа «Инфомайн». - Москва, 2018. – 135 с.
14. Degnan, Jr T. F. Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries / T. F. Degnan Jr. – DOI 10.1016/S0167-2991(07)80825-1 // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2007. – V. 170. – P. 54–65.
15. Сејка, J. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications / J. Sejka, A. Corma, S. Zones. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 918 p. – ISBN: 978-3-527-63029-5.
16. An overview of recent development in composite catalysts from porous materials for various reactions and processes / Z. Xie, Z. Liu, Y. Wang [et al.] – DOI 10.3390/ijms11052152 // International Journal of Molecular Sciences. – 2010. – V. 11. – P. 2152–2187.
17. Martínez, C. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes / C. Martínez, A. Corma. – DOI 10.1016/j.ccr.2011.03.014 // Chemistry Reviews. – 2011. – V. 255. – P. 1558–1580.
18. Two-dimensional zeolites: current status and perspectives / W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris [et al.] – DOI 10.1021/cr400600f // Chemistry Reviews. – 2014. – V. 114. – P. 4807–4837.
19. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза / И. И. Иванова, Е. Е. Князева, А. А. Маерле [и др.] – DOI 10.7868/S0453881115030089 // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – С. 556–568.

20. Moliner, M. Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications / M. Moliner, C. Martínez, A. Corma. – DOI 10.1002/anie.201406344 // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – V. 54. – P. 3560–3579.
21. Hartmann, M. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites / M. Hartmann, A. G. Machoke, W. Schwieger. – DOI 10.1039/C5CS00935A // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V. 45. – P. 3313–3330.
22. Morris, R. E. *Zeolites in Catalysis Properties and Applications: Catalysis Series V. 28* / R. E. Morris, P. Nachtigall, J. Čejka. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017. – 547 p. – ISBN 978-1-78262-784-5.
23. Баррер, Р. Гидротермальная химия цеолитов / Р. Баррер. М.: Мир, 1985. – 429 с.
24. Мухленов, И. П. *Технология катализаторов* / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина. Л.: Химия, 1989. – 272 с.
25. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders / F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi [et al.] – DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008 // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – V. 34. – № 7. – P. 1643–1666.
26. Effect of synthesis conditions on the structural and catalytic properties of hierarchically structured ZSM-5 zeolites / B. Liu, L. Zheng, Zh. Zhu [et al.] – DOI 10.1039/C4RA00124A // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 13831–13838.
27. Inayat, A. Organic-free synthesis of layer-like FAU-type zeolites / A. Inayat, C. Schneider, W. Schwieger. – DOI 10.1039/C4CC07947G // *Chemical communications*. – 2015. – V. 51. – № 2. – P. 279–281.
28. Tatlier, M. Crystallization of zeolite X coatings on stainless steel by microwave heating / M. Tatlier, H. Kummer, S.K. Henninger. – DOI 10.1007/s10934-014-9902-8 // *Journal of Porous Materials*. – 2015. – V. 22. – P. 347–352.
29. Effect of reaction mixture composition and silica source on size distribution of zeolite X crystals / R. Tekin, N. Bac, J. Warzywoda [et al.] – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2014.11.017 // *Journal of Crystal Growth*. – 2015. – V. 411. – P. 45–48.
30. Synthesis and catalytic properties of ZSM-5 zeolite with hierarchical pores

prepared in the presence of n-hexyltrimethylammonium bromide / P. Bai, P. Wu, W. Xing [et al.] – DOI 10.1039/C5TA05350A // Journal of Material Chemistry A. – 2015. – V. 3. – P. 18586–18597.

31. Optimization of synthesis procedure for NaX zeolite by taguchi experimental design and its application in CO₂ adsorption / M. Anbia, F. M. Nejati, M. Jahangiri [et al.] – DOI 10.22059/JSCIENCES.2015.55309 // Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran. – 2015. – V. 26. – № 3. – P. 213–222.

32. The influence of the nature of organosilane surfactants and their concentration on the formation of hierarchical FAU-type zeolite nanosheets / R. Guillaume, S. Albrecht, L. Josien [et al.] – DOI 10.1039/C4NJ02137A // New Journal of Chemistry. – 2015. – V. 39. – P. 2675–2681.

33. High-efficient synthesis of zeolite LTA *via* a wet-gel crystallization route / Y. Ji, B. Zhang, W. Zhang [et al.] – DOI 10.1007/s40242-017-7008-y // Chemical Research in Chinese Universities. – 2017. – V. 33. – P. 520–524.

34. Ghadamnan, E. Nano LTA zeolite in water softening process: Synthesis, characterization, kinetic studies and process optimization by response surface methodology (RSM) / E. Ghadamnan, S. R. Nabavi, M. Abbasi. – DOI 10.22090/JWENT.2019.02.004 // Journal of Water and Environmental Nanotechnology. – 2019. – V. 4. – № 2. – P. 119–138.

35. Mirfendereski, S. M. Synthesis of zeolite NaA nano-crystals: Effect of synthesis parameters on crystallinity and crystal size / S. M. Mirfendereski // Iranian Journal of Chemical Engineering. – 2019. – V. 16. – № 1. – P. 22–38.

36. Shestakova, D. O. Template-free synthesis of hierarchical zeolite ZSM-5 / D. O. Shestakova, K. A. Sashkina, E. V. Parkhomchuk. – DOI 10.1134/S0965544119080188 // Petroleum Chemistry. – 2019. – V. 59. – P. 838–844.

37. Rozhkovskaya, A. Optimisation of zeolite LTA synthesis from alum sludge and the influence of the sludge source / A. Rozhkovskaya, J. Rajapakse, G. J. Millar. – DOI 10.1016/j.jes.2020.06.019 // Journal of Environmental Sciences. – 2021. – V. 99. – P. 130–142.

38. Yu, S. Synthesis of LTA zeolites with controlled crystal sizes by variation of

synthetic parameters: Effect of Na⁺ concentration, aging time, and hydrothermal conditions / S. Yu, S. Kwon, K. Na. – DOI 10.1007/s10971-018-4850-4 // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V. 98. – P. 411–421.

39. Insight into crystallization features of MOR zeolite synthesized via ice-templating method / S. Zhao, H. Li, W. Zhang [et al.] – DOI 10.3390/catal12030301 // Catalysts. – 2022. – V. 12. – № 3. – P. 301–317.

40. Johnson, E. B. G. The effect of crystallization time and temperature on hydrothermal synthesis of zeolite NaX from Bongawan kaolin / E. B. G. Johnson, J. Asik, S. E. Arshad // FEIIC International Journal of Engineering and Technology. – 2016. – V. 13. – № 1. – P. 33–39.

41. Karge, H. G. Molecular sieves, science and technology V. 3 / H. G. Karge, J. Weitkamp. - Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. – 225 p. – ISBN 978-3-540-64333-3.

42. Electrochemically controlled ion exchange: proton ion exchange with sodium zeolite X and A / M. J. Stephenson, M. P. Attfield, S. M. Holmes [et al.] – DOI 10.1007/s10008-015-2851-6 // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 19. – P. 1985–1992.

43. Removal of toluene over NaX zeolite exchanged with Cu²⁺ / D. Romero, D. Chlala, M. Labaki [et al.] – DOI 10.3390/catal5031479 // Catalysts. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 1479–1497.

44. Synthesis of zeolite NaX at 25°C and 95°C: Characterization, cobalt exchange and catalytic performance in epoxidation of styrene / X. Zhang, S. Yang, D. Tang [et al.] – DOI 10.1016/j.materresbull.2015.04.049 // Materials Research Bulletin. – 2015. – V. 70. – P. 343–347.

45. Acid-based co-catalysis for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO₂ over X zeolite modified by alkali metal cation exchange / G. Zhao, H. Chen, J. Li [et al.] – DOI 10.1039/C5RA13107C // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 75787–75793.

46. Preparation, characterization and H₂S adsorptive removal of ion-exchanged zeolite X / N. Q. Long, H. T. Vuong, H. K. P. Ha [et al.] – DOI 10.11113/aej.v5.15463

// ASEAN Engineering Journal. – 2015. – V. 5. – № 1. – P. 4–14.

47. Polypyrrole and its composites with various cation exchanged forms of zeolite X and their role in sensitive detection of carbon monoxide / R. A. Naikoo, S. U. Bhat, M. A. Mir [et al.] – DOI 10.1039/C6RA19708F // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 99202–99210.

48. Tekin, R. Antimicrobial behavior of ion-exchanged zeolite X containing fragrance / R. Tekin, N. Bac. – DOI 10.1016/j.micromeso.2016.07.006 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 234. – P. 55–60.

49. Rezaei, H. Application of ANFIS and MLR models for prediction of methane adsorption on X and Y faujasite zeolites: effect of cations substitution / H. Rezaei, M. Rahmati, H. Modarress. – DOI 10.1007/s00521-015-2057-y // Neural Computing and Applications. – 2017. – V. 28. – P. 301–312.

50. Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations / X. Chen, B. Shen, H. Sun [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2017.11.014 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – V. 261. – P. 227–236.

51. Voloshyna, Yu. G. Effect of the method of modification of zeolite X on selectivity of catalytic methylation of toluene / Yu. G. Voloshyna, O. P. Pertko, L. K. Patrylak. - DOI 10.1007/s11237-019-09586-6 // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2019. – V. 54. – P. 395–400.

52. Water sorption properties, diffusion and kinetics of zeolite NaX modified by ion-exchange and salt impregnation / T. S. Yan, T. X. Li, J. X. Xu [et al.] – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.080 // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – V. 139. – P. 990–999.

53. Generation of mesoporosity in MOR zeolites synthesized under perturbation conditions / Y. Jin, S. Zhao, P. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.matlet.2011.06.082 // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – № 19-20. – P. 2959–2962.

54. Hierarchical mordenite dedicated to the fluid catalytic cracking process: Catalytic performance regarding textural and acidic properties / K. Góra-Marek, K. Tarach, J. Tekla [et al.] – DOI 10.1021/jp510155d // The Journal of Physical Chemistry

C. – 2014. – V. 118. – № 48. – P. 28043–28054.

55. Enhanced toluene combustion performance over Pt loaded hierarchical porous MOR zeolite / J. Zhang, C. Rao, H. Peng [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2017.10.017 // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V. 334. – P. 10–18.

56. Hierarchical H-MOR zeolite supported vanadium oxide for dimethyl ether direct oxidation / W. Wang, X. Gao, R. Feng [et al.] – DOI 10.3390/catal9070628 // Catalysts. – 2019. – V. 9. – №. 7. – P. 628–643.

57. Novel hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by combining desilication and steaming modification for converting methanol to propylene process / F. Gorzin, J. T. Darian, F. Yaripour [et al.] – DOI 10.1007/s10934-019-00740-y // Journal of Porous Materials. – 2019. – V. 26. – P. 1407–1425.

58. Catalytic behavior of alkali treated H-MOR in selective synthesis of ethylenediamine via condensation amination of monoethanolamine / F.-W. Zhao, Q. Zhang, F. Hui [et al.] – DOI 10.3390/catal10040386 // Catalysts. – 2020. – V. 10. – № 4. – P. 386–400.

59. Isomerization of α -pinene with a hierarchical mordenite molecular sieve prepared by the microwave assisted alkaline treatment / Y. Liu, D. Zheng, B. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110117 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – V. 299. – № 110117.

60. Kalvachev, Y. Recent progress in synthesis and application of nanosized and hierarchical mordenite—a short review / Y. Kalvachev, T. Todorova, C. Popov. – DOI 10.3390/catal11030308 // Catalysts. – 2021. – V. 11. – № 3. – P. 308–323

61. Iso-butanol dehydration by pervaporation using zeolite LTA membranes prepared on 3-aminopropyltriethoxysilane-modified alumina tubes / B. Huang, Q. Liu, J. Caro [et al.] – DOI 10.1016/j.memsci.2013.12.075 // Journal of Membrane Science. – 2014. – V. 455. – P. 200–206.

62. Shirazian, S. Synthesis of substrate-modified LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas / S. Shirazian, S. N. Ashrafizadeh. – DOI 10.1016/j.fuel.2015.01.086 // Fuel. – 2015. – V. 148. – P. 112–119.

63. Synthesis and granulation of a 5A zeolite-based molecular sieve and

adsorption equilibrium of the oxidative coupling of methane gases / L. García, Y. A. Poveda, M. Khadivi [et al.] – DOI 10.1021/acs.jced.7b00061 // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2017. – V. 62. – № 4. – P. 1550–1557.

64. Narang, K. Freeze granulated zeolites X and A for biogas upgrading / K. Narang, F. Akhtar. – DOI 10.3390/molecules25061378 // Molecules. – 2020. – V. 25. – № 6. – P. 1378–1390.

65. Rozhkovskaya, A. Synthesis of LTA zeolite beads using alum sludge and silica rich wastes / A. Rozhkovskaya, J. Rajapakse, G. J. Millar. – DOI 10.1016/j.appt.2021.07.009 // Advanced Powder Technology. – 2021. – V. 32. – № 9. – P. 3248–3258.

66. Новые методы синтеза и технологические процессы производства гранулированных и порошкообразных цеолитов / Н. Ф. Мегедь, Я. В. Мирский, В. А. Дядюнов [и др.] // Адсорбенты, их получение, свойства и применение: сборник трудов IV Всесоюзного совещания по адсорбентам. - Л.: Наука, 1978. - С. 27-31.

67. Павлов, М. Л. Исследование области кристаллизации цеолита типа NaA в виде поликристаллических сростков / М. Л. Павлов, Я. В. Мирский, В. В. Пирожков // Журнал прикладной химии. – 1984. – № 8. – С. 1857–1859.

68. Башкова, Т. П. Влияние условий приготовления щелочных алюмокремнегидрогелей на их кристаллизацию и свойства получаемых фожазитов / Т. П. Башкова, Л. В. Будовская, М. Л. Павлов // Сб. науч. тр. ГрозНИИ.-М.: ЦНИИНЕФТЕХИМ. – 1988. – Т. 42. – С. 115–122.

69. Пат. 4977120 США, МПК В01J 37/00 (20060101). Binderless zeolite catalysts, production thereof and catalytic reaction therewith [Текст] // Tagaya S., Miura N., Maeshima T., Hashimoto T., Такао Т.; заявитель и патентообладатель Тоа Nenryo Kogyo К.К. - N 181,124; заявл. 13.14.88; опубл. 11.12.90, Бюл. N 1 (I ч.). - 19 с. : ил.

70. Пат. 5098448 США, МПК В01J 2/28 (20060101). Process for the production of molecular sieve granulates [Текст] // Puppe L., Ulich G.; заявитель и патентообладатель Bayer Aktiengesellschaft. - N 07/680,601; заявл. 01.04.91; опубл. 24.03.92, Бюл. N 1 (I ч.). - 4 с.: ил.

71. Пат. 5145659 США, МПК С01В 39/02 (20060101). Preformed matrices

containing zeolites [Текст] // McWilliams J.P.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation. - N 07/439,007; заявл. 20.11.89; опубл. 08.09.92, Бюл. N 1 (I ч.). - 7 с.: ил.

72. А.с. 1432005 Россия, МПК C01B 33/28. Способ получения гранулированного цеолита типа фожазита на основе природного глинистого материала [Текст] // Успенский Б.Г., Дудин М.В., Успенская Л.А. и др.; заявитель и патентообладатель АО «Московский мясокомбинат «Микомс». - N 92015595/26; заявл. 30.12.92; опубл. 30.04.95, Бюл. N 12 (I ч.). - 5 с.: ил.

73. Пат. 2180319 Российская Федерация, МПК C01B 39/20. Способ получения синтетического гранулированного фожазита [Текст] / Глухов В.А., Беднов С.Ф.; заявитель и патентообладатель ЗАО Холдинговая компания «ЮСТ» - N 2000127350/12; заявл. 01.11.00; опубл. 10.03.02, Бюл. N 7 (I ч.). - 5 с.: ил.

74. Пат. 2203221 Российская Федерация, МПК C01B 39/14. Способ получения синтетического цеолита типа А [Текст] / Глухов В.А., Гайнуллин Д.Т.; заявитель и патентообладатель ЗАО Холдинговая компания «ЮСТ» - N 2001134533/12; заявл. 21.12.01; опубл. 27.04.03, Бюл. N 12 (I ч.). - 5 с.: ил.

75. Пат. 2203220 Российская Федерация, МПК C01B 39/14, C01B39/22. Способ получения гранулированного цеолитного адсорбента структуры А и Х высокой фазовой чистоты [Текст] // Глухов В.А., Глухов А.В.; заявитель и патентообладатель ЗАО Холдинговая компания «ЮСТ». - N 2001134527/12; заявл. 21.12.01; опубл. 27.04.03, Бюл. N 12 (I ч.). - 6 с.: ил.

76. Разработка методов синтеза и производство гранулированного адсорбента - цеолита типа А, не содержащих связующих веществ / М. Х. Ишмияров, Х. Х. Рахимов, М. Н. Рогов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2003. - № 10. - С. 61-64.

77. Пат. 6685910 США, МПК B01J 39/14 (20060101). Macroscopic aggregates of microcrystalline zeolites for static water softening applications [Текст] // Kuznicki S.M., Langner T.W., Curran J.S., Bell V.A.; заявитель и патентообладатель Engelhard Corporation. - N 09/737,062; заявл. 14.12.00; опубл. 03.02.04, Бюл. N 1 (I ч.). - 8 с.: ил.

78. Пат. 6824588 США, МПК В01D 53/04 (20060101). Apparatus and method for purifying air used in cryogenic air separation [Текст] // Nakamura M., Fujie K., Tatsumi Y., Kawai M.; заявитель и патентообладатель Nippon Sanso Corporation. - N 10/064,503; заявл. 23.07.02; опубл. 30.11.04, Бюл. N 1 (I ч.). - 18 с.: ил.

79. Пат. 2283279 Российская Федерация, МПК С01В3/14, С01В39/22. Способ получения гранулированных синтетических цеолитов [Текст] // Рахимов Х.Х., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Махаматханов Р.А. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». - N 2005107826/15; заявл. 21.03.05; опубл. 10.09.06, Бюл. N 25 (I ч.). - 7 с.: ил.

80. Разработка и внедрение гранулированных цеолитов КА без связующего / В. А. Патрикеев, М. Л. Павлов, Б. И. Кутепов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – №. 4-5 – С. 63–65.

81. Изучение текстуры гранул, представляющих единые сростки кристаллов цеолита А / М. Л. Павлов, Б. И. Кутепов, И. Н. Павлова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 4-5 – С. 65–67.

82. Синтезы из каолина высокоэффективных цеолитов типа А и Х без связующих веществ / М. Л. Павлов, О. С.Травкина, Р. А. Басимова [и др.] // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 39–44.

83. Mechanochemical synthesis of granulated LTA zeolite from metakaolin / V. Y. Prokof'ev, N. E. Gordina, A. B. Zhidkova [et al.] – DOI 10.1007/s10853-012-6421-3, // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – P. 5385–5392.

84. Synthesis of binderless zeolite aggregates (SOD, LTA, FAU) beads of 10, 70 μm and 1 mm by direct pseudomorphic transformation / M. Mańko, J. Vittenet, J. Rodriguez [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2013.04.006 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 176. – P. 145–154.

85. Prokof'ev, V. Yu. Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide / V. Yu. Prokof'ev, N. E. Gordina. – DOI 10.1016/j.clay.2014.07.008 // Applied Clay Science. – 2014. – V. 101. – P. 44–51.

86. Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a

metakaolin / N. E. Gordina, V. Yu Prokof'ev, Yu. N. Kul'pina [et al.] – DOI 10.1016/j.ultsonch.2016.05.008 // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – V. 33. – P. 210–219.

87. LTA zeolite monoliths with hierarchical trimodal porosity as highly efficient microreactors for strontium capture in continuous flow / B. Said, A. Grandjean, Y. Barre [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2016.05.036 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 232. – P. 39–52.

88. Structural and morphological evolutions of spent FCC catalyst pellets toward NaA zeolite / M. R. Gonzalez, A. M. Pereyra, P. Bosch [et al.] – DOI 10.1007/s10853-016-9809-7 // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P. 5061–5072.

89. Amino acid mediated mesopore formation in LTA zeolites / Z. Chen, J. Zhang, B. Yu [et al.] – DOI 10.1039/C5TA09860B // Journal of Materials Chemistry. A. – 2016. – V. 4. – P. 2305–2313.

90. Synthesis of granulated binder-free LTA zeolite from metakaolin using ultrasonic treatment / N. E. Gordina, V. Y. Prokof'ev, Y. N. Kul'pina [et al.] – DOI 10.1007/s10934-016-0303-z // Journal of Porous Materials. – 2017. – V. 24. – P. 667–678.

91. Synthesis of binder-free granulated low-modular zeolites using ultrasound / V. Yu. Prokof'ev, N. E. Gordina, A. P. Khramtsova [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2017.01.017 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 242. – P. 63–73.

92. Gordina, N. E. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin / N. E. Gordina, Yu. Prokof'ev, O. E. Hmylova, Yu. N. Kul'pina - DOI:10.1007/s10973-017-6357-6 //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – V. 129. - P. 1415-1427.

93. Solvent-free synthesis of zeolite LTA monolith with hierarchically porous structure from metakaolin / Y. Liu, X. Yang, C. Yan [et al.] – DOI 10.1016/j.matlet.2019.03.135 // Materials Letters. – 2019. – V. 248. – P. 28–31.

94. Binderless zeolite NaX microspheres with enhanced CO₂ adsorption selectivity / B. Yan, S. Yu, C. Zeng [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2018.12.002 //

Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V. 278. – P. 267–274.

95. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA / F. Collins, A. Rozhkovskaya, J. G. Outram [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2019.109667 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – V. 291. – № 109667.

96. In situ hydrothermal conversion of silica gel precursors to binderless zeolite X pellets for enhanced olefin adsorption / H. Jiang, D. Wang, J. Tan [et al.] – DOI 10.1021/acs.iecr.0c01049 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59. – № 21. – P. 9997–10009.

97. Пат. 111302358А Китай, МПК C01B 39/48, C01B 39/46. Binder-free FAU type molecular sieve particles and preparation method and application thereof [Текст] // Sun Hui, Jiang Hao, Chen Yuxiang Shen, Benxian Liu, Jichang Wang, Dan Chen, Yonghao Anyang, Tan Jialun, Wu Yuan; заявитель и патентообладатель East China University of Science and Technology; заявл. 05.03.20; опубл. 01.07.22, Бюл. N 1 (I ч.). - 17 с.: ил.

98. Synthesis of glue-free NaA zeolite granules from natural kaolin for the adsorption of Pb(II) ions in aqueous solution using a fixed-bed column study / H. N. Phuoc, Q. T. Le, T. C.-T. Pham [et al.] – DOI 10.1021/acsomega.1c02658 // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – № 32. – P. 21024–21032.

99. Синтез гранулированных цеолитов типов фожазита и морденита без связующих веществ-сорбентов и носителей катализаторов / Л. М Ищенко, Н. Ф. Мегедь, Я. В. Мирский [и др.] // Цеолитные катализаторы и адсорбенты: сборник трудов ГрозНИИ. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – Вып. XXX111. – С. 37–45.

100. Бурсиан, Н. Р. Физико-химические основы получения морденита – носителя катализаторов превращения ароматических и парафиновых углеводородов / Н. Р. Бурсиан, Л. В. Богдан, Г. Б. Мартынова – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 67 с.

101. Крупина, Н. Н. Применение синтетических морденитов в адсорбции, ионном обмене и катализе. Тематический обзор / Н. Н. Крупина - М., ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 59 с.

102. Пат. 3436174 США, МПК C01B 33/28. Synthetic mordenite and preparation there of [Текст] // Sand L.B., Mass H.; заявитель и патентообладатель Norton Company, Worcester, Mass., a corporation of Massachusetts. – N 264523; заявл. 12.03.63, опубл. 18.10.67, Бюл. N 1 (I ч.). - 5 с.: ил.

103. Синтез гранулированных цеолитов типа морденита в виде поликристаллических сростков / Л. М. Ищенко, Я. В. Мирский, Н. Ф. Мегедь [и др.] // Технология нефти. Катализ и адсорбция на цеолитах: сборник трудов ГрозНИИ. – Грозный, 1975. – Т. XXIX – С. 141–145.

104. Пат. 112551546А Китай, МПК C01B 39/52, B01J 29/18, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Preparation method and application of binder-free macroporous high-silicon Na-type MOR zeolite molecular sieve [Текст] // Long Yingcai, Cao Chunhua, Lin Dechang; заявитель и патентообладатель Fuyu Zhangjiagang New Material Technology Co ltd; заявл. 16.11.20, опубл. 19.08.22, Бюл. N 1 (I ч.). - 12 с.: ил.

105. Пат. 112551547А Китай, МПК C01B 39/52, B01J 29/26, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Binderless macroporous high-silicon Na-type MOR zeolite molecular sieve and application there of [Текст] // Long Yingcai, Cao Chunhua, Lin Dechang; Fuyu Zhangjiagang New Material Technology Co ltd; заявл. 16.11.20, опубл. 01.07.22, Бюл. N 1 (I ч.). - 12 с.: ил.

106. Пат. 2177468 Российская Федерация, МПК C07C 2/66, 6/12, 1/20, 5/22, C10G 35/095, 45/64, 45/68, 47/16, 11/05, B01J 29/6. Способ конверсии углеводов с использованием связанного цеолитом цеолитного катализатора [Текст] // Мор Г.Д., Тан-Джен Чен, Клем К.Р., Янссен М.Й., Рузиска Ф.Э., Вердуижн Й.П.; заявитель и патентообладатель Эксон Кемикэл Пейтентс Инк. - N 97110675/04; заявл. 22.11.95, опубл. 27.12.01. Бюл. N 36 (I ч.). - 25 с.: ил.

107. Пат. 3702886 США, МПК C01B 33/28. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same [Текст] // Argauer R.J., Landolt G.R.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation. - N 630,993; заявл. 14.04.67; опубл. 14.11.72, Бюл. N 1 (I ч.). - 9 с.: ил.

108. Пат. 4091007 США, МКИ C01B 33/28, C07F5/06. Preparation of zeolites [Текст] // Dwyer F.G., Schwartz A.B.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil

Corporation. - N 627,158; заявл. 30.10.75; опубл. 23.05.78, Бюл. N 1 (I ч.). - 11 с.: ил.

109. Study on characteristics and preparation of binderless ZSM-5 granules for adsorption of xylene isomers / H.-S. Yun, J.-S. Hong, J.-K. Suh [et al.] // *Applied Chemistry for Engineering*. – 2010. – V. 21. – № 4. – P. 417–423.

110. Highly crystalline binder-free ZSM-5 granules preparation / T. Fakin, A. Ristić, V. Mavrodinova [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.04.010 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 213. – P. 108–117.

111. Binder-free preparation of ZSM-5@silica beads and their use for organic pollutants removal / P. He, J. Ding, Z. Qin [et al.] – DOI 10.1039/D0QI00259C // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – V. 7. – P. 2080–2088.

112. Towards the preparation of binderless ZSM-5 zeolite catalyst: The crucial role of silanol nest / Z. Li, X. Jiang, G. Xiong [et al.] – DOI 10.1039/D0CY01289K // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – V. 10. – P. 7829–7841.

113. Пат. 112246274А Китай, МПК В01J 29/40, В01J 35/10, В01J 37/00, С07С 1/20, С07С 4/06. Preparation method of binder-free multi-stage pore ZSM-5 molecular sieve catalyst [Текст] // Liu Jiaxu, Li Zaichao; заявитель и патентообладатель Dalian University of Technology; заявл. 19.10.20; опубл. 22.02.21, Бюл. N 1 (I ч.). - 20 с.: ил.

114. Novel preparation of binder-free Y/ZSM-5 zeolite composites for VOCs adsorption / S. Wu, Y. Wang, C. Sun [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2021.129172 // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 417. – № 129172.

115. Qisheng, H. First syntheses of pentasil-type silica zeolites from non-aqueous systems/ H. Qisheng, F. Shouhua, X. Ruren. – DOI 10.1039/C39880001486 // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1988. – С. 1486–1487.

116. Nonaqueous synthesis of ZSM-35 and ZSM-5/ X. Wenyang, L. Jianquan, L. Wenyuan [et al.] – DOI 10.1016/0144-2449(89)90040-7 // *Zeolites*. – 1989. – V. 9. – P. 468–473.

117. Wenyang, X. Synthesis of zeolite KZSM-48 in the nonaqueous system K_2O -- $H_2N(CH_2)_6NH_2$ --- SiO_2 --- Al_2O_3 --- $(C_2H_5)_3N$ / X. Wenyang, L. Jianquan and L. Guanghuan. – DOI 10.1016/0144-2449(90)90057-X // *Zeolites*. – 1990. – V. 10. – P. 753–759.

118. Zeolite synthesis in the system pentaerythritol---Na₂SO₄---Na₂O---SiO₂---Al₂O₃---CH₃OH / L. Jianquan, L. Guanghuan, X. Wenyang [et al.] – DOI 10.1016/0144-2449(92)90028-N // Zeolites. – 1992. – V. 12. – P. 343–346.

119. Zeolite ZSM-35 synthesized by the kneading method in a nonaqueous system / L. Jianquan, D. Jinxiang, L. Guanghuan [et al.] – DOI 10.1039/C39930000659// Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1993. – P. 659–660.

120. Пат. 2137713 Российская Федерация, МПК C01B37/02, C01B39/02. Способы получения кристаллического цеолита [Текст] // Миллер С. Дж.; заявитель и патентообладатель Шеврон Ю. Эс. Эй. Инк. - N 95114443/25; заявл. 10.12.93; опубл. 20.09.99, Бюл. N 32 (I ч.). - 16 с.: ил.

121. Yue, M.-B. Synthesis of shaped ZSM-5 zeolites by dry-gel conversion with seed gel as directing agent / M.-B. Yue, N. Yang, Y.-M. Wang // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2012. – V. 28. – № 09. – P. 2115–2121.

122. Binderless nano-HZSM-5 zeolite coatings prepared through combining washcoating and dry-gel conversion (DGC) methods / Z. You, G. Liu, L. Wang [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2012.12.012 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 170. – P. 235–242.

123. Dry-gel synthesis of shaped binderless zeolites composed of nanosized ZSM-5 / M. B. Yue, N. Yang, W. Q. Jiao [et al.] – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.001 // Solid State Sciences. – 2013. – V. 20. – P. 1–7.

124. Пат. 2675018 Российская Федерация, МПК C01B 39/40. Гранулированный без связующего кристаллический цеолит MFI и способ его получения [Текст] // Иванова И.И., Князева Е.Е.; заявитель и патентообладатель Иванова И.И. - N 2018104840; заявл. 08.02.18; опубл. 14.12.18, Бюл. N 35 (I ч.). - 22 с.: ил.

125. Пат. 3709979 США, МПК C01B 33/28. Crystalline zeolite ZSM-11 [Текст] // Chu P.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation - N 31,421; заявл. 23.04.70; опубл. 09.01.73, Бюл. N 1 (I ч.). - 6 с.: ил.

126. Пат. 3832449 США, МПК C01B 33/28. Crystalline zeolite ZSM-12 [Текст]

// Rosinski E.J., Rubin M.K.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation. - N 125,749; заявл. 18.03.71; опубл. 27.08.74, Бюл. N 1 (I ч.). - 10 с.: ил.

127. Пат. 4076842 США, МПК C01B 33/28. Crystalline zeolite ZSM-23 and synthesis there of [Текст] // Plank C.J., Rosinski E.J., Rubin M.K.; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation. - N 739,414; заявл. 08.11.76; опубл. 28.02.78, Бюл. N 1 (I ч.). - 12 с.: ил.

128. Пат. 4556477 США, МПК C01G 47/16. Highly Siliceous porous crystalline material zeolite ZSM-22 and its use in catalytic dewaxing of petroleum stocks [Текст] // F.G. Dwyer; заявитель и патентообладатель Mobil Oil Corporation - N 662,660; заявл. 19.10.84; опубл. 03.12.85, Бюл. N 1 (I ч.). - 9 с.: ил.

129. Houssin, C. J. Y. Nanoparticles in zeolite synthesis // C. J. Y. Houssin – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2003. – 105 p.

130. А.С. 1640111 СССР, МПК C01B33/34. Способ получения сверхвысококремнеземного микросферического цеолита типа ZSM без связующего [Текст] // Павлов М.Л., Косолапова А.П., Успенская Л.А. - N 4394909/26; заявл. 21.03.88; опубл. 07.04. 91, Бюл. N 13 (I ч.). - 9 с.: ил.

131. Успенская, Л. А. Разработка новых методов синтеза, исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитов типа пентасил: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Успенская Любовь Абрамовна. – Уфа, 1999. – 24 с.

132. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

133. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями: монография / Ю. И. Шумяцкий. – М.: Высш. шк., 1998. – 78 с.

134. Шумяцкий, Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. – М.: Колос С, 2009. – 183 с.

135. Молчанов, С. А. Комплексная подготовка и переработка многокомпонентных природных газов на газохимических комплексах / С. А. Молчанов, Т. О. Самакаева. – М.: Недра, 2013. – 517 с.

136. Аджиев, А. Ю. Подготовка и переработка попутного нефтяного газа в России: Ч. 1. / А. Ю. Аджиев, П. А. Пуртов. – Краснодар: ЭДВИ, 2014. – 776 с.

137. Аджиев, А. Ю. Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного природного газа / А. Ю. Аджиев, Н. П. Морева, Н. И. Долинская // Нефтегазохимия. – 2015. – № 3. – С. 34–38.

138. Ben Abda, M. Ion exchange effect on asymmetric dioxins adsorption onto FAU-type X-zeolites / M. Ben Abda, O. Schäf, Y. Zerega. – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.06.013 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 217. – P. 178–183.

139. Effect of pressure on the moisture adsorption of silica gel and zeolite 13X adsorbents / Y. C. Lee, L. C. Weng, P. C. Tseng [et al.] – DOI 10.1007/s00231-014-1442-x // Heat Mass Transfer. – 2015. – V. 51. – P. 441–447.

140. Sethia, G. Adsorption of carbon monoxide, methane and nitrogen on alkaline earth metal ion exchanged zeolite-X: structure, cation position and adsorption relationship / G. Sethia, R. S. Somani, H. C. Bajaj. – DOI 10.1039/C4RA11511B // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 12773–12781.

141. Hydrogen sulfide adsorption by thermally treated cobalt (II)-exchanged NaX zeolite / T. H. Lam, M.-S. Kuo, W.-D. Yang [et al.] – DOI 10.1177/0263617416648 // Adsorption Science & Technology. – 2016. – V. 34. – P. 275–286.

142. Simulation program for zeolite A and X with an active carbon composite as an effective adsorbent for organic and inorganic pollutants / I. H. Abd El Maksod, E. A. Elzaharany, S. A. Kosa [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2015.11.020 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 224. – P. 89–94.

143. Юсубов, Ф. В. Исследование процесса адсорбционной очистки природных газов на цеолите CaX / Ф. В. Юсубов, А. С. Байрамова // Наука, Техника и Образование. – 2016. – Т. 6. – № 24. – С. 22–23.

144. Байрамова, А. С. Исследование процесса адсорбции H_2S , CO_2 и NO_2 из природного газа цеолитами / А. С. Байрамова // Проблемы современной науки и образования. – 2017. – № 2. – С. 20–22.

145. Adsorption equilibria of water vapor on an alumina/zeolite 13X composite

and silica gel / H.-T. Oh, S.-J. Lim, J. H. Kim [et al.] – DOI 10.1021/acs.jced.6b00850 // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2017. – V. 62. – № 2. – P. 804–811.

146. Measurement and prediction of the heat of adsorption and equilibrium concentration of CO₂ on zeolite 13X / K. N. Son, G. E. Cmarik, J. C. Knox [et al.] – DOI 10.1021/acs.jced.8b00019 // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2018. – V. 63. – № 5. – P. 1663–1674.

147. Process design for gas condensate desulfurization and synthesis of nano-13X zeolite adsorbent: equilibrium and dynamic studies / G. Bakhtiari, H. Ghassabzadeh, S. J. Royaei [et al.] – DOI 10.1007/s12182-018-0287-1 // Petroleum Science and Technology. – 2019. – V. 16. – P. 417–427.

148. Zeolite X adsorbent with high stability synthesized from bauxite tailings for cyclic adsorption of CO₂ / Z. Qiang, R. Li, Z. Yang [et al.] – DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b01268 // Energy Fuels. – 2019. – V. 33. – № 7. – P. 6641–6649.

149. Son, K. N. Equilibrium adsorption isotherms for H₂O on zeolite 13X / K. N. Son, T.- M. J. Richardson, G. E. Cmarik. – DOI 10.1021/acs.jced.8b00961 // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2019. – V. 64. – № 3. – P. 1063–1071.

150. Evaluation and optimization of VPSA processes with nanostructured zeolite NaX for post-combustion CO₂ capture / M. Xu, S. Chen, D.-K. Seo [et al.] – DOI 10.1016/j.ccej.2019.03.275 // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 371. – P. 693–705.

151. Influence of monovalent alkaline metal cations on binder-free nano-zeolite X in para-xylene separation / M. Rasouli, N. Yaghobi, S. Zahra [et al.] – DOI 10.1016/j.cjche.2014.11.005 // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2015. – V. 23. – № 1. – P. 64–70.

152. Olefin selective Ag-exchanged X-type zeolite membrane for propylene/propane and ethylene/ethane separation / M. Sakai, Y. Sasaki, T. Tomono [et al.] – DOI 10.1021/acsami.8b20151 // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V. 11. – № 4. – P. 4145–4151.

153. Degnan, T. F. Applications of zeolites in petroleum refining / T. F. Degnan. –

DOI 10.1023/A:1009054905137 // Topics in Catalysis. – 2000. – V. 13. – P. 349–356.

154. Miller, S. J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization / S. J. Miller. – DOI 10.1016/0927-6513(94)00016-6 // Microporous Materials. – 1994. – V. 2. – № 5. – P. 439–449.

155. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization / P. Tian, Y. Wei, M. Ye [et al.] – DOI 10.1021/acscatal.5b00007 // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5. – P. 1922–1938.

156. Clerici, M. G. In book: Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Chapter 10 / M. G. Clerici, M. E. Domine, O. A. Kholdeeva. – John Wiley, 2013. – P. 1–20. – ISBN 978-1-118-35675-3.

157. Инновации в области цеолитного катализа / И. И. Иванова, О. А. Пономарева, Е. П. Андриако [и др.] – DOI 10.46920/2409-5516_2021_6160_68 // Энергетическая политика. – 2021. – Т. 160. – № 6. – С. 68–79.

158. Плаченев, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченев, С. Д. Колосенцев. – Л.: Химия, 1988. – 175 с.

159. Дубинин, М. М. Физико-химические основы сорбционной техники / М. М. Дубинин. – М.: Госхимиздат, 1935. – 381 с.

160. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. Том 1. Физическая адсорбция / С. Брунауэр. – М.: ГИИЛ, 1948. – 784 с.

161. Gregg, S. J. Adsorption, Surface Area, and Porosity / S. J. Gregg, K. S. Sing. – London: Academic Press, 1995. – 304 p.

162. Комплект государственных стандартных образцов для измерения удельной поверхности катализаторов, носителей, адсорбентов и других пористых тел / В. Б. Фенелонов, Л. Г. Оккель, Н. С. Слюдкина [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 1997. – № 4. – С. 133 – 136.

163. Investigation of reference catalysts in Boreskov Institute of Catalysis: Texture of reference platinum catalysts / V. A. Drozdov, V. B. Fenelonov, L. G. Okkel [et al.] – DOI 10.1016/S0926-860X(98)00063-5 // Applied Catalysis A: General. – 1998. – V. 172. – P. 7–13.

164. Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for

infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts / C. A. Emeis. – DOI 10.1006/jcat.1993.1145 // *Journal of Catalysis*. – 1993. – V. 141. – P. 347–354.

165. Пат. 4058586 США, МПК B01J 20/18. Forming and crystallization process for molecular sieve manufacture [Текст] // С.W. Hoffman, G.H. Eichhorn; заявитель и патентообладатель Emil W. R. Grace & Co. - № 661,457; заявл. 25.02.76; опубл. 15.11.77, Бюл. N 1 (I ч.). - 3 с.: ил.

166. Рабо, Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах: монография / Д. Рабо - М.: Мир, 1980. – 504 с.

167. Пат. 4503024 США, МПК C01B 39/00. Process for the preparation of synthetic zeolites, and zeolites obtained by said process [Текст] // M. Bourgogne, J.-L. Guth, R. Wey; заявитель и патентообладатель Compagnie Francaise de Raffinage. - № 417,793; заявл. 13.09.82; опубл. 05.03.85, Бюл. N 1 (I ч.). - 10 с.: ил.

168. Сажин, В. С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В. С. Сажин – М.: Metallurgy, 1988. – 213 с.

169. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX / K. E. Hamilton, E. N. Coker, A. G. Dixon [et al.] – DOI 10.1016/0144-2449(93)90137-R // *Zeolites*. – 1993. – V. 13. – P. 645–653.

170. Мовсумзаде, Э. М. Цеолиты - зарождение и пути использования / Э. М. Мовсумзаде, И. С. Елисеева, М. Л. Павлов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1998. – №2. – С. 23–27.

171. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение / Э. М. Мовсумзаде, М. Л. Павлов, Б. Г. Успенский, Н. Д. Костина - Уфа: Реактив, 2000. – 230 с.

172. Mechanism and kinetics of the growth of zeolite microcrystals. Part 2 / S. Bosnar, T. Antonic, J. Bronic [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2004.07.021 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 76. – № 1-3. – С. 157–165.

173. Lee, H. A new strategy for synthesizing zeolites and zeolite-like materials: In Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Doctor of Philosophy / H. Lee. – Pasadena, California: California Institute of Technology, 2005. – 114 p. – DOI

10.7907/N5NX-2T83

174. Mechanism of crystallization of zeolite A microcrystals from initially clear aluminosilicate solution: A population balance analysis / J. Bronic, A. Muzic, T. A. Jelic [et al.] – DOI 10.1016/j.jcrysgro.2008.08.044 // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – № 22. – P. 4656–4665.

175. Travkina, O.S. Crystallization of zeolite X from kaolins of various deposits used in adsorbents for drying and removing hydrogen sulfide in natural and associated petroleum gas / O.S. Travkina, B.I. Kutepov - DOI 10.32935/0023-1169-2022-631-3-48-52 // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V. 58 – № 4.– P. 642-647.

176. Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA и FAU из каолинита / О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, Н. А. Аминева [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – № 4. – С. 1170–1174.

177. Травкина, О. С. Синтезы порошкообразных цеолитов типов LTA и FAU из каолинов Просяновского, Глуховского и Кыштымского месторождений / О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, М. Л. Павлов // Химическая технология. – 2011. – № 6. – С. 332–336.

178. Travkina, O. S. Studies of the solid-liquid phase mass transfer during the LTA type zeolite crystallization from metakaolin / O. S. Travkina, B. I. Kutepov, M. L. Pavlov // Science and Education Publishing Journal of materials physics and chemistry. – 2013. – V. 1. – № 1. – P. 1–3.

179. Разработка синтеза порошкообразного цеолита типа X из каолина / М. Л. Павлов, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 4-5. – С. 61–63.

180. Синтез высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y из каолина/ М.Л. Павлов, О.С. Травкина, А.Н. Хазипова [и др.] - DOI: 10.7868/S0028242115050111// Нефтехимия. – 2015.– Т. 55. – № 5. – С. 406-410.

181. Влияние условий синтеза на адсорбционные и каталитические свойства цеолита типа морденита / О. С. Травкина, И. Н. Павлова, Н. Г. Григорьева [и др.] - DOI: 10.7868/S002824211402004X// Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 2. – С. 136–141.

182. Катализаторы на основе высокомолекулярного цеолита типа MOR / В.А. Саликаев, Р.З. Куватова, О.С. Травкина [и др.] // Нефтегазовое дело – 2014. – № 1. – С. 232-247

183. Совершенствование способов синтеза порошкообразного цеолита типа морденит / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, О.С. Травкина [и др.]// Нефтегазовое дело. – 2012. – №2. – С. 447-458.

184. Куватова, Р. З. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата / Р. З. Куватова, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов. – DOI 10.18412/1816-0387-2020-5-328-334 // Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20. – № 5. – С. 328–334.

185. de Lucas, A. Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents / A. de Lucas, M. Angeles. – DOI 10.1021/ie00009a010 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1992. – P. 2134–2140.

186. Imbert, C. M. Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A / C. M. Imbert, C. Moreno, A. Montero [et al.] – DOI 10.1016/0144-2449(94)90112-0 // Zeolites. – 1994. – V. 14. – P. 374–378.

187. Chandrasekhar, S. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin / S. Chandrasekhar. – DOI 10.1180/claymin.1996.031.2.11 // Clay Minerals. – 1996. – V. 31. – P. 253–261.

188. Chandrasekhar, S. Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin / S. Chandrasekhar, P. N. Pramada. – DOI 10.1023/A:1009632606671 // Journal of Porous Materials. – 1999. – V. 6. – P. 283–297.

189. Sanhueza, V. Synthesis of molecular sieves from Chilean kaolinites: 1. Synthesis of NaA type zeolites / V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid. – DOI 10.1002/(SICI)1097-4660(199904)74:4<358::AID-JCTB40>3.0.CO;2-E // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1999. – V. 74. – P. 358–363.

190. Chandrasekhar, S. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin / S. Chandrasekhar, P. N. Pramada. – DOI 10.1016/j.micromeso.2007.04.003 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 108. – P. 152–161.

191. Kovo, A. S. Effect of temperature on the synthesis of zeolite X from Ahoko Nigerian kaolin using novel metakaolinization technique / A. S. Kovo. – DOI 10.1080/00986445.2011.625065 // Chemical Engineering Communications. – 2012. – V. 199. – P. 786–797.

192. Мирский, Я. В. Кинетика кристаллизации алюмосиликатных гранул в поликристаллические сростки цеолита типа А / Я. В. Мирский, В. В. Пирожков, М. Л. Павлов // Кинетика и катализ. – 1984. – Т.25. – № 1. – С. 22–25.

193. Павлов, М. Л. Новые методы синтеза низко- и высокомолекулярных цеолитов и получение на их основе катализаторов и адсорбентов: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук / Павлов Михаил Леонардович; Институт нефтехимии и катализа РАН. – Уфа, 2000. – 48 с.

194. Регулирование вторичной пористой структуры цеолитсодержащих адсорбентов / Р. А. Махаматханов, М. Л. Павлов, Б. И. Кутепов [и др.] // Всероссийская конференция «Техническая химия. Достижения и перспективы»: Тезисы докладов, Пермь, 2006. – С. 350–352.

195. Пат. 2317851 Российская Федерация, МПК В01J 20/12, В01J 20/30. Способ получения адсорбента для очистки ароматического сырья от непредельных углеводородов [Текст] // Павлов М.Л., Махаматханов Р.А., Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Травкин Е.А., Веклов В.А.; заявитель и патентообладатель ИНК РАН. - N 2006124154; заявл. 05.07.06; опубл. 15.06.07, Бюл. N 6 (I ч.). - 7 с.: ил.

196. Природные алюмосиликаты – основа малоотходных синтезов гранулированных цеолитных материалов, не содержащих связующих веществ / М. Л. Павлов, Б. И. Кутепов, В. А. Патрикеев [и др.] // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов, Москва, 2007.

197. Исследование вторичной пористой структуры цеолитных адсорбентов без связующего / О. С. Травкина, И. Н. Павлова, М. Л. Павлов [и др.] // XI Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»:

Тезисы докладов, Москва – Клязьма, 2007. – С. 88.

198. Пат. 2314866 Российская Федерация, МПК В01J 20/18, С01В 39/18. Способ получения цеолитного блочного адсорбента [Текст] // Павлов М.Л., Махаматханов Р.А., Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Травкин Е.А., Веклов В.А.; заявитель и патентообладатель ИНК РАН. - N 2006124126; заявл. 05.07.06; опубл. 20.01.08, Бюл. N 2 (I ч.). - 6 с.: ил.

199. Пат. 2328342 Российская Федерация, МПК В01J 20/18, С01В 39/18. Способ получения цеолитного кислотоёмкого блочного адсорбента [Текст] // Павлов М.Л., Махаматханов Р.А., Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Травкин Е.А., Веклов В.А.; заявитель и патентообладатель ИНК РАН. - N 2006124149; заявл. 05.07.06; опубл. 10.07.08, Бюл. N 19 (I ч.). - 7 с.: ил.

200. Пат. 2336229 Российская Федерация, МПК С01В 39/18. Способ получения микросферического цеолита типа А высокой фазовой чистоты [Текст] // Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Травкин Е.А.; заявитель и патентообладатель ИНК РАН. - N 2007114444; заявл. 16.04.07; опубл. 20.10.08, Бюл. N 29 (I ч.). - 6 с.: ил.

201. Пат. 2337064 Российская Федерация, МПК С01В 39/18. Способ получения износоустойчивого микросферического цеолита типа А [Текст] // Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Пашкина А.Н.; заявитель и патентообладатель ИНК РАН. - N 2007114441; заявл. 16.04.07; опубл. 27.10.08, Бюл. N 30 (I ч.). - 6 с.: ил.

202. Высокоэффективные цеолитные адсорбенты KNaA без связующего / Б. И. Кутепов, М. Л. Павлов, И. Н. Павлова [и др.] // Химическая технология. – 2009. – № 3. – С. 132–136.

203. Павлов М. Л. Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства / М.Л. Павлов, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности. – 2011. - № 4. – С. 42-51.

204. Новые адсорбенты и катализаторы кислотно-основного типа на основе гранулированных цеолитов типов LTA и FAU без связующих веществ/ Б.И. Кутепов, О.С. Травкина, И.Н. Павлова [и др.] // Журнал прикладной химии. –

2015.– Т. 88, № 1.– Р. 70-77.

205. High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU, and MOR structural types with hierarchical porous structure: Synthesis and properties / B. I. Kutepov, O. S. Travkina, M. R. Agliullin [et al.] – DOI 10.1134/S0965544119030095 // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – V. 59. – № 3. – P. 297–309.

206. Патент РФ № 2425801. Способ получения гранулированного без связующего цеолита А / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н. // Опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22.

207. Патент РФ № 2420457. Способ получения гранулированного без связующего цеолитного адсорбента структуры А и Х высокой фазовой чистоты / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н. // Опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16.

208. Патент РФ № 2420456. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа А высокой фазовой чистоты / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н. // Опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16.

209. Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y / F. Tian, Q. Shen, Z. Fu [et al.] – DOI 10.1016/j.fuproc.2014.07.018 // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – V. 128. – P. 176–182.

210. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis / C. Xinga, G. Yang, M. Wu [et al.] – DOI 10.1016/j.fuel.2015.01.040 // *Fuel*. – 2015. – V. 148. – P. 48–57.

211. Zeolite Y nanosheet assembled palladium catalysts with high catalytic activity and selectivity in the vinylation of thiophenes / W. Fu, Y. Feng, Z. Fang [et al.] – DOI 10.1039/C5CC08366D // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52. – P. 3115–3118.

212. Синтез гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности / Д. А. Шавалеев, М. Л. Павлов, О. С. Травкина [и др.] // *Вестник Башкирского университета* – 2020. - Т.25. - №1. - С. 93-98.

213. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure / O. S. Travkina, M. R. Agliullin, N. A. Filippova [et al.] –

DOI 10.1039/C7RA04742H // RSC Advances. – 2017. – № 7. - P. 32581–32590.

214. Патент РФ № 2412903. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты / Павлов М.Л., Басимова Р.А., Кутепов Б.И., Джемилев У.М., Травкина О.С., Мячин С.И., Прокопенко А.В. // Оpubл. 27.02.2011, Бюл. № 6.

215. Патент РФ № 2456238. Способ получения высокомодульного фожазита без связующих веществ / Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Басимова Р.А., Хазипова А.Н. // Оpubл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

216. Патент РФ № 2540086 Способ получения гранулированного без связующего цеолита NaY / Павлов М. Л., Травкина О.С., Кутепов Б. И., Басимова Р. А., Эрштейн А. С., Шавалеева Н. Н. // Оpubл. 27.01.2015, Бюл. № 3.

217. Патент РФ № 2553256. Способ получения катализатора и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием / Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. // Оpubл. 10.06.2015, Бюл. № 16.

218. Патент РФ № 2553876. Способ получения высокомодульного фожазита без связующих веществ/ Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. // Оpubл. 20.06.2015, Бюл. № 17.

219. Патент РФ № 2557610. Способ получения гранулированного без связующих веществ высокомодульного фожазита/ Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. // Оpubл. 27.07.2015, Бюл. № 21.

220. Патент РФ № 2568219. Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты/ Шавалеев Д.А., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеева Н. Н., Эрштейн А. С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. // Оpubл. 10.11.2015, Бюл. № 31.

221. Синтез гранулированного цеолита типа морденита без связующих веществ с иерархической пористой структурой / К. К. Горшунова, О. С. Травкина, М. Л. Павлов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 12. – С.

1857–1862.

222. Горшунова, К.К. Влияние условий синтеза на адсорбционные и каталитические свойства цеолита типа морденита / К.К. Горшунова, Ахмед Канаан Рамадан, О.С. Травкина, И.Н. Павлова, Н.Г. Григорьева, М.Л. Павлов, Б.И. Кутепов // Нефтехимия.– 2014.– Т. 54, № 2.– С. 136–141.

223. Травкина, О.С. Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза: Катализаторы на основе морденита. Синтез и свойства / О.С. Травкина, Р.З. Куватова, Б.И. Кутепов – Уфа: Изд-во Нефтегазовое дело, 2017. – С. 104-124. Под ред. Р.Н. Бахтизина. ISBN 978-5-7831-1554-7

224. New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroisomerization of benzen-n-heptan mixture / O. S. Travkina, M. R. Agliullin, R. Z. Kuvatova [et al.] – DOI 10.1007/s10934-018-0694-0 // Journal of Porous Materials. – 2019. – V. 26. – № 4. – P. 995–1004.

225. Travkina, O. S. Kinetics of mass transfer between liquid and solid phases during crystallization of high crystallinity granular mordenite with hierarchical pore structure / O. S. Travkina, I. N. Pavlova, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0965544120040179 // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – № 4. – P. 437–443.

226. Travkina Olga, An introduction to aluminosilicates: Modern Syntheses and the Use of MOR Type Zeolite in Adsorption and Catalysis / Olga Travkina, K. Ramadan Ahmed, Boris Kutepov. – USA: Nova science publishers. - 2020. – P. 321-361. Edited by Nero Regina Blevins. ISBN 978-1-53617-250-8

227. Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method / M. Ansari, A. Aroujalian, A. Raisi [et al.] – DOI 10.1016/j.appt.2013.10.021 // Advanced Powder Technology. – 2014. – V. 25. – № 2. – P. 722–727.

228. Na, K. Cyclic diquatery ammoniums for nanocrystalline BEA, MTW and MFI zeolites with intercrystalline mesoporosity / K. Na, M. Choi, R. Ryoo. – DOI 10.1039/B909792A // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – V. 19. – P. 6713–6719.

229. Parnham, E. R. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids / E. R. Parnham, R. E. Morris. – DOI 10.1021/ar700025k // Journal of Chemical Research. – 2007. – V. 40. – № 10. – P. 1005–1013.

230. Айлер, Р. Химия кремнезема: пер. с англ. ч. 1. / Р. Айлер. - Москва: Мир, 1982. - 416 с.

231. Шавалеев, Д. А. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 / Д. А. Шавалеев, О.С. Травкина, И. Е. Алехина, А. С. Эрштейн, Р. А. Басимова, М. Л. Павлов // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20, №. 1. – С. 58-65

232. Travkina, O.S. Development of synthesis of granular ZSM-5 with a hierarchical porous structure / O.S. Travkina, R.Z. Kuvatova, K.R. Ahmed, V.I. Zaripov, A.H. Ishkildina, B.I. Kutepov // International Conference on Advanced Science and Engineering. – 2020. № 20.– P. 49-52.

233. Mass transfer between liquid and solid phases in the synthesis of high-crystallinity granular ZSM-5 with hierarchical porous structure / O. S. Travkina, R. Z. Kuvatova, A. K. Ishkildina [et al.] – DOI 10.1134/S0965544122070064 // Petroleum Chemistry. – 2022. – V. 62. – P. 813–819.

234. Патент РФ № 2739350 Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения / Травкина О.С., Куватова Р.З., Кутепов Б.И., Аглиуллин М.Р, Павлова И.Н. // Оpubл. 23.12.2020, Бюл. № 36

235. Патент РФ № 2713449 Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения / Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеев Д.А. // Оpubл. 05.02.2020, Бюл. № 4.

236. Baerlocher, C. Atlas of zeolite framework types / C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson.– Elsevier, 2007. – 398 p. – DOI 10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X

237. Non-isothermal adsorption of water by synthetic NaX zeolite pellets / K. Abdallah, Ph. Grenier, Z. Sun [et al.] – DOI 10.1016/0009-2509(88)80007-1 // Chemical Engineering Science. – 1988. – V. 43. – P. 2633–2643.

238. Карнауков, А. П. Современные проблемы теории адсорбции: монография / А. П. Карнауков – М.: ПАИМС, 1995. – 273 с.

239. Алехина, М. Б. Свойства и особенности поведения микропористых адсорбентов (цеолитов и активных углей), предназначенных для новых процессов очистки и разделения газов: специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: / Алехина Марина Борисовна; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2006. – 310 с.

240. Павлова, И.Н. Адсорбция H_2O , CO_2 , C_6H_6 и $n-C_7H_{16}$ на Ca, Mg, K, H-формах гранулированного цеолита X без связующих веществ / И.Н. Павлова, О.С. Травкина, Р.С. Илибаев // Журнал прикладной химии.– 2011.– Т. 84, №5.– С. 752-755.

241. Synthesis and properties exchange forms of granulated binder-free zeolite X / O.S. Travkina, I.N. Pavlova, V.I. Kutepov [et. al.] - DOI: 10.5923/j.ijme.20120206.02 // International Journal of Materials Engineering. – 2012.– V. 2. - № 6.– P. 80-83.

242. Обменные формы гранулированных цеолитов А и X без связующих веществ. Синтез и свойства / И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, О.С. Травкина [и др.] - DOI: 10.7868/S0028242113020068// Нефтехимия. – 2013.– Т. 53. - № 2.– С. 118-125.

243. Хвощев, С. С. Изотермы и изостерические теплоты адсорбции CO_2 на синтетических натриевых фожазитах и морденитах / С. С. Хвощев, С. П. Жданов // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1970. – № 11. – С. 244.

244. Адсорбция H_2O , CO_2 , $n-C_7H_{16}$ и C_6H_6 на различных катионообменных формах цеолитов типов А и X / И. Н. Павлова, О. С. Травкина, Р. Р. Ильясова [и др.] // 3-я Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». – Звенигород, 2009. – С. 159-160.

245. Павлова, И. Н. Адсорбционные свойства катионообменных форм гранулированных цеолитов X без связующих веществ / И. Н. Павлова, Р. С. Илибаев, О. С. Травкина // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – Москва-Клязьма, 2010. – С. 96.

246. Синтез и изучение адсорбции H_2O , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и CO_2 на Ca, Mg, K и H-формах гранулированного цеолита А без связующих веществ / И. Н. Павлова, Р. С. Илибаев, О. С. Травкина [и др.] // Химическая технология. – 2010. – № 4. – С. 208–212.

247. Кобзарь, Ю.Н. Влияние предварительной подготовки цеолитов на их адсорбционные свойства по диоксиду углерода / Ю.Н. Кобзарь, М.Б. Алехина // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. - №9 - С. 208–212.

248. Исаков, Я. И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе / Я. И. Исаков // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38. – С. 404.

249. Modification of the physicochemical properties of high-crystallinity granular Y zeolite by steam heating and acid treatment / A. N. Khazipova, O. S. Travkina, M. R. Agliullin [et al.] – DOI 10.1134/S0965544121030026 // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61. – № 3. – P. 284–291.

250. Lutz, W. Zeolite Y: synthesis, modification, and properties—a case revisited / W. Lutz. – DOI 10.1155/2014/724248 // Advances in Materials Science and Engineering. – 2014. – V. 2014. – P. 20.

251. Gackowski, M. Acid properties of hierarchical zeolites Y / M. Gackowski, J. Datka. – DOI 10.3390/molecules25051044 // Molecules. – 2020. – V. 25. – P. 1044–1067.

252. Gregg, J. Adsorption surface area and porosity / J. Gregg, S. W. Sing, W. Salzberg // Journal of The Electrochemical Society. – 1967. – V. 11. – P. 279.

253. Мишин, И. В. Регулирование структурных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов путем изменения состава каркаса: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ», 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: / Мишин Игорь Владимирович; Рос. АН Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского.. – Москва, 1995. – 375 с.

254. Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites / R. A. Beyerlein, C. Choi-Feng, J. B. Hall [et al.] – DOI 10.1023/A:1019188105794 // Topics in Catalysis. – 1997. – V. 4. – P. 27–42.

255. Viswanadham, N. Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite / N. Viswanadham, M. Kumar. – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.07.049 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 92. – P. 31–37.

256. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenites on n-hexane isomerization / N. Viswanadham, L. Dixit, J. K. Gupta [et al.] – DOI 10.1016/j.molcata.2006.04.067 // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 258. – P. 15–21.

257. Physicochemical and catalytic properties of granular mordenites of high crystallinity degree with a hierarchical porous structure: Influence of post-synthetic treatment / O.S. Travkina, A.N. Khazipova, I.N. Pavlova [et al.] - DOI:10.9734/IRJPAC/2018/43923// *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. – 2018.– V. 17. - № 1.– P. 1-9.

258. Изомеризация н-гексана в присутствии катализатора на основе гранулированного морденита без связующих веществ / О. С. Травкина, Р. З. Куватова, И. Н. Павлова [и др.] – DOI: 10.7868/S0028242115060180 // *Нефтехимия*. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 41–45.

259. Aboul-Gheit, A. K. Isomerization of xylene isomers on a PtRe-H-mordenite catalyst / A. K. Aboul-Gheit, S. M. Abdel-Hamid, F. M. Abdel-Hay. – DOI 10.1016/0926-860X(93)85189-V // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – V. 93. – № 2. – P. 131–140.

260. Hong, Y. Role of Lewis acidity in the isomerization of n-pentane and o-xylene on dealuminated H-mordenites / Y. Hong, V. Gruver, J. J. Fripiat. – DOI 10.1006/jcat.1994.1360 // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V. 150. – № 2. – P. 421–429.

261. Tukur, N. M. Comparison studies of xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts / N. M. Tukur, S. Al-Khattaf. – DOI 10.1016/j.cej.2010.11.004 // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 166. – № 1. – P. 348–357.

262. Methyl acetate synthesis from dimethyl ether carbonylation over mordenite modified by cation exchange / S. Wang, W. Guo, L. Zhu [et al.] – DOI

10.1021/jp511543x // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – № 1. – P. 524–533.

263. Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate / H. Zhou, W. Zhu, L. Shi [et al.] – DOI 10.1039/C4CY01580K // Catalysis Science & Technology. – 2015. – № 5. – P. 1961–1968.

264. Басимова, Р. А. Жидкофазное диспропорционирование диэтилбензолов и бензола в этилбензол под действием цеолитсодержащих катализаторов: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Басимова Рашида Алмагиевна; Институт нефтехимии и катализа РАН. – Уфа, 2009. – 122 с.

265. Пат. 2478429 Российская Федерация, МПК В01J 29/04; 29/08; 35/10; 35/08; 37/30; С01В 39/24; С07С 6/12; 15/02; 2/66. Катализатор, способ его получения и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием [Текст] // Хаджиев С.Н., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Герзелиев И.М., Алябьев А.С., Кутепов Б.И.; заявитель и патентообладатель ИНХС РАН, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез». – N 2011131506/04; заявл. 28.07.11; опубл. 10.04.13, Бюл. N 10 (I ч.). - 13 с.: ил.

266. Пат. 2553256 Российская Федерация, МПК В01J 29/08; 37/30; 35/10; С07С 6/12. Способ получения катализатора и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием [Текст] // Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И.; заявитель и патентообладатель ОАО «Газпром нефтехим Салават». – N 2014113800/04; заявл. 08.04.14; опубл. 10.06.15, Бюл. N 16 (I ч.). - 12 с.: ил.

267. Шавалеева, Н. Н. Синтез и свойства гранулированных ультрастабильных цеолитов Y без связующих веществ: специальность 02.00.15 «Кинетика и катализ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Шавалеева Назифа Наилевна; Институт нефтехимии и катализа РАН. – Уфа, 2016. – 110 с.

268. Олигомеризация непредельных соединений в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов / С. В. Бубеннов, Н. Г. Григорьева, Д. В.

Серебренников [и др.] – DOI 10.1134/S0028242119040038 // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 4. – С. 396–404.

269. Разработка экологически безопасного способа олигомеризации дец-1-ена на цеолитных катализаторах / Н. Г. Григорьева, В. Р. Бикбаева, Д. В. Серебренников [и др.] – DOI 10.15372/KhUR2019120 // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – С. 147–153.

270. Цветков, О. Н. Поли- α -олефиновые масла: Химия, технология и применение / О. Н. Цветков. – М.: Техника. Тума групп, 2006. – 192 с. – ISBN 5-93969-028-9

271. Microbial hydroxylation of cyclohexylcyclohexane: synthesis of an analogue of leukotriene-b₃ / H. G. Davies, M. J. Dawson, G. C. Lawrence [et al.] – DOI 10.1016/S0040-4039(86)80056-9 // Tetrahedron Letters. – 1986. – V. 27. – № 9. – P. 1089–1092.

272. Кнунянц, И. Л. Большой энциклопедический словарь. Химия. 2-е изд. / И. Л. Кнунянц. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. – 792 с. – ISBN 5-85270-253-6.

273. Oligomerization of unsaturated compounds in the presence of hierarchical zeolite Y. Chapter 13 in the book: An introduction to aluminosilicates / S. V. Bubenov, N. G. Grigorieva, D. V. Serebrennikov [et al.] – Nero Regina Blevins : Nova science publishers, 2020. – P. 411–443. – ISBN 978-1-53617-250-8.

274. Селективная димеризация высших циклоолефинов под действием микро-и мезопористых цеолитных катализаторов / Н. Г. Григорьева, С. В. Бубеннов, А. Н. Хазипова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 2. – С. 445.

275. Chaubey, A. Pyridine a versatile nucleuse in pharmaceutical field / A. Chaubey, S. N. Pandeya // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. – 2011. – № 4. – P. 5.

276. Importance of heterocyclic chemistry: a review / P. Arora, V. Arora, H. S. Lamba [et al.] // International Journal of Pharmaceutical Sciences Research. – 2012. – № 3. – P. 2947–2954.

277. Taylor, D. Rings in drugs: Miniperspective / D. Taylor, M. MacCoss, A. D. G. Lawson. – DOI 10.1021/jm4017625 // Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – V. 57. – P. 5845–5859.

278. A review on the medicinal importance of pyridine derivatives / A. A. Altaf, A. Shahzad, Z. Gul [et al.] – DOI 10.11648/j.jddmc.20150101.11 // J. Drug Des. & Med. Chem. – 2015. – № 1. – P. 1-11.

279. Kandepi, V. V. K. M. Synthesis of N-heterocyclic compounds over zeolite molecular sieve catalysts: an approach towards green chemistry / V. V. K. M. Kandepi, N. Narender. – DOI 10.1039/C2CY00162D // Catalysis Science & Technology. – 2012. – № 2. – P. 471–487.

280. Eicher, T. The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis, and Applications, second ed. / T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher. – John Wiley & Sons, 2003. – 4570 p. – ISBN 978-3-527-32747-8.

281. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka [et al.] – Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – 561 p. – ISBN 978-3-527-32943-4.

282. Smith, M. B. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 8th Edition / M. B. Smith. – N.Y.: Wiley, 2019. – 2144 p. – ISBN 978-1-119-37180-9.

283. Метилирование анилина и его производных диметилкарбонатом в присутствии микро-, мезо- и макропористых цеолитов KNaX, NaY и HY без связующего / Р. И. Хуснутдинов, Н. А. Щаднева, Ю. Ю. Маякова [и др.] // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – № 11. – С. 1574–1578.

284. Synthesis and characterizaion of adamantane-containing quaternary ammonium salts / J. W. Guo, N. Y. Guan, S. Liu [et al.] // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 233–235. – P. 238–241.

285. Метилирование циклоалкиламинов диметилкарбонатом в присутствии цеолита NaY без связующих веществ / Р. И. Хуснутдинов, Н. А. Щаднева, Ю. Ю. Маякова [и др.] // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54. – № 4. – С. 649–651.

286. Галогенирование диамантана галогенметанами под действием цеолитов / Р.И. Хуснутдинов, Н. А. Щаднева, Ю. Ю. Маякова [и др.] // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – №5. – С. 724–728.

287. Ахметов, Т. В. Гидроизомеризация бензиновых бензолсодержащих фракций на различных катализаторах / Т. В. Ахметов, К. Г. Абдульминев, В. Б. Марышев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 2. – С. 14–17.

288. Марышев, В. Б. Удаление бензола из продуктов риформинга. Катализатор и процесс гидроизомеризации бензола / В. Б. Марышев, В. Н. Можайко, И. И. Сорокин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 9. – С. 9–10.

289. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts / C. Jiménez, F. J. Romero, R. Roldán [et al.] – DOI 10.1016/S0926-860X(03)00177-7 // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 249. – P. 175-185.

290. Миначев, Х. М. Избранные труды: гетерогенный катализ. Нефтехимия / Х. М. Миначев. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 844 с. – ISBN 978-5-397-01489-2.

291. Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ / Е. А. Белопухов, А. С. Белый, М. Д. Смоликов [и др.] // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 37-43.

292. Miyaji, A. Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds / A. Miyaji, T. Okuhara. – DOI 10.1016/S0920-5861(03)00100-7 // Catalysis Today. – 2003. – V. 81. – P. 43–49.

293. Гидроизомеризация риформинг-бензина на катализаторе / А. В. Лавренов, М. О. Казаков, В. К. Дуплякин [и др.] // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 3. – С. 236–242.

294. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia / C. V. Hidalgo, H. Iton, T. Hattory [et al.] – DOI 10.1016/0021-9517(84)90225-2 // Journal of Catalysis. – 1984. – V. 85. – P. 362–369.

295. Hydroisomerization of benzene-containing paraffinic feedstocks over

Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts / V. M. Benitez, J. M. Grau, J. C. Yori [et al.] – DOI 10.1021/ef060165e // *Energy and Fuels*. – 2006. – V. 20. – P. 1791–1798.

296. Федорова, Е. Д. Катализаторы гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций на основе анион-модифицированного оксида алюминия: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Федорова Евгения Дмитриевна; Красноярский научный центр СО РАН. – Омск, 2017. – 22 с.

297. Гидроизомеризация бензолсодержащей бензиновой фракции на катализаторах Pt/B₂O₃-Al₂O₃ и Pt/WO₃-Al₂O₃ / Е. А. Булчевский, Е. Д. Федорова, А. В. Лавренов [и др.] – DOI: 10.18412/1816-0387-2017-6-469-476 // *Катализ в промышленности*. – 2017. – Т. 17. – № 6. – С. 469-476.

298. Возможности микропористых и иерархических цеолитов MFI в синтезе азотгетероциклических соединений / Н.Г. Григорьева, О.С. Травкина, С.В. Бубеннов [и др.] - DOI: 10.31857/S0453881122060053 // *Кинетика и катализ*. – 2022.– Т. 63. - № 6. – С. 825–836

299. Ye, X. P. Value-added chemicals from glycerol / X. P. Ye, S. Ren. – DOI 10.1021/bk-2014-1178.ch003 // *Soy-Based Chemicals and Materials*. – 2014. – V. 43. – P. 43–80.

300. Yamashkin, S. A. Traditional and modern approaches to the synthesis of quinoline systems by the Skraup and Doebner-Miller methods / S. A. Yamashkin, E. A. Oreshkina // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2006. – V. 42. – № 6. – P. 701–718.

301. Facile synthesis and coupling of functionalized isomeric biquinolines / M. Tomar, N. T. Lucas, M. G. Gardiner [et al.] – DOI 10.1016/j.tetlet.2011.11.008 // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – № 3. – P. 285–288.

302. Quinoline and phenanthroline preparation starting from glycerol via improved microwave-assisted modified Skraup reaction / H. Saggadi, D. Luart, N. Thiebault [et al.] – DOI 10.1039/C4RA00758A // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 21456-21464.

303. Ramann, G. A. Quinoline synthesis by improved Skraup–Doebner–Von Miller reactions utilizing acrolein diethyl acetal / G. A. Ramann, B. J. Cowen. – DOI 10.1016/j.tetlet.2015.09.145 // Tetrahedron Letters. – 2015. – V. 56. – № 46. – P. 6436–6439.

304. Amarasekara, A. S. 1-(1-Alkylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride Brønsted acidic ionic liquid catalyzed Skraup synthesis of quinolines under microwave heating / A. S. Amarasekara, M. A. Hasan. – DOI 10.1016/j.tetlet.2014.04.047 // Tetrahedron Letters. – 2014. – V. 55. – № 22. – P. 3319–3321.

305. Udayakumar, V. Synthesis of quinolines from glycerol over tungstic acid functionalized mesoporous KIT-6 catalyst in aqueous medium / V. Udayakumar, A. Pandurangan. // Ind. J. Chem. – 2016. – V. 55A. – P. 919–928.

306. Reddy, B. M. Vapour phase synthesis of quinoline from aniline and glycerol over mixed oxide catalysts / B. M. Reddy, I. Ganesh. – DOI 10.1016/S1381-1169(99)00361-1 // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2000. – V. 151. – P. 289–293.

307. High-efficiency catalytic performance over mesoporous Ni/beta zeolite for the synthesis of quinoline from glycerol and aniline / A. Li, C. Huang, C.-W. Luo [et al.] – DOI 10.1039/C6RA26736J // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – P. 9551–9561.

308. Synthesis of Quinolines by the Skraup Reaction: Hierarchical Zeolites vs Microporous Zeolites / N.G. Grigorieva, A.V. Bayburtli, O.S. Travkina [et al.] - DOI 10.1002/slct.202103532 // Chemistry Select. – 2022. – T. 7. - № 11. – C. e202103532.

Утверждаю
Директор ООО «Ишимбайский
специализированный химический завод
катализаторов» (ООО «ИСХЗК»)
Бодрий А.Б.

«04» 08 2016 г.



Акт внедрения
результатов научно-исследовательских
работ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы **«Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе»**, выполненной в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, использованы в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» при совершенствовании технологии приготовления цеолитных адсорбентов NaA без связующего.

Начальник научно-исследовательского
центра



Гареева Г.Ф.


Утверждаю
Директор ООО «Ишимбайский
специализированный химический завод
катализаторов» (ООО «ИСХЗК»)
Бодрый А.Б.

«12» 06 2014 г.

Акт внедрения
результатов научно-исследовательских
работ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы «Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе», выполненной в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, использованы в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ООО «ИСХЗК») при наработке опытно-промышленной партии (1 тонна) гранулированного цеолита NaX высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой - высокоэффективного адсорбента для осушки и очистки от сернистых соединений природного газа.

Начальник научно-исследовательского
центра



Гареева Г.Ф.

Утверждаю
Директор ООО «Ишимбайский
специализированный химический завод
катализаторов» (ООО «ИСХЗК»)
Бодрый А.Б.

« 25 » 05 / 2018 г.



Акт внедрения
результатов научно-исследовательских
работ

Настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы **«Гранулированные цеолиты А, X, Y, морденит и ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Синтез, свойства и применение в адсорбции и катализе»**, выполненной в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, использованы в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» при наработке опытно-промышленной партии (10 тонн) катализатора трасалкилирования бензола диэтилбензолом в этилбензол на основе гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

Начальник научно-исследовательского
центра



Гареева Г.Ф.