Р. Р. Минибаев (магистрант) ¹, И. Х. Аллагузин (инж.) ²,
А. Н. Хазипова (к.т.н., н.с.) ³, Б. И. Кутепов (д.х.н., проф., зав. лаб.) ^{1,3}

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБРАЗЦА ЦЕОЛИТА Y С ПОМОЩЬЮ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450062, Уфа, ул. Космонавтов 1, тел. (347) 2428931, e-mail: tng@rusoil.ru

² ООО «Ишимбайский специализированных химический завод катализаторов»
453203, Ишимбай, ул. Левый берег 6, тел. (347) 9463420, e-mail: ishzhk@kntgroup.ru

³ Институт нефтехимии и катализа Российской Академии наук,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, Уфа, пр. Октября 141, тел. (347) 2842750, e-mail: ink@anrb.ru

R. R. Minibaev ¹, I. H. Allaguzin ², A. N. Khazipova ³, B. I. Kutevov ^{1,3}

MODIFICATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMMERCIAL ZEOLITE Y WITH POST-SYNTHETIC TREATMENT

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, ph. (347) 2428931, e-mail: tng@rusoil.ru

² LLC Ishimbay Specialized Chemical Plant of Catalysts

6, Left bank Str., 453203, Ishimbay, ph. (347) 9463420, e-mail: ishzhk@kntgroup.ru

³ Institute of Petrochemistry and Catalysts, Russian Academy of Sciences

141, Oktyabrya Av., 450075, Ufa, ph. (347) 2842750, e-mail: ink@anrb.ru

Проведено сравнительное исследование процесса деалюминирования водными растворами лимонной кислоты образцов катион-декатенированной формы цеолита Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$ до и после термопаровой стабилизации. Обнаружено, что кислотное деалюминирование образца, не подвергнутого термопаровой обработке, приводит к его декатенированию, деалюминированию и аморфизации кристаллической решетки. При кислотном деалюминировании образца после термопаровой стабилизации увеличиваются концентрация кислотных центров и объем мезопор, при этом разрушения кристаллической решетки не наблюдается.

Ключевые слова: алюмосиликат; аморфизация; кислотное деалюминирование; кислотные центры; пористая структура; термопаровая стабилизация цеолит Y.

Наиболее крупнотоннажным синтетическим цеолитом, применяемым в катализе, является цеолит Y ¹.

Одним из способов модифицирования кислотных свойств и характеристик пористой структуры цеолитов Y является их деалюми-

A comparative study of the process of dealumination of citric acid aqueous solutions of cation-decatedionated form of zeolite Y with the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$ before and after thermocouple stabilization has been carried out. It was found that the acid dealumination of the sample, not subjected to thermocouple treatment, leads to its decathionization, dealumination and amorphization of the crystal lattice. With acidic dealumination of the sample after thermocouple stabilization, the accompanying centers and the volume of mesopores increase, with no destruction of the crystal lattice.

Key words: aluminosilicate; amorphization; acid dealumination; acid centers; porous structure; thermocouple stabilization; zeolite Y.

нирование обработкой растворами органических и неорганических кислот. Результаты исследования процесса модифицирования указанного выше цеолита с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модуль) 4.0–4.8 описано в работах ^{2–5}. В настоящее время в промышленном масштабе производятся цеолиты Y с модулем более 5.0,

Дата поступления 11.01.18

стабильность кристаллической решетки которых существенно выше, чем у аналогов с меньшим модулем ^{6,7}. Сведения об их модифицировании при термопаровой стабилизации и деалюминировании водными растворами кислот весьма ограничены. Поэтому в данной работе изучено влияние обработки водными растворами лимонной кислоты различной нормальности образцов катион-декатионированной формы цеолита Y с модулем 5.1 до и после термопаровой стабилизации на характеристики кристаллической и пористой структуры, а также кислотные свойства получаемых деалюминированных образцов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного образца использовали порошкообразный цеолит NaY с модулем 5.1, из которого с помощью двух ионных обменов в водном растворе нитрата аммония при 80 °С был приготовлен цеолит NH₄NaY со степенью обмена ионов Na⁺ на NH₄⁺, равной 0.68 ($\alpha_{Na \rightarrow NH_4} = 0.68$). Образцы цеолита 0.68HNaY и 0.68HNaY-S получали в результате термической обработки цеолита NH₄NaY при 600 °С в течение 3 ч в атмосфере воздуха и 100%-ного водяного пара, соответственно.

В результате предварительных экспериментов были выбраны следующие условия кислотной обработки указанных образцов: 0.1–0.5 н растворы лимонной кислоты, соотношение цеолит / раствор кислоты: 1/7, 80 °С в течение 1 ч. После кислотной обработки образцы промывали горячей дистиллированной водой, сушили при 110 °С в течение 2 ч и прокаливали при 550 °С в атмосфере воздуха в течение 3 ч.

Содержание натрия, алюминия и кремния в жидкой и твердой фазах определяли методом пламенной фотометрии ⁸, комплексонометрическим титрованием ^{9,10}, а также весовым и алкалометрическими методами ¹¹, соответственно.

Фазовый состав, параметры элементарной ячейки и модуль кристаллической решетки цеолитов определяли с помощью методов рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1800. Для определения использовали метод Дебая-Шерера (метод порошка). Решеточный модуль цеолитов вычисляли по уравнению Брека-Фланегена, исходя из рассчитанных параметров элементарной ячейки ¹². Относительную степень кристалличности образцов рассчитывали по отношению к эталону цеолита, степень кристалличности которого принята за 100%.

Состояние алюминия в прокаленных образцах оценивали по спектрам ЯМР ²⁷Al. Спектры получали на ЯМР-спектрометре Avance-400 «Bruker» с многоядерным датчиком SD4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом (-104 Гц) в роторах из диоксида циркония. Внешний стандарт — водный раствор AlCl₃ с концентрацией 1 моль/л.

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350 °С. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВЈН, общий объем пор определен методом ВЈН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор в присутствии мезопор определяли *t*-методом.

Предельную адсорбционную емкость цеолитов по парам воды (A_{H₂O}) определяли при 20 °С и $P/P_s = 0.8–0.81$ эксикаторным способом ¹³.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака ¹⁴.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения содержания алюминия и натрия в жидкой фазе после обработки цеолитов растворами лимонной кислоты различной концентрации приведены в табл. 1. Видно, что во всех растворах после обработки присутствует натрий. Появление катионов щелочного металла в растворе свидетельствует о том, что параллельно деалюминированию кристаллической решетки цеолита происходит удаление остаточного натрия за счет катионного обмена. Во всех растворах присутствует также алюминий, содержание которого повышается с увеличением концентрации кислоты (табл. 2).

Кремний в жидкой фазе после обработки цеолитов растворами кислот в исследованных условиях отсутствует.

Полученные результаты совпадают с литературными данными, согласно которым при обработке различных цеолитов, например, эрионита растворами кислот выходу алюминия из каркаса должно предшествовать предварительное декатионирование кристаллов, вследствие чего можно выделить две стадии: декатионирование и деалюминирование ².

Таблица 1

Содержание Na_2O и Al_2O_3 (г/л) в растворах после обработки цеолитов HNaY и HNaY-S растворами лимонной кислоты различной концентрации

Обозначение образца	Нормальность раствора кислоты	pH раствора	Концентрация, г/л	
			Na_2O	Al_2O_3
0.68HNaY	-	-	-	-
HNaY-0.1н	0.1н лим. кислота	5.0	0.51	1.03
HNaY-0.3н	0.3н лим. кислота	4.5	1.41	4.12
HNaY-0.5н	0.5н лим. кислота	4.0	1.64	7.64
0.68HNaY-S	-	-	-	-
HNaY-S-0.1н	0.1н лим. кислота	5.0	0.31	1.47
HNaY-S-0.3н	0.3н лим. кислота	4.5	1.49	4.75
HNaY-S-0.5н	0.5н лим. кислота	4.0	2.06	8.36

Таблица 2

Степени декатионирования и деалюминирования образцов цеолитов HNaY и HNaY-S при обработке растворами лимонной кислоты различной концентрации

Условное обозначение образца	Степень декатионирования	Степень деалюминирования
0.68HNaY	0.68	0
HNaY-0.1н	0.75	0.16
HNaY-0.3н	0.79	0.30
HNaY-0.5н	0.81	0.32
0.68HNaY-S	0.68	0.23
HNaY-S-0.1н	0.74	0.25
HNaY-S-0.3н	0.80	0.29
HNaY-S-0.5н	0.83	0.32

Результаты исследования методами РФА и РСА кристаллической решетки образцов 0.68HNaY и 0.68HNaY-S до и после кислотной обработки представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степень кристалличности и модуль кристаллической решетки цеолитов HNaY и HNaY-S до и после обработки растворами лимонной кислоты различной концентрации

Условное обозначение образца	Степень кристалличности, %	Параметр элементарной ячейки	Модуль
NaY	100	24.6382	5.5
0.68HNaY	100	24.6099	6.0
HNaY-0.1н	89	24.5687	6.8
HNaY-0.3н	72	24.5062	8.6
HNaY-0.5н	49	24.4958	8.9
0.68HNaY-S	97	24.5346	7.7
HNaY-S-0.1н	99	24.5251	8.0
HNaY-S-0.3н	100	24.5081	8.5
HNaY-S-0.5н	98	24.4950	9.0

Видно, что деалюминирование цеолита 0.68HNaY, происходящее в результате обработки растворами кислот, сопровождается аморфизацией кристаллической решетки алюмосиликата. При увеличении нормальности раствора лимонной кислоты с 0.1 до 0.5 степень кристалличности образца уменьшается с 0.89 до 0.49 %. При этом модуль кристаллической решетки возрастает с 6.8 до 8.9.

Аморфизация образца 0.68HNaY при кислотной обработке происходит в результате удаления алюминия непосредственно из кристаллической решетки. С увеличением количе-

ства удаляемого металла степень кристалличности образца уменьшается.

При кислотной обработке образца 0.68HNaY-S аморфизации кристаллической решетки не происходит. Причина наблюдаемого различия заключается в том, что в процессе ТПО образца 0.68HNaY часть атомов алюминия также выходит из решетки, однако образованные в результате этого вакансии успевают заполняться атомами кремния, и цеолит сохраняет высокую степень кристалличности. При дальнейшем химическом деалюминировании удаляется преимущественно вне решеточный алюминий, поэтому цеолит 0.68HNaY-S сохраняет высокую степень кристалличности даже после обработки растворами кислот.

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ^{27}Al для исследуемых цеолитов. Известно, что в алюмосиликатах при образовании связи Al-O-Si для алюминия характерно тетраэдрическое окружение по кислороду. Такое состояние алюминия реализуется, когда он изоморфно замещает кремний в каркасе цеолита.

При образовании связей -Al-O-Al- наблюдается октаэдрическое окружение по кислороду, которое часто связывают с формированием фазы оксида алюминия. ЯМР спектроскопия ^{27}Al в твердом теле позволяет качественно и количественно определить то или иное состояние алюминия. В спектре цеолита 0.68HNaY присутствует два сигнала в области от -10 до 10 м.д.: характерный для алюминия в тетраэд-

рическом окружении, и от 50 до 80 м.д., характерный для алюминия в октаэдрическом окружении.

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{27}Al : а – 0.68HNaY; б – HNaY-0.5н; в – 0.68HNaY-S; д – HNaY-S-0.5н

Наличие сигнала в области от 50 до 80 м.д. не характерно для цеолитов, причина его появления – частичное деалюминирование кристаллической решетки с образованием вне-решеточных форм алюминия при термической обработке NH_4 -формы. По соотношению интенсивностей на его долю приходится не более 12% (табл. 4). Термопаровая обработка (ТПО) данного образца (рис. 1с) не приводит к увеличению доли алюминия в октаэдрическом окружении, однако в спектре появляется слабый сигнал в области от 30 до 40 м.д., характерный для пентакоординированного алюминия. Согласно современным представлениям, причина его появления вызвана нарушением упорядоченности структуры цеолита и частичным его разрушением.

Таблица 4
Соотношение сигналов алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении кислорода

Образец	$[\text{AlO}_4]^-$, %	$[\text{AlO}_6]^-$, %
0.68HNaY	88	12
HNaY-0.5н	92	8
0.68-HNaY-S	88	12
HNaY-S-0.5н	84	16

Обработка цеолита 0.68HNaY 0.5н раствором лимонной кислоты (рис. 1б, табл. 4) позволяет уменьшить долю вне-решеточного алюминия (8%) и, также как при термопаровой обработке, приводит к частичному нарушению упорядоченности структуры цеолита, что видно по наличию сигнала в области от 30 до 40 м.д., характерного для пентакоординирован-

ного алюминия. Кислотная обработка цеолита 0.68-HNaY-S (табл. 4, рис. 1д) приводит к удалению пентакоординированного алюминия, а также к незначительному по сравнению с исходным образцом увеличению доли вне-решеточного алюминия (16%).

В табл. 5 представлены кислотные свойства цеолитов 0.68HNaY и 0.68HNaY-S до и после обработки растворами лимонной кислоты. Обработка цеолита 0.68HNaY растворами кислоты вызывает снижение количества «слабых» и «сильных» кислотных центров, которое обусловлено удалением алюминия, являющегося источником кислотных центров, из решетки и существенным разрушением кристаллической решетки.

Таблица 5
Кислотные свойства и значения $\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}$ цеолитов HNaY и HNaY-S до и после обработки растворами лимонной кислоты

Условное обозначение образца	Количество десорбируемого аммиака, мкмоль/г		$\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
	«слабые» кислотные центры	«сильные» кислотные центры	
0.68HNaY	502	431	0.30
HNaY-0.1н	433	244	0.27
HNaY-0.3н	190	120	0.23
HNaY-0.5н	196	90	0.16
0.68HNaY-S	387	137	0.28
HNaY-S-0.1н	368	81	0.28
HNaY-S-0.3н	472	212	0.26
HNaY-S-0.5н	370	162	0.24

Количество кислотных центров в цеолите 0.68 HNaY-S (табл. 5) значительно меньше, чем в цеолите 0.68HNaY. Наблюдаемое снижение объясняется частичным выходом алюминия из решетки, а также блокировкой кислотных центров вне-решеточными видами алюминия в процессе ТПО. Обработка цеолита 0.68HNaY-S растворами кислоты приводит к увеличению количества «сильных» кислотных центров. Согласно ¹⁵, обработка кислотой вызывает повышение бренстедовской кислотности в результате удаления ближайших решеточных атомов алюминия и удаления пентакоординированного вне-решеточного алюминия, который взаимодействует со структурным алюминием. Наши исследования также показывают, что ТПО цеолита 0.68-HNaY приводит к появлению пентакоординированного алюминия, который удаляется из цеолита в результате обработки растворами кислоты.

При обработке образца HNaY раствором лимонной кислоты увеличение концентрации с 0.1 до 0.3н вызывает снижение значения $\text{A}_{\text{H}_2\text{O}}$

(табл. 5) Дальнейшее увеличение концентрации лимонной кислоты до 0.5н вызывает резкое снижение значений A_{H_2O} .

В целом можно сделать вывод о снижении значений A_{H_2O} образца 0.68HNaY с повышением концентрации лимонной кислоты с 0.1 до 0.5н, которое объясняется увеличением степени аморфизации решетки цеолита (табл. 3).

В табл. 6 приведены результаты исследования характеристик пористой структуры образцов цеолита Y с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Видно, что образец 0.68HNaY является микропористым. После его термопаровой стабилизации (образец 0.68HNaY-S) появляются мезопоры с максимумом около 10 нм. В результате дополнительной кислотной обработки (HNaY-S-0.3н) интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, максимум смещается до 20–25 нм.

Литература

1. Degnan T.F. Jr. Studies in Surface Science and Catalysis. — 2007. — V.170. — Pp.54-65.
2. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. — М.: Химия, 1981. — 264 с.
3. Scherzer J. Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects // Catal. Rev. SCI. Eng. — 1989. — V.31, №3. — Pp.215-354.
4. Barrer R.M. Crystalline Ion-Exchangers // Proc. Chem. Soc. — 1958. — Pp.99-112.
5. Lee E.F.T., Rees L.V.C. Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1987. — V.83. — Pp.1531-1537.
6. Павлов М.Л. Новые методы синтеза низко- и высокомолекулярных цеолитов и получение на их основе катализаторов и адсорбентов: Автореф. ... докт. хим. наук. — Уфа, 2002. — 48 с.
7. Пат. №2151739 РФ Способ получения высокомолекулярных цеолитов типа Y / Павлов М.Л., Левинбук М.И., Савин Е.М., Смирнов В.К. // Оpubл. 27.06.2000.
8. Катализаторы крекинга микросферические и молотые. Методы испытаний. ОСТ 38. 01161-78. — 1973. — 84 с.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.: Химия, 1965. — 976 с.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 237 с.
11. Мышляева Л.В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. — М.: Наука, 1972. — 210 с.
12. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 788 с.
13. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
14. Величкина Л.М., Коробицина Л.Л., Восмерилов А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа

Таблица 6
Результаты низкотемпературной адсорбции азота образцов 0.68HNaY, 0.68HNaY-S

Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
0.68HNaY	685	0.30	-
0.68HNaY-S	701	0.28	0.04
HNaY-S-0.1н	714	0.28	0.04
HNaY-S-0.3н	730	0.26	0.10
HNaY-S-0.5н	745	0.24	0.13

Обработка цеолита 0.68HNaY-S 0.1н раствором лимонной кислоты не приводит к изменению объема микро- и мезопор (табл. 6, образец HNaY-S-0.1н). При повышении концентрации лимонной кислоты с 0.1 до 0.5н наблюдается увеличение объема мезопор с 0.04 до 0.13 $\text{см}^3/\text{г}$ за счет уменьшения объема микропор.

References

1. T.F. Degnan Jr. Studies in Surface Science and Catalysis. 2007, -170. - 54-65.
2. Zhdanov S.P., Hvoshhev S.S., Smulevich N.N. *Sinteticheskie tseolity* [Synthetic zeolite]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 264 p.
3. Scherzer J. Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects // Catal. Rev. SCI. Eng. - 1989. -31, 3.-215 - 354.
4. R.M. Barrer. [Crystalline Ion-Exchangers]. *Proc. Chem. Soc.*, 1958, pp.99-112.
5. Lee E.F.T., Rees L.V.C. [Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid]. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1987, vol.83, pp.1531-1537.
6. Pavlov M.L. *Novye metody sinteza nizko- i vysokomodul'nykh tseolitov i poluchenie na ikh osnove katalizatorov i adsorbentov. Avtoref. ... dokt. khim. nauk.* [New methods for the synthesis of low- and high-modulus zeolites and the preparation of catalysts and adsorbents based on them. PhD chem. sci. diss.]. Ufa, 2002, 48p.
7. Pavlov M.L., Levinbuk M.I., Savin E.M., Smirnov V.K. *Sposob polucheniya vysokomodul'nykh tseolitov tipa Y* [Method for obtaining high-modulus Y type zeolites]. Patent RF, no.2151739., 2000.
8. *Katalizatory krekinga mikrosfericheskie i molotye. Metody ispytaniy* [Catalysts of cracking are microspherical and ground. Test methods] OST 38. 01161-78, 1973, 84 p.
9. Sharlo G. *Metody analiticheskoi khimii* [Methods of analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1965, 976 p.
10. Shvarcenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Kimiya Publ., 1970, 237 p.
11. Myshlyayeva L.V., Krasnoschyokov V.V. *Analiticheskaya khimiya kremniya* [Analytical chemistry of silicon]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 210 p.

- ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2005, №10.— С.32-33.
15. Yan Z., Ma D., Zhuang J. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.— 2003.— V.194.— С.153-167.
 12. Brek D. *Tseolitovye molekulyarnye sita* [Zeolite molecular sieves]. Moscow, Mir Publ., 1976, 788 p.
 13. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Basics of adsorption technique]. Moscow, Khimiya, 1984, 592 p.
 14. Velichkina L.M., Korobitsina L.L., Vosmerikov A.V. *Sintez, kislotnye i kataliticheskie svoistva vysokokremnezemnykh tseoliov tipa ZSM-5* [Synthesis, acid and catalytic properties of high-silica zeolites of the ZSM-5 type] *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2005, no.10, pp.32-33.
 15. Yan Z., Ma D., Zhuang J. [On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, vol.194, pp.153-167.