

Синтез цеолітів ZSM-5 і ZSM-11 на основі високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему

К.М. Хоменко, В.В. Брей

Інститут хімії поверхні НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 424-35-67

Узагальнено результати синтезу цеолітів типу ZSM-5 і ZSM-11 на основі синтетичного високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему – алюмоаеросилу. Його застосування як джерела кремнезему та глинозему дає змогу значно скоротити час гідротермальної кристалізації цеолітів, а також синтезувати цеоліт ZSM-5 без використання темплатів. На основі гранул алюмоаеросилу одержано кислотні катализатори з різним вмістом цеоліту.

Відкриття цеоліту ZSM-5 R. Argauer і G. Landolt [1] призвело до інтенсивного розвитку досліджень із синтезу пентасилів [2–5]. Нині цеоліти типу ZSM-5 є основою для виробництва ефективних катализаторів таких багатотонних процесів, як селективний гідрокрекінг газойлю, ізомеризація ксилолів і парафінів, алілювання бензолу етиленом до етилбензолу, диспропорціонування етилбензолу до *p*-діетилбензолу і бензолу, виробництво синтетичного моторного палива й ароматичних вуглеводнів із метанолу та інших процесів із меншими об'ємами виробництва [6, 7].

Застосування темплатів для синтезу пентасилів надає можливість одержати добре кристалізовані продукти за порівняно короткий час реакції, але має деякі негативні економічні та екологічні аспекти. Вартість органічних темплатів становить до 90 % вартості матеріалу синтезу, а їх застосування призводить до необхідності наступного видалення їх із продуктів синтезу методом випалювання. Стічні води від промивання продуктів синтезу і продуктів згорання під час випалювання темплата додатково навантажують оточуюче середовище. Використання безтемплатного синтезу більш вигідно, його реалізація надає можливість одержати продукти із співвідношенням Si/Al у кристалічній ґратці цеоліту від 11 до 30 [8]. Слід зазначити, що темплатні методи синтезу пентасилів детально описано у роботах [1, 8–16,], на відміну від безтемплатного синтезу цеолітів [17, 18].

Відомі способи синтезу кристалічних алюмосилікатів типу ZSM-5 використовують водні лужні алюмосилікатні суміші, тобто суміші, що містять як обов'язкові компоненти воду, луг, джерела кремнезему, глинозему, та органічного катіону. Матеріалами, що постачають відповідні оксиди, є алюмінат натрію, сульфат алюмінію, глинозем, силікат натрію, гідрозоль кремнезему, золь кремнезему, силікагель, кремнева кислота. Синтез проводять у гідротермальних умовах при температурі 150–170 °С, що ускладнює технологію у порівнянні з фожазитом, який можна одержати при 90 °С.

У статті наведено дані стосовно синтезу цеолітів типу ZSM-5 і ZSM-11 на основі синтетичного високодисперсного алюмоалюмінійвмісного кремнезему.

Експериментальна частина

З метою спрощення технології досліджено процес синтезу цеолітів типу ZSM-5 і ZSM-11 з використанням як джерела кремнезему і глинозему високодисперсного алюмінійвмісного кремнезему – алюмоаеросилу (ТУ 88 УРСР 251-02-84), одержаного методом спільного гідролізу SiCl_4 і AlCl_3 у полум'ї повітряно-водневого пальника за температури 1000–1200 °С. Раніше було встановлено, що в Al-аеросилах з мас. часткою глинозему менше 10 % іони алюмінію знаходяться у тетраедричній координації, внаслідок чого в аморфній структурі оксиду утворюються кислотні брестедовські центри [19]. Досліджувались зразки алюмоаеросилу з мас. часткою Al_2O_3 від 3 до 8 % і питомою поверхнею 150–65 м²/г.

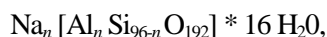
На основі алюмоаеросилу було запропоновано методи синтезу цеолітів ZSM-5 [20] і ZSM-11 [21], а на основі титанаеросилів одержано титансилікаліти TS-1 [22] і TS-2 [23]. Синтез цеолітів здійснювали за такою методикою. Розраховану кількість гідроксиду натрію і темплата розчиняли у дистильованій воді. Потім додавали потрібну кількість алюмоаеросилу і гомогенізували суміш перемішуванням зі швидкістю 1000 об/хв протягом 5 хв. Одержану суміш у фторопластовій склянці вміщували у автоклав із нержавіючої сталі і нагрівали за температури 170 °С під власним тиском. Утворений продукт охолоджували до кімнатної температури, промивали до нейтральної реакції промивних вод, висушували за температури 100–110 °С і прожарювали за температури 550 °С протягом 4 год для видалення темплата. В каталітично активну H-форму одержаний цеоліт переводили шляхом іонного обміну з 2 н NH_4Cl , після чого зразки прожарювали при 550 °С. Під час синтезу ZSM-5 як темплат використовували гідроксид тетрапропіламонію або його солі – бромід чи іодид, а під час синтезу ZSM-11 – гідроксид

тетрабутиламонію або його солі. Реакційну суміш готували за таких співвідношень компонентів у перерахунку на оксиди: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15\text{--}100$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,05\text{--}0,07$; $(R_4\text{N})_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,03\text{--}0,20$, де $R = \text{C}_3\text{H}_7$, C_4H_9 ; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 200\text{--}400$.

Застосовуючи алюмоаеросил, маємо позитивний момент – це єдине джерело кремнезему і глинозему, що спрощує процедуру приготування вихідної реакційної суміші.

Результати та їх обговорення

Хімічний склад цеолітів ZSM-5 і ZSM-11 можна виразити загальною формулою:



де $n < 27$ для ZSM-5 і $n < 16$ для ZSM-11.

ZSM-5 і ZSM-11 кристалізуються відповідно у орторомбичній і тетрагональній сингоніях і відносяться до структурних типів – MFI і MEL відповідно. Каркас цеолітів утворений системою каналів, які між собою пересікаються, – прямих і зигзагоподібних для ZSM-5 і лише прямих для ZSM-11. Доступ до них обмежений вікнами, побудованими з 10 зв'язаних один з одним тетрадрів (Al, Si) O_4 . Розмір вікон становить $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$ для ZSM-5 і $5,4 \times 5,3 \text{ \AA}$ для ZSM-11. Об'єм пор цих цеолітів дорівнює $0,32 \text{ см}^3 / \text{см}^3$ [2].

Кінетику утворення цеолітів з алюмоаеросилів вивчали із застосуванням методів рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Було встановлено, що порівняно з відомими методами [1] кристалізація проходить швидше. На рис. 1, 1 подана кінетична залежність кристалізації цеоліту ZSM-5, синтезованого з алюмоаеросилу у співвідношенні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$. Кінетична крива має типовий S-подібний характер для цеолітів, ріст кристалів яких починається після стадії утворення зародків. Індукційний період становить близько 2,5 год, а лінійна швидкість росту кристалів постійна майже до кінця кристалізації. Остання закінчується практично за 6 год синтезу, тоді як, за відомими методами, час кристалізації становить, як правило, 24 год і більше [1]. Той факт, що іони Al^{3+} в алюмоаеросилі знаходяться у тетраедричній координації сприяє швидкому утворенню каркасних алюмосилікатів в умовах гідротермального синтезу. На рис. 2 наведено ІЧ-спектри зразків із різним ступенем кристалізації. Критерієм утворення цеолітної фази є наявність двох смуг поглинання – смуга в області $440\text{--}480 \text{ см}^{-1}$, яка відноситься до внутрішніх коливань алюмо- та кремнійкисневих тетрадрів (вона є також у чистому кремнеземі і відповідає деформаційним коливанням Si–O–Si-зв'язку) та смуга поглинання в області 550 см^{-1} , яка приписується подвійним кільцям тетрадрів в структурі пентасилу і відсутня у чистому кремнеземі. У разі співвідношення інтенсивностей цих смуг вище 0,7 цеоліт вважається добре кристалізованим, і це співвідношення зменшується пропорційно кількості аморфної фази [24].

Застосування алюмоаеросилу дає змогу синтезувати пентасили в широкому інтервалі мольних співвід-

ношень Si/Al – від чистих силікалітів до ZSM-5 з Si/Al = 8,6, що має практичний інтерес. Сила кислотних центрів зразків ZSM-5, яка визначалась методом зворотнього титрування бутиламіну в толуолі із застосуванням відповідних індикаторів, як правило, не досягала кислотності 100 %-ї сірчаної кислоти ($\text{H}_0 = -11,9$) і характеризувалась значеннями $\text{H}_0 \leq -8,2$ при концентрації В-центрів $0,3 \text{ ммоль/г}$ в інтервалі $-3,0 < \text{pK}_a < -5,6$. Синтезовані зразки цеолітів виявляли високу активність у тестових реакціях дегідратації ізопропанолу і крекінгу кумолу [25].

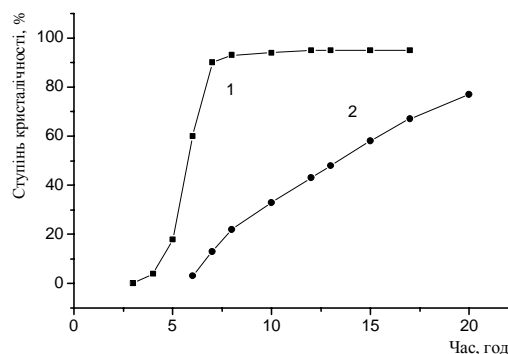


Рис. 1. Кінетичні залежності кристалізації цеоліту ZSM-5: 1 – з гелю алюмоаеросилу; 2 – на гранулах алюмоаеросилу

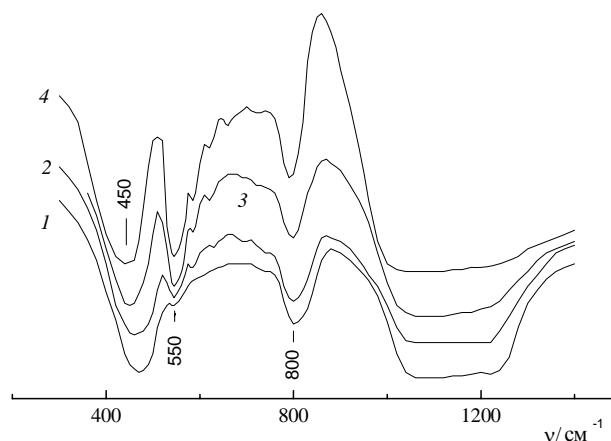


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків цеоліту ZSM-5. Час кристалізації (год): 1 – 4 год, 2 – 5 год, 3 – 6 год, 4 – 8 год

Нами розроблено методики та визначено оптимальні параметри безтемплатного синтезу ZSM-5 на основі алюмоаеросилу. На рис. 3 подано рентгенограму одержаного безтемплатним методом ZSM-5 у порівнянні з еталонним зразком цього цеоліту, отриманим із застосуванням органічного темплату, яка свідчить про відсутність інших кристалічних фаз у синтезованому матеріалі. На рис. 4 наведено рентгенограми зразків, одержаних за різний час проведення гідротермального синтезу при температурі $200 \text{ }^\circ\text{C}$ з вихідного гелю такого складу: $2,6 \text{ Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 26 \text{ SiO}_2 - 785 \text{ H}_2\text{O}$.

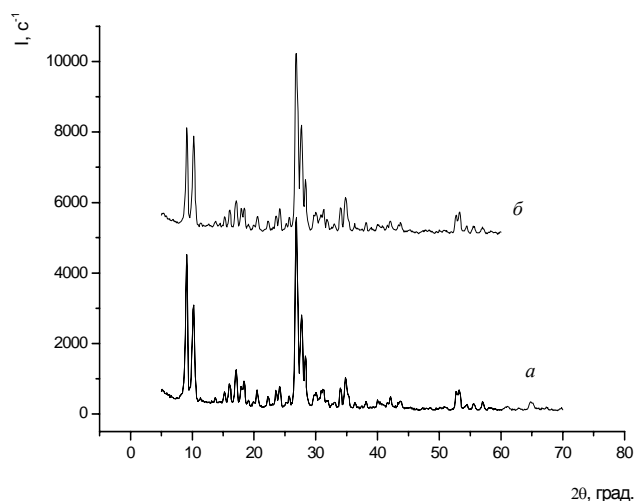


Рис. 3. Дифрактограми цеоліту ZSM-5, одержані за застосуванням темплату – тетрапропіламонію бромистого (а), та безтемплатним методом (б)

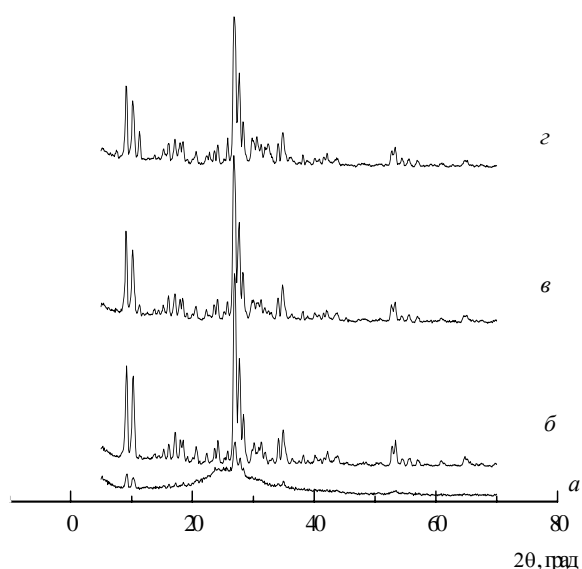


Рис. 4. Дифрактограми зразків ZSM-5, одержаних безтемплатним методом із вихідного гелю одного складу за різний час проведення гідротермального синтезу: а – 18 год.; б – 23 год.; в – 46 год.; г – 120 год.

З використанням безтемплатного синтезу значно збільшується час кристалізації цеоліту, і матеріал із ступенем кристалізації цеоліту ~75 % можна одержати за 24 год.

Цеоліти застосовують як катализатори переважно у водневій формі. Це потребує проведення досить енергоємної і довготривалої стадії іонного обміну. Застосування алюмоаеросилу дає змогу одержати цеоліт H-ZSM-5 в процесі його кристалізації без стадії іонного обміну. Для цього замість NaOH ми застосовували концентровані розчини аміаку.

Відомо, що у каталітичних процесах цеоліти використовують у гранульованому вигляді. Тому нами проведено дослідження впливу попередньої гідротермальної обробки у різному дисперсійному середовищі вихідних гранул алюмоаеросилу на їх міцність [26]. Використання пірогенного глинозему і оксихлориду алюмінію як зв'язуючих збільшує міцність алюмоаеросилогелів, а гідротермальне модифікування надає можливість шляхом підбору температурних режимів і часу витримки оптимізувати цей процес. Найміцніші гранули алюмоаеросилу одержано із застосуванням оксихлориду алюмінію як зв'язуючого.

Інший, з нашого погляду, ефективніший підхід для одержання композитних систем цеоліт–аморфний носій був реалізований під час гідротермального синтезу H-ZSM-5 – вмісного катализатора на основі гранул алюмокремнезему. Відміною запропонованої методики від відомих способів одностадійного одержання катализаторів є те, що гранули алюмоаеросилу є носіями катализатора і одночасно джерелом іонів кремнію та алюмінію під час синтезу цеоліту. На рис. 1, 2 наведена кінетика кристалізації ZSM-5 на гранулах алюмоаеросилу. Загальний склад суміші в молях (у перерахунку на оксиди) становив: 2,36 Na₂O – 1,2 R₂O – 1846 H₂O – 31,6 SiO₂ – Al₂O₃. На основі сформованих таким чином гранул були синтезовані катализатори з мас. часткою H-ZSM-5 від 3 до 59 %, які виявили високу активність в реакції синтезу диметоксиметану з метанолу і формальдегіду [27].

Висновки

Таким чином, застосування синтетичного високодисперсного алюмовмісного кремнезему дає змогу значно скоротити час гідротермальної кристалізації цеолітів ZSM-5 і ZSM-11, а також синтезувати цеоліт ZSM-5 без використання темплатів. На основі гранул алюмоаеросилу можна одержувати кислотні катализатори з різним вмістом цеоліту.

Література

1. Argauer R.J., Landolt G.R., *Pat.* 3702886 USA, Publ. 14.11.1972.
2. Баррер Р. *Гидротермальная химия цеолитов*. М.: Мир, 1985. – 420с.
3. Jacobs P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **33** "Synthesis of high-silica Aluminosilicate Zeolites", Elsevier, 1987.
4. Flanigen E.M., *Adv. Chem.*, 1973, **121**, 119.
5. van Koningsveld U., Jansen J.C., van Bekkum H., *Zeolites*, 1987, (7), 564.
6. Armor J.N., *Appl. Catal., A: General*, 1991, **78**, 141.
7. Tanabe K., Holderich W.F., *Ibid*, 1999, **181**, 399.
8. Hund M.C., Tissler A., Polanek P. et al., *Z. Naturforsch. B.*, 1987, **42**, 1510.

9. Dwyer Y.N., Jenkins E.E., *Pat.* 3941871 USA, Publ. 02.03.1976.
10. Chen Y.N., Miale N.J., Readan J.W., *Pat.* 4112056 USA, Publ. 05.09.1978.
11. Rubin M.V., Rosinski E.J., Plank Ch. J., *Pat.* 4151189 USA, Publ. 24.04.1979.
12. Rubin M.V., Rosinski E.J., Plank Ch. J., *Pat.* 2442240 DE, Publ. 1975.
13. Past M.F.M., Nanne J.M., *Pat.* 2913552 DE, Publ. 1979.
14. Rollmann L.D., *Pat.* 4108881 USA, Publ. 22.08.1978.
15. Suzuki K., Kiyozumi Y., Shin S. et al., *Zeolites*, 1986, (6), 290.
16. Nastro A., Sand L.B., *Ibid.*, 1983, (3), 57.
17. Schwieger W., Bergk K.H., Alsdorf E. et al., *Z. Phys. Chem.*, 1990, **271** (2), 243.
18. Лобза Г.В., Афонина Г.Г., Латышева Л.Е. и др., *Журн. физ. химии*, 1989, **63** (4), 1017.
19. Брей В.В., Губа Г.Я., Гуляницкая Н.Е. и др., *Журн. прикл. химии*, 1994, **67** (3), 377.
20. Брей В.В., Хоменко К.М., Миронюк І.Ф., Чуйко А.А., *Пат.* № 20050 Україна. Оpubл. 06.09.1999 р.
21. Хоменко К.М., Брей В.В., Чуйко А.А., *Пат.* № 17446 Україна. Оpubл. 06.05.1998 р.
22. Брей В.В., Хоменко К.М., Миронюк І.Ф. та ін. *Пат.* № 10223 Україна. Оpubл. 26.01.2000 р.
23. Хоменко К.М., Брей В.В., Чуйко А.А., *Пат.* № 20691 Україна. Оpubл. 06.11.1999 р.
24. Gisele Coudurier, Claude Naccache, Jacques C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1413.
25. Brei V.V., Kaspersky V.A., Khomenko K.N., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1996, **14** (6), 349.
26. Никитин Ю.А., Хоменко К.Н., Брей В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 50.
27. Павленко Н.В., Кочкин Ю.Н., Власенко Н.В., Хоменко К.Н., Брей В.В., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (2), 111.

Надійшла до редакції 20 березня 2002 р.

Синтез цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 на основе высокодисперсного алюминийсодержащего кремнезема

К.Н. Хоменко, В.В. Брей

*Институт химии поверхности НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 424-82-30*

Обобщены результаты синтеза цеолитов ZSM-5 и ZSM-11, на основе синтетического высокодисперсного алюминийсодержащего кремнезема – алюмоаэросила. Его применение как источника кремнезема и глинозема позволяет значительно сократить время гидротермальной кристаллизации цеолитов, а также синтезировать цеолит ZSM-5 без использования темплатов. На основе гранул алюмоаэросила получены кислотные катализаторы с разным содержанием цеолита

Synthesis of ZSM-5 and ZSM-11 zeolites on the basis of high dispersed aluminium containing silica

K.N. Khomenko, V.V. Brei

*Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences,
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, Fax: (044) 424-35-67*

The data on synthesis of ZSM-5 and ZSM-11 zeolites on the basis of alumina containing aerosil have been summarised. It has been shown that using of Al-aerosil allow to decrease the period of hydrothermal crystallization and allow to obtain ZSM-5 without a template. The acidic catalysts with different H-ZSM-5 contents have been prepared on the basis of granules of Al-aerosil.