

УДК 544.723.21:541.183:661.183.6

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО И ГРАНУЛИРОВАННОГО БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ЦЕОЛИТА Y ИЗ КАОЛИНА

© 2015 г. М. Л. Павлов, О. С. Травкина¹, А. Н. Хазипова¹, Р. А. Басимова, Н. Н. Шавалеева², Б. И. Кутепов²

ООО “Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез”, Салават

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа,

² ОАО “Салаватнефтехимпроект”, Салават

E-mail: kutepoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 16.02.2015 г.

Изучены закономерности кристаллизации метакаолина в высокодисперсный цеолит Y в растворе силиката натрия. На основе полученного цеолита, каолина и добавки поливинилового спирта разработаны способы синтеза гранулированного без связующих веществ цеолита Y с различным модулем, превосходящего по своим свойствам известные аналоги.

Ключевые слова: цеолит Y, кристаллизация, модуль, метакаолин, гранулы.

DOI: 10.7868/S0028242115050111

Гранулированный без связующих веществ цеолит Y используется в качестве полупродукта при производстве катализаторов для процессов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования бензола диэтилбензолами [1].

Среди природных алюмосиликатов наиболее подходящим сырьем для получения цеолитов является каолин. Природный каолин – это кристаллическое вещество $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Для перевода в реакционноспособную форму (метакаолин), пригодную для синтеза цеолитов, каолин необходимо аморфизовать путем термообработки при 600–650°C в течение 46 ч в среде воздуха [2]. Мольное соотношение оксидов кремния и алюминия в каолине почти такое же, как в цеолите A. Чтобы синтезировать из него более высококремнистые цеолиты, например цеолит X, метакаолин необходимо кристаллизовать в растворе силиката натрия [3]. Таким образом, использование каолина позволяет частично заменить синтетические источники кристаллообразующих компонентов (алюминий и кремний), используемые для синтеза цеолитов.

Известны способы синтеза гранулированного без связующих веществ цеолита Y с использованием каолина [4]. Согласно одному из них метакаолин смешивают с силикагелем и раствором гидроксида натрия, тогда как в другом – каолин смешивают только с силикагелем. Полученные смеси гранулируют методом экструзии. Гранулы кристаллизуют в растворе гидроксида натрия сначала при комнатной температуре, а затем при температуре 100°C, отмывают от избытка щелочи и высушивают. От-

кристаллизованные цеолитные гранулы, не содержащие связующих веществ, характеризуются низкими значениями степени кристалличности, адсорбционной емкости и отсутствием развитой вторичной пористой структуры. При этом результаты в параллельных экспериментах не всегда воспроизводятся.

Ранее [3] было установлено, что введение в состав исходных гранул 5070 мас. % высокодисперсного цеолита X в смеси с каолином позволяет получать после кристаллизации в растворе силиката натрия чистый в фазовом отношении гранулированный без связующих веществ цеолит X со степенью кристалличности близкой к 100%. Нами была выдвинута идея использовать такой подход для синтеза гранулированного без связующих веществ цеолита Y, при этом в качестве высокодисперсного цеолита применять цеолит Y, полученный из каолина.

Разработке способов получения из каолина высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y посвящена данная работа

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошкообразный каолин Кыштымского месторождения, из которого термообработкой при 600–650°C в среде воздуха в течение 46 ч получали рентгеноаморфный метакаолин ($Al_2Si_2O_7$).

Кристаллизацию метакаолина в высокодисперсный цеолит Y осуществляли в растворе силиката на-

Таблица 1. Влияние объема затравки на свойства цеолита Y

Объем затравки, об. %	Свойства цеолита		
	Степень кристалличности, %	Статическая адсорбционная емкость, (см ³ /г), по парам:	
		воды	бензола
0	0	0.03	0.04
3	77	0.24	0.25
5	98	0.30	0.32
8	98	0.30	0.32

трия 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 ($3.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 220\text{H}_2\text{O}$) по ступенчатому температурному режиму сначала при 25°C, а затем при 100°C в течение различных промежутков времени. В состав реакционных смесей вводили заданное количество предварительно приготовленной рентгеноаморфной коллоидной затравки $12.7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12.0\text{SiO}_2 \cdot 290\text{H}_2\text{O}$.

Исходные гранулы содержали высокодисперсный цеолит Y с различным модулем, каолин и добавку поливинилового спирта (ПВС).

Для кристаллизации высокодисперсного цеолита и цеолитных гранул без связующих веществ использовали аналогичные составы реакционных смесей. Откристаллизованные гранулы отмывали от избытка силиката натрия, высушивали 3 ч при 120–200°C и прокачивали в среде воздуха при 600–650°C в течение 46 ч.

Фазовый состав и степень кристалличности образцов оценивали рентгенографическим методом (РФА) на автоматическом дифрактометре PHILIPS-PW-1800. Рентгенограммы идентифицировали по известным дифракционным данным. Решеточный модуль цеолитов вычисляли по методу, приведенному в работе [2]. Адсорбционную емкость полученных образцов определяли в статическом и динамическом режимах по парам воды и бензола [5].

Для определения размеров частиц порошкообразного цеолита использовали дифракцию (рассеяние) лазерного излучения ($\lambda = 680$ нм) на частицах дисперсной фазы, распределенных в дисперсионной среде.

Морфологию кристаллов высокодисперсного цеолита и частиц метакаолина изучали на электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV, ускоряющее напряжение – 2030 кВ, увеличение – 5000 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных экспериментах по синтезу из метакаолина высокодисперсного цеолита Y установлено, что, как и при получении цеолита

этого структурного типа из силикаалюмогидрогелей [6], без введения в состав реакционной смеси рентгеноаморфной коллоидной затравки цеолит не образуется. В табл. 1 приведены данные о влиянии объема затравки, введенной в состав PC-I, на свойства высокодисперсного цеолита Y. Кристаллизацию проводили 8 ч при температуре 25°C, а затем 30 ч при 100°C.

Как следует из полученных данных, высокодисперсный цеолит Y высокой степени кристалличности образуется при введении в реакционную смесь не менее 5 об. % затравки. Аналогичные данные получены при введении 5 об. % затравки в PC-II после 42 ч кристаллизации при 100°C. Из-за присутствия в метакаолине примесей в количестве 1.5–2.0 мас. % достичь 100% кристалличности цеолита не удается.

Ранее [3] было установлено, что для получения из метакаолина высокодисперсных цеолитов типов A и X высокой степени кристалличности перед стадией собственно кристаллизации, проводимой при температуре 100°C, необходима предварительная выдержка реакционной смеси при температуре 25°C в течение 1 ч. При этом в метакаолине образуется рентгеноаморфный алюмосиликат натрия по химическому составу близкий к составу цеолитов.

В табл. 2 приведены данные о влиянии продолжительности низкотемпературной (25°C) выдержки PC-I и PC-II, содержащих 5 об. % затравки и кристаллизовавшихся в течение 30 ч (PC-I) и 42 ч (PC-II) при 100°C, на свойства высокодисперсного цеолита Y. Из приведенных данных следует, что для получения цеолита Y высокой степени кристалличности из PC-I достаточно четырехчасовой, а из PC-II шестичасовой выдержки при 25°C. 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, а, следовательно, не влияют на скорость кристаллизации высокодисперсного цеолита Y.

Таблица 2. Влияние продолжительности низкотемпературной выдержки реакционной смеси на свойства цеолита Y

Продолжительность низкотемпературной выдержки, ч	Свойства цеолита					
	Степень кристалличности, %		Статическая адсорбционная емкость, (см ³ /г), по парам:			
			воды		бензола	
	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II
2	93	84	0.28	0.25	0.30	0.27
4	98	96	0.30	0.29	0.32	0.31
6	98	98	0.30	0.30	0.32	0.32
8	98	98	0.30	0.30	0.32	0.32

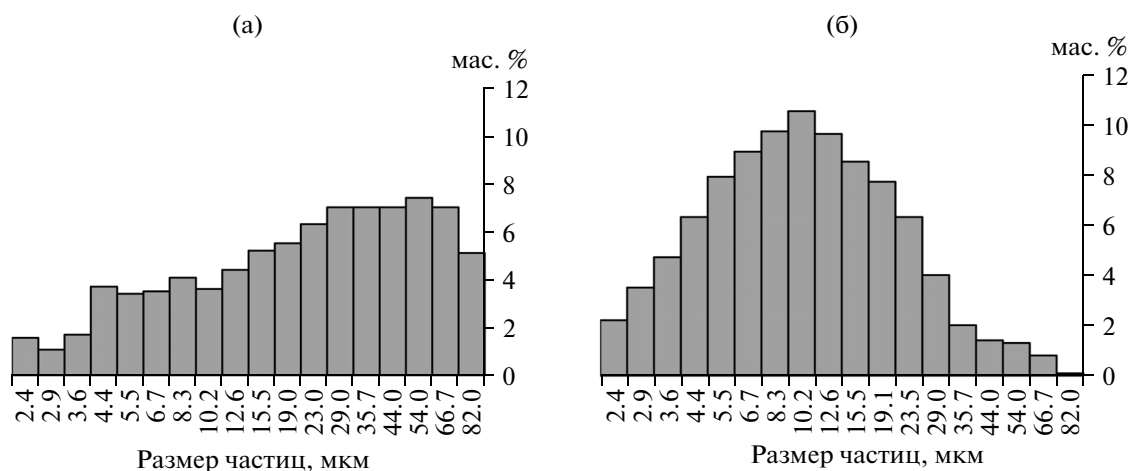
Таблица 3. Кинетика кристаллизации высокодисперсного цеолита Y

Продолжительность кристаллизации при 100°, ч	Свойства цеолита					
	Степень кристалличности, % (по данным РФА)		Статическая адсорбционная емкость, (см ³ /г), по парам:			
			воды		бензола	
	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II	РС-I	РС-II
15	30	–	0.09	–	0.10	–
18	42	7	0.13	0.02	0.14	0.02
24	86	15	0.26	0.05	0.28	0.05
30	98	32	0.30	0.09	0.32	0.10
36	–	68	–	0.21	–	0.22
42	–	98	–	0.30	–	0.32

В табл. 3 приведены данные о кинетике кристаллизации высокодисперсного цеолита Y. После 30 ч кристаллизации РС-I при 100°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 [6].

На рис. 1 приведены данные о дисперсном составе метакеолина 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 метакеолина.

Результаты изучения морфологии частиц метакеолина и кристаллов синтезированного из не-

**Рис. 1** Распределение частиц порошкообразного метакеолина (а) и синтезированного из него цеолита Y (б) по размерам.

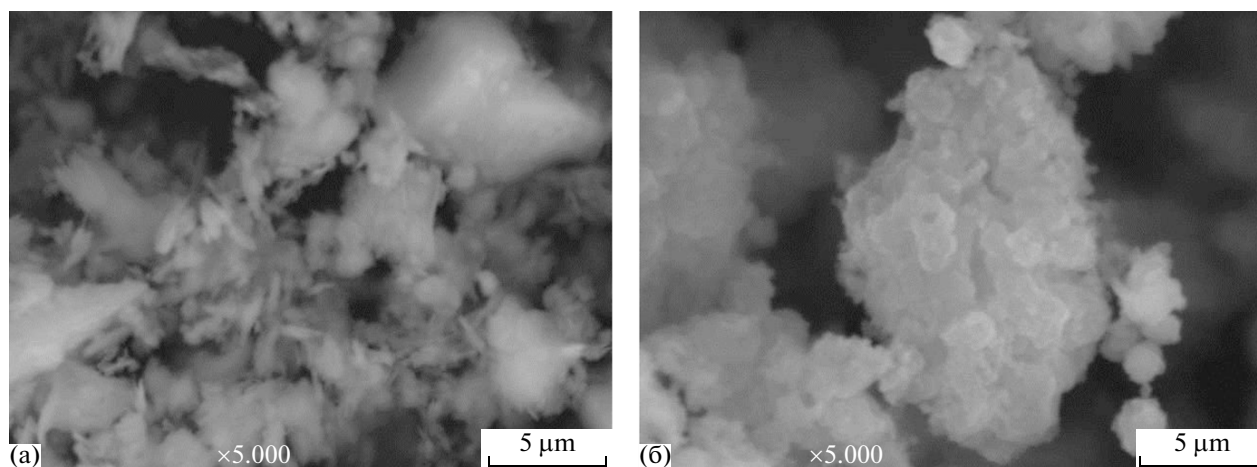


Рис. 2. Микрофотографии порошкообразного метакаолина (а) и синтезированного из него цеолита Y (б), увеличение в 5000 раз.

го цеолита Y с помощью сканирующей электронной микроскопии приведены на рис. 2.

Частицы метакаолина имеют слоистую структуру. При кристаллизации крупные частицы метакаолина служат «питательной средой» для образования и роста кристаллов цеолита Y.

В предварительных экспериментах по получению гранулированного без связующих веществ цеолита Y было установлено, что в состав смеси для формирования гранул необходимо вводить от 55 до 75 мас. % высокодисперсного цеолита этого же структурного типа, каолин и добавку – ПВС. Высокодисперсный цеолит Y в составе исходных гранул служит кристаллической затравкой в процессе превращения гранул в единые поликристаллические сростки.

На основании полученных результатов, нами разработаны два способа синтеза гранулированного без связующих веществ цеолита Y с различным модулем [7, 8]. Блок-схема синтеза цеолита приведена на рис. 3.

Согласно первому способу смешивают 6070 мас. % высокодисперсного цеолита Y (модуль 4.9), полученного из каолина, с 23 мас. % ПВС

и каолином (остальное). При этом образуется пластичная масса, которая легко формируется в гранулы методом экструзии. Добавка ПВС придает пластичность формируемой смеси. В результате сгорания ПВС при прокаливании гранулы приобретают вторичную пористую структуру, необходимую для создания эффективного массообмена между жидкой (раствор силиката натрия) и твердой (гранулы) фазами реакционной смеси в процессе гидротермальной кристаллизации. Кристаллизацию проводят из РС-I по ступенчатому температурному режиму (25°C 24 ч; 100°C 36 ч). После кристаллизации гранулы отмывают от избытка силиката натрия деминерализованной водой, высушивают и анализируют. Откристаллизованные гранулы обладают степенью кристалличности, близкой к 100%, высокими адсорбционными и прочностными характеристиками (табл. 4).

По второму способу с каолином и 23 мас. % ПВС смешивают 5575 мас. % высокодисперсного цеолита Y с модулем 6.0. Проводят гидротермальную кристаллизацию РС-II по ступенчатому температурному режиму сначала 24 ч при 25°C, затем 48 ч при 100°C. После кристаллизации гранулы промывают от избытка силиката натрия деминерализован-

Таблица 4. Свойства гранулированных без связующих веществ цеолитов Y

Показатели	Известные цеолиты [4]	Разработанные цеолиты по способу	
		I [7]	II [8]
Степень кристалличности, %	70–80	96–98	96–98
Мольное соотношение ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	4.3–4.9	4.9–5.1	6.0–6.1
Диаметр гранул, мм	1.6	1.6	1.6
Механическая прочность, кг/мм ²	0.8–2.2	2.2–2.3	2.1–2.2
Динамическая адсорбционная емкость (мг/см ³) по парам воды	150–155	190–196	190–196

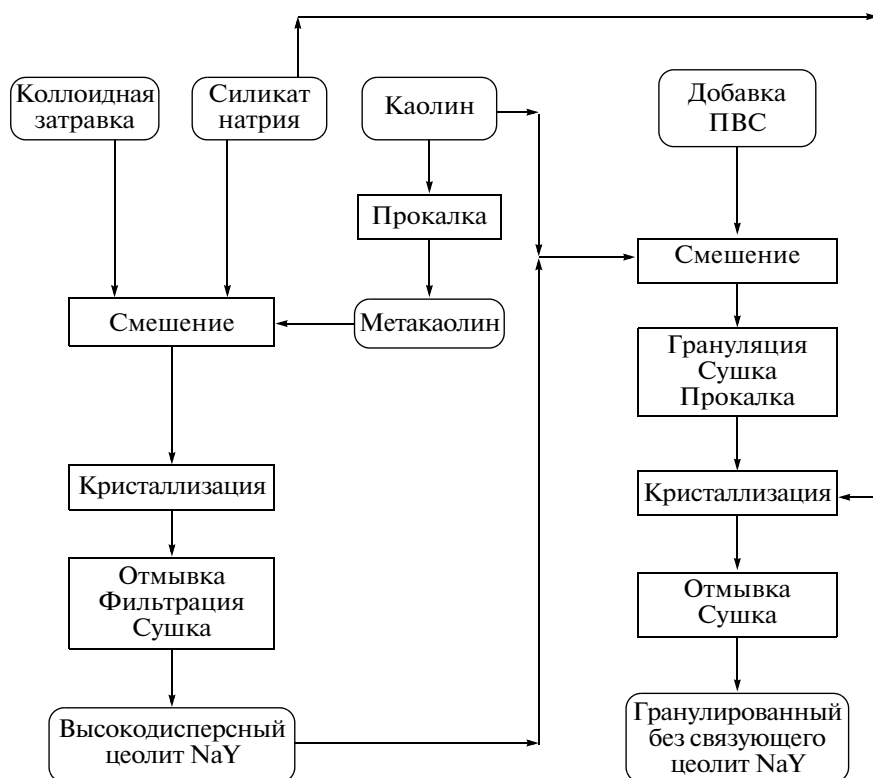


Рис. 3. Блок-схема синтеза гранулированного без связующих веществ цеолита Y.

ной водой, высушивают и анализируют. Гранулированный без связующих веществ цеолит Y обладает близкой к 100% степенью кристалличности, высокими адсорбционными и прочностными свойствами. Модуль цеолита составляет 6.1 (табл. 4).

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что полученные гранулированные без связующих веществ цеолиты Y превосходят известные аналоги по всем показателям

Разработан способ приготовления высокодисперсного цеолита Y с модулем 4.96.1, основанный на кристаллизации метакаолина в растворе силиката натрия. Степень кристалличности синтезированного цеолита близка к 100%. Установлено, что для синтеза такого цеолита в реакционную смесь необходимо вводить не менее 5 об. % рентгеноаморфной коллоидной затравки и проводить кристаллизацию сначала 46 ч при 25°C, а затем 3042 ч при 100°C.

Разработаны новые способы синтеза из каолина гранулированного без связующих веществ цеолита Y основы для приготовления катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолами. Способы включают стадии смешения высокодисперсного цеолита Y различного модуля с каолином и поливиниловым спиртом, прокалывание, кристаллизацию, отмывку и сушку гранул. Кристаллизацию гранул предложено осуществлять в растворе силиката натрия из РС следующих составов: $2.2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

$6.5\text{SiO}_2 \cdot 155\text{H}_2\text{O}$ и $3.0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ (для получения высокомолекулярного цеолита). По своим свойствам синтезированные цеолиты превосходят все известные аналоги. Показано, что для приготовления гранулированного без связующих веществ цеолита Y с высокими показателями степени кристалличности, механической прочности и адсорбционной емкости в составе сформованных гранул должно содержаться 5575 мас. % высокодисперсного цеолита Y.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2478429 РФ 2013 // Б.И. 2011. С. 10.
2. Брек Д.Н. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 782.
3. Павлов М.Л., Травкина О.С., Басимова Р.А., Павлова И.Н., Кутепов Б.И. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 39. [Petrol. Chem. 2009. V. 49. № 1. P. 36].
4. Ищенко Л.М., Мегедь Н.Ф., Мирский Я.В., Митяева Л.П. // Сборник трудов ГрозНИИ. 1978. Вып. 33. С. 37.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 592.
6. Будовская Л.В., Павлов М.Л. А.с. 1610778 РФ // Б.И. 1997. № 18. С. 3.
7. Пат. 2412903 РФ. 2011. // Б.И. 2009. С. 12.
8. Пат. 2456238 РФ. 2012. // Б.И. 2010. С. 12.