

УДК 66.097.3:66.084:661.716.2

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЦЕОЛИТА ТИПА MFI И СУСПЕНЗИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2016 г. Н. В. Колесниченко*, Н. Н. Ежова, О. В. Яшина

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 30.05.2016 г.

Из промышленного образца цеолита типа MFI получены наночастицы с использованием методов механического воздействия (истирание в шаровой и планетарной мельнице, классификация через “взмучивание”) и ультразвуковой обработки цеолита в воде (УЗО). Спектральными методами (РФА, ИКСДО, ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР твердого тела) и методом адсорбционного анализа определено, что истирание цеолита приводит к частичному разрушению его структуры и появлению дефектов в кристаллическом каркасе, а при УЗО в водной среде кристаллическая решетка цеолита полностью сохраняется. Под действием ультразвука разрушаются агломераты MFI и формируются наночастицы размером до 40–50 нм. При диспергировании наночастиц цеолита в высококипящих жидкостях – силиконовом или углеводородном масле (Syltherm 800 или Dowtherm RP соответственно) получены ультрадисперсные суспензии, устойчивость которых зависит от типа дисперсионной среды. Наноразмерные суспензии цеолита в Dowtherm RP более устойчивы, чем в Syltherm 800: без перемешивания они сохраняются, как минимум в течение 3 недель (при отстаивании при комнатной температуре).

Ключевые слова: катализ в дисперсной фазе, катализ на цеолитах, наноразмерные цеолиты, наночастицы цеолитов, конверсия диметилового эфира, низшие олефины.

DOI: 10.7868/S0028242116060113

Сегодня интенсивно исследуются и внедряются по всему миру технологии переработки природного газа в ценные продукты нефтехимии через синтез-газ. Переработка природного газа в синтез-газ и получение метанола из синтез-газа, а также процесс Фишера–Тропша – уже коммерциализованные процессы [1, 2]. На стадии внедрения находится превращение метанола в олефины, которое проводят на цеолитных катализаторах [3–6]. Однако эти процессы сопровождаются выделением большого количества тепла. В последние годы для процессов на основе синтез-газа (процесс Фишера–Тропша, синтеза метанола, диметилового эфира) разрабатываются принципиально новые подходы проведения синтезов. В трехфазной системе (газ–жидкость–твердый катализатор) с применением катализатора в форме тонкодисперсной суспензии [7–14]. Данный подход позволяет избежать большей части недостатков известных процессов – многостадийности, высокого теплового эффекта реакции, дезактивации катализаторов.

Для дальнейшего повышения эффективности процессов необходимы нанодисперсные каталитические системы, что требует получения наноразмерных частиц катализатора, взвешенного в жидкой фазе.

В последние годы во многих процессах широко исследуются наноразмерные цеолиты [15–19], и они реализованы только в газофазном режиме или в режиме с псевдооживленным слоем катализатора. Во всех известных случаях используются нанокристаллиты цеолитов, синтезированные с применением дорогостоящих темплатов или по сложной методике [20–25].

Альтернативный путь получения наночастиц основан на измельчении природных или товарных цеолитов [26–28].

Задача настоящего исследования состоит в разработке стратегии создания наноразмерного цеолита на основе промышленного образца MFI и получения на его основе нанодисперсных устойчивых суспензий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц в качестве исходного промышленного образца был взят цеолит типа MFI (ОАО АЗКОС) с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$, выпускаемый в аммонийной форме. После прокаливания при 500°C в течение 2 ч (для получения H-формы) цеолит измельчали с использованием методов механической и/или

ультразвуковой обработки (УЗО). Были применены четыре способа механического воздействия:

I – истирание на шаровой вибрационно-механической мельнице тонкого помола КМ-1, снабженной яшмовой ступкой и яшмовым перетирающим шариком;

II – высокоэнергетическое истирание с использованием планетарной микромельницы Pulverisette 7 Premium line (Fritsch, Германия). Время измельчения цеолита 5–10 (**II а**) или 20 мин (**II б**). Перед измельчением готовили спиртовую суспензию цеолита, после истирания образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 2 ч;

III – ручное истирание с последующей классификацией частиц цеолита через процедуру “взмучивания” в водной среде: после отстаивания системы в течение 0.5 ч ее верхнюю часть, содержащую тонкие фракции цеолита, декантировали, воду выпаривали, образец высушивали и прокаливали при 500° в течение 2 ч;

IV – УЗО водной суспензии цеолита (при массовом соотношении цеолит : вода = 1 : 20) в ультразвуковой ванне Elmasonic P30 H (частота УЗ 80 кГц, мощность 130 Вт); время обработки 60 мин. После УЗО цеолит высушивали и прокаливали при 500°C в течение 2 ч.

Размер частиц измельченного цеолита определяли при температуре 25°C методом динамического светорассеяния с использованием анализатора частиц Malvern Zetasizer Nano SZ. Навеску порошка смешивали с высококипящей жидкостью (ВКЖ) в соотношении 1 : 100, диспергировали ультразвуком в течение 15 мин и определяли размер частиц цеолита. В качестве ВКЖ при получении суспензий использовали углеводородное масло Dowtherm RP или силиконовое масло Syltherm 800.

Для исследования физико-химических характеристик исходного MF1 и полученных наночастиц применили комплекс физико-химических методов.

Морфология цеолита была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): электронно-микроскопические снимки исходных образцов цеолита были сняты на сканирующем электронном микроскопе (Hitachi TM 3030).

Структурные характеристики каркаса цеолитов MF1 исследовали методами ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКДО), рентгенофазового анализа (РФА) и ЯМР твердого тела (²⁷Al и ²⁹Si MAS NMR).

Спектры ИКДО образцов в вазелиновом масле регистрировали при повышенных температурах в инертной атмосфере (Ar) в режиме *in situ*. Регистрацию спектров вели в интервале температур 25–450°C в высокотемпературной ячейке Pike Diffus IR, сопряженной с ИК-Фурье-спектрометром Vertex-70 “Bruker”. ИК-спектр записывали с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600–4000 см⁻¹ в

непрерывном режиме в течение 5 мин (194 сканирования/спектр). Обработку полученных спектров проводили в программном пакете Opus-7.

Данные РФА были получены на порошковом дифрактометре “Stoe Stadt P” (CuKα излучение с длиной волны λ = 1.5418 Å, напряжение 40 кВ, ток 30 мА).

Спектры ЯМР твердого тела регистрировали на приборе 11.7 T Varian Unity Inova 500. Ларморовы частоты составляли 130 и 99 МГц для ²⁷Al и ²⁹Si соответственно. Для получения спектров на ядрах ²⁷Al использовался 3.2-датчик, скорость вращения составляла 15 кГц, длина π/2 импульса – 1 мкс, время накопления 0.015 с, промежуток между сканами 0.5 с. Спектры ²⁹Si ЯМР были получены на 7.5-датчике при скорости вращения 4.5 кГц. При снятии ²⁹Si спектров применялся π/6 импульс длиной 2 мкс, время накопления составляло 0.01 с, промежуток между сканами 30 с. В качестве стандартов для определения положений линий спектров ²⁹Si и ²⁷Al использовали тетраметилсилан и хлорид алюминия соответственно.

Параметры пористой структуры цеолитов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота. Изотермы адсорбции-десорбции паров азота (при температуре 77 К) измеряли на объемной высоковакуумной установке Asap-2020 MP Micromeritics USA в интервале относительных давлений от 10⁻⁶ до 0.99. Общую удельную поверхность определяли методом БЭТ. Для определения поверхности мезопор применяли сравнительные методы МР и t-Plot. Объем и условная поверхность микро- и мезопор в образцах были определены t-Plot методом, что позволило установить соотношение микропор и мезопор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный цеолит, по данным РФА и адсорбционного анализа, имеет степень кристалличности не менее 84%, его пористая система образована микро- и мезопорами. На микрофотографиях видно, что промышленный образец MF1 морфологически неоднороден, имеет большой размер агломератов, при разрешении 100 нм на снимке видны вкрапления слоистой структуры (рис. 1а, б). Основу текстуры составляют крупные частицы (свыше 3000 нм), но наряду с ними, в групповом составе присутствуют частицы наноразмерного диапазона (200–800 нм).

При любом из примененных методов обработки (**I–IV**) были получены образцы с более однородной морфологией (рис. 1в, г) и частицами размером менее 1000 нм (табл. 1). Но, если истирание цеолита на вибрационно-шаровой мельнице давало частицы размером более 500 нм, то в остальных случаях получали наночастицы менее 100 нм.

Как видно из табл. 1, размер наночастиц и разброс значений дисперсности системы ЦВМ сильно

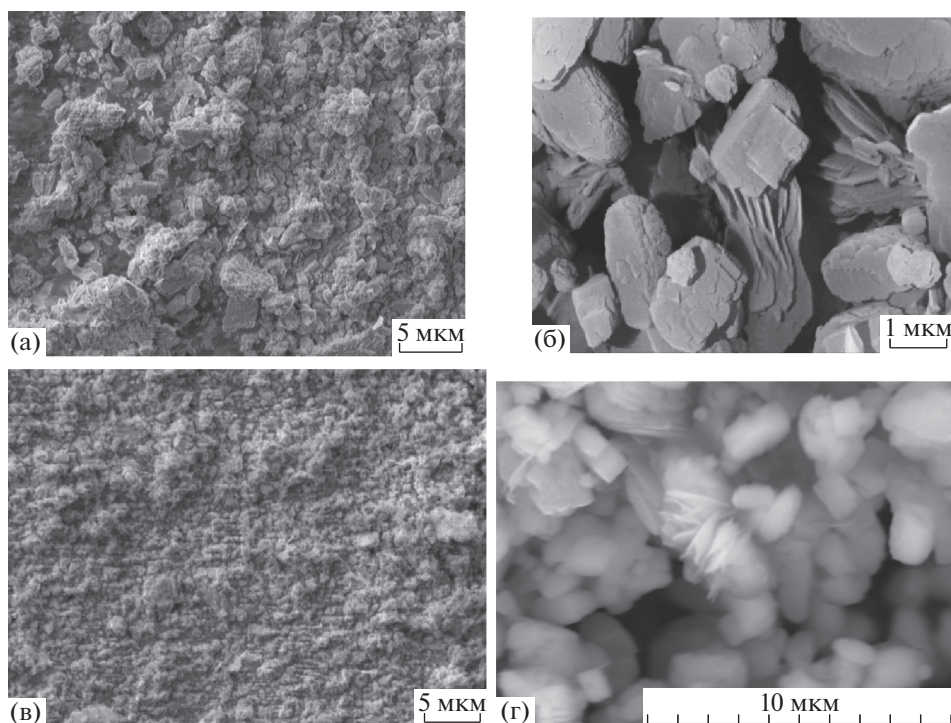


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов MFI: исходного цеолита (а, б), после обработки в планетарной мельнице (в) и после УЗО в воде (г).

зависел от примененной методики измельчения. Самый большой размер наночастиц был получен для порошка наноразмерного цеолита, выделенного по классификационной методике III, хотя соответствовал наноразмерному диапазону (70–77 нм); при этом разброс значений дисперсности системы был достаточно низким. Образцы, предварительно измельченные в планетарной мельнице (методика II), содержали более узкие фракции наноразмерного цеолита, а размер наночастиц зависел от времени обработки (64–69 нм через 5–10 мин, 57–60 нм через 20 мин) с маленьким разбросом значений дисперсности системы. Воздействие УЗО (методика IV) на крупные прочные частицы приводило к образованию более однородной системы (по данным СЭМ) с размером частиц 43–47 нм с достаточно низким разбросом значений дисперсности системы.

Поскольку при использовании таких методов существует опасность разрушения цеолита, с помощью комплекса физико-химических методов было проведено исследование влияния разных методов механического воздействия на структуру MFI.

Так, на рис. 2 приведены ИК-спектры исходного цеолита (кривая 1), измельченного в вибрационно-шаровой мельнице (кривая 2) и перетертого в планетарной мельнице (кривая 3).

Все спектры имеют идентичный вид. Наиболее интенсивная полоса от валентных колебаний 1085 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O})$), а также полоса средней интенсивности 800 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O})$) во всех спектрах

сохраняются и имеют близкое соотношение интенсивностей. Но для образца, перетертого в планетарной мельнице, имеет место небольшое расщепление полосы 1085 см^{-1} , а полоса в области 1220 см^{-1} , относящаяся к колебанию связей Si–O в тетраэдрах с максимально большими валентными углами Si–O–Si, тоже несколько сдвинута. Все это говорит о возможных изменениях в кристаллической структуре цеолита.

На рис. 3 приведены спектры ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР (MAS NMR) образцов исходного MFI и после его обработки. По сравнению со спектрами исходно-

Таблица 1. Дисперсионные характеристики исходного цеолита ЦВМ и его образцов после механической и ультразвуковой обработки

Метод обработки ЦВМ	Средний размер частиц*, нм	PDI (разброс значений дисперсности системы)
I	751–813	1.00
II (а)	64–69	0.25
II (б)	57–60	0.09
III	70–77	0.15
IV	43–47	0.32

* Размер частиц определяли через 15 мин диспергирования образцов цеолита в Dowtherm.

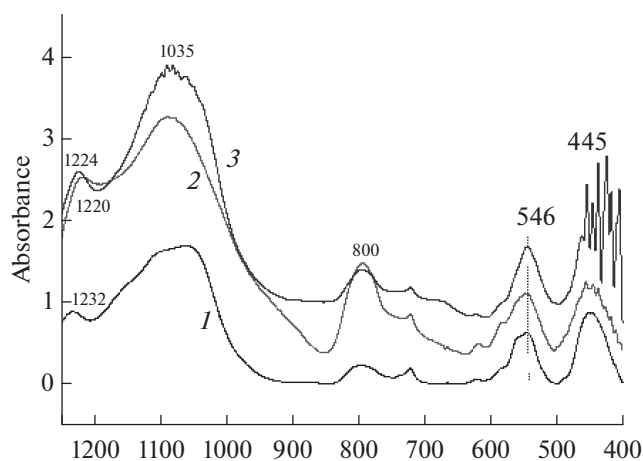


Рис. 2. ИК- спектры цеолита MFI: исходного (1), после истирания в шаровой мельнице (2), после механической обработки в планетарной мельнице в течение 20 мин (3).

го цеолита (кривая 1), в спектре ^{27}Al MAS NMR образца, перетертого в планетарной мельнице (кривая 2), наблюдается уширение сигнала при 58 м.д., отвечающего тетраэдрическому алюминию в матрице цеолита, что может быть следствием снижения упорядоченности структуры. Изменения в спектрах ^{29}Si MAS NMR образцов до и после механической обработки (соответственно, кривые 1 и 2) еще более заметны: сигналы цеолита, обработанного в планетарной мельнице, имеют большую ширину и обладают анизотропией; все это указывает на появление дефекта в кристаллической решетке. Из кривых рис. 3 также видно, что ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР-спектры цеолита после

его ультразвуковой обработки в водной среде (кривые 3) полностью идентичны спектрам исходного образца (кривые 1).

Согласно результатам адсорбционного анализа (табл. 2), любой вид механического истирания, даже ручного (методика III), приводит к разрушению пористой структуры MFI. По мере увеличения интенсивности и продолжительности механической обработки уменьшается удельная площадь поверхности цеолита, сильно снижаются удельный объем микропор и их площадь.

В отличие от механического воздействия, ультразвуковая обработка цеолита практически не влияет на его пористую систему, удельная площадь поверхности и удельный объем пор после такого воздействия меняются незначительно. Тип кристаллической решетки MFI, по данным РФА, после УЗО также сохраняется.

На основе наночастиц MFI, полученных УЗО, были сформированы ультрадисперсные суспензии. Оптимальное время диспергирования составляло 60 мин. Дисперсность и устойчивость каталитической суспензии, получаемой при диспергировании наночастиц MFI в высококипящей жидкости, сильно зависит от типа дисперсионной среды. В Dowtherm RP размер частиц цеолита значительно меньше (менее 50 нм), чем в Syltherm 800 (300–400 нм). Данный факт можно объяснить вероятной флокулирующей способностью полимерной молекулы Syltherm 800 (полидиметилсилоксана). При этом следует отметить, что наноразмерные суспензии цеолита в Dowtherm более устойчивы, чем в Syltherm: без перемешивания они сохраняются, как минимум в течение 3 недель (при отстаивании при комнатной температуре). Устойчивость суспензий цеолитов в Syltherm зна-

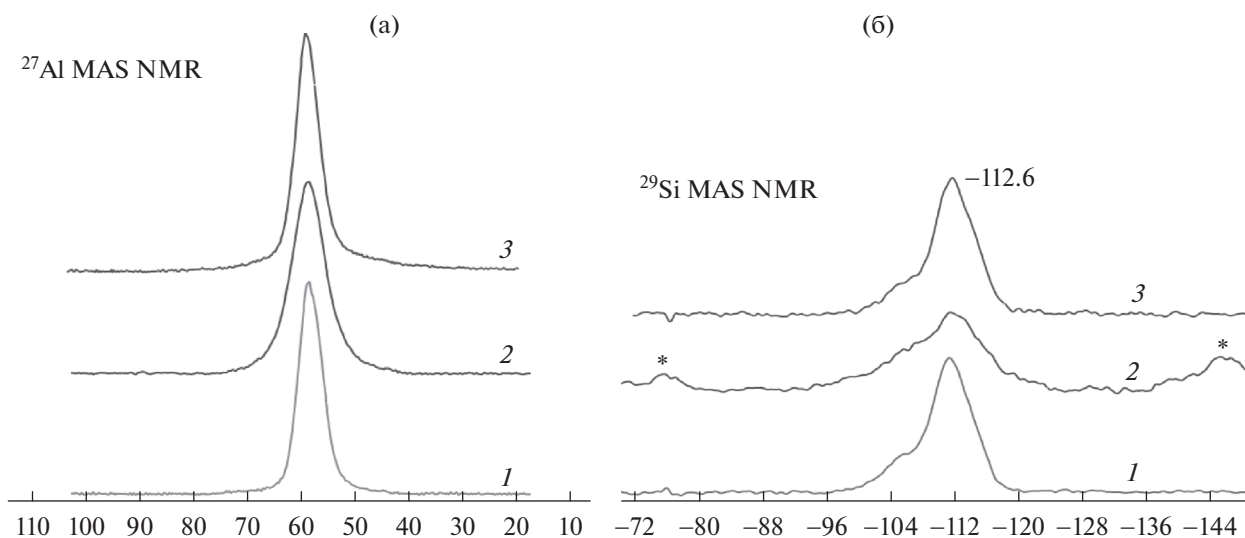


Рис. 3. ЯМР-спектры, снятые на ядрах ^{27}Al (а) и ^{29}Si (б), исходного MFI (1), после обработки в планетарной мельнице в течение 20 мин (2) и после УЗО в водной среде (3).

Таблица 2. Результаты адсорбционного анализа исходного цеолита MFI и его образцов после механической и ультразвуковой обработки

Метод обработки MFI	Удельная площадь поверхности, м ² /г			Удельный объем пор, см ³ /г	
	общая S _{ВЕТ}	микропоры <i>t</i> -Plot	мезопоры <i>t</i> -Plot	общий ВЖН	микропоры <i>t</i> -Plot
–	333	245	88	0.20	0.12
I	287	205	82	0.19	0.11
II (а)	273	193	80	0.19	0.10
II (б)	230	153	77	0.21	0.08
III	268	196	72	0.18	0.10
IV	325	232	93	0.19	0.11

чительно меньше: без перемешивания полная седиментация цеолита происходит уже через 2 суток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования была разработана стратегия получения наночастиц цеолита MFI на основе промышленного образца. Физико-химическими методами доказано, что при ультразвуковой обработке в водной среде крупные агрегаты цеолита могут быть преобразованы в наночастицы размером менее 50 нм без разрушения пористой системы и структуры цеолитного каркаса. На основе наночастиц получены наноразмерные суспензии цеолита в высококипящих жидкостях, устойчивость которых зависит от типа дисперсионной среды. Наноразмерные суспензии цеолита в Dowtherm RP более устойчивы, чем в Syltherm 800, что вероятно обусловлено флокулирующей способностью полимерной молекулы Syltherm.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Проект № 15-13-00104).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышев А.К., Даут В.А., Сурба А.К., Сиротин А.В., Куницкий В.Я., Махлай В.Н., Татарышкин М.В., Чернышев К.А. (под ред. Даута В.А.). Метанол: свойства, производство, применение. Т. II. Междунар. научно-информ. компания "Инфохим". М. 2011.
2. Galadima A., Muraza O. // J. Natural Gas Science and Engineering. 2015. V. 25. P. 303.
3. Hack M., Koss U., Konig P., Rothaemel M., Holtmann H.-D. // US Patent 7015369. March. 2006.
4. Olsbye U., Svelle S., Bjørner M., Beato P., Janssens T.V., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2012. V. 51. № 24. P. 5810.
5. Kumar P., Thybaut J.W., Marin G.B., Svelle S., Olsbye U. // Ind. and Eng. Chem. Research. 2013. V. 52. № 4. P. 1491.
6. Takahashi A., Xia W., Wu Q., Furukawa T., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T. // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 467. № 2. P. 380.
7. Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Khadzhiiev S.N., Khazradji A.Kh.Al., Flid V.R. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 7. P. 537].
8. Chen P., Gupta P., Dudukovic M.P., Toseland B.A. // Chem. Eng. Science. 2006. V. 61. № 19. P. 6553.
9. Baek S.Ch., Kang S.H., Bae J.W., Lee Y.J., Lee K.Y. // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 6. P. 2438.
10. Lee Y.J., Jung M.H., Lee J.B., Jeong K.E., Roh H.S., Sun Y.W., Bae J.W. // Catal. Today. 2014. V. 228. № 6. P. 175.
11. Kang S.H., Bae J.W., Jun K.W., Potdar H.S. // Catal. Commun. 2008. V. 9. № 10. P. 2035.
12. Ham H.W., Jeong M.H., Koo H.M., Chung Ch.H., Bae J.W. // Reac. Kinetics, Mechanisms and Catal. 2015. V. 116. № 1. P. 173.
13. Naik S.P., Ryu T.R., Bui V., Miller J.D., Drinnan N.B., Zmierczak W. // Chem. Eng. J. 2011. V. 167. P. 362.
14. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Коростелева И.Г., Яшина О.В., Хиврич Е.Н. // RU Patent 2547838. March, 17.03.2015.
15. Baghbanian S.M., Rezaei N., Tashakkorian H. // Green Chem. 2013. V. 15. № 12. P. 3446.
16. Xu Y., Song Y., Suzuki Y., Zhang Z.-G. // Catal. Science & Technol. 2013. V. 3. № 10. P. 2769.
17. Vuong G.-T., Hoang V.-T., Do T.-O., Nguyen D.-T. // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 382. № 2. P. 231.
18. Guang Wu, Wei Wu, Xin Wang, Wang Zan, Wenjing Wang, Cheng Li. // Micropor. & Mesopor. Materials. 2013. V. 180. P. 187.
19. Краусхар-Кзарнетски Б., Вейнвелт Й. // RU Patent 2169044. June, 20.06.2001.
20. Van Grieken R., Sotelo J.L., Menendez J.M., Melero J.A. // Micropor. & Macropor. Materials. 2000. V. 39. № 1–2. P. 135.
21. Wang Xiang-Dong, Wang Ya-Jun, Yang Wi-Li, Dong An-Gang, Ren Nan, Xie Zai-Ku, Tang Yi // Acta Chim. Sinica. 2003. V. 63. № 3. P. 354.
22. Уиллис Р.Р., Кюль Д.Е., Бенин А.И. // RU patent 2377180. Dec., 2009 (27.12.2009).
23. Vuong G.T., Do T.O. // Micropor. & Macropor. Materials. 2009. V. 120. № 3. P. 310.
24. Hu Y., Liu C., Zhang Y., Ren N., Tang Y. // Micropor. & Macropor. Materials. 2009. V. 119. № 1–3. P. 306.
25. Li C., Wang Y., Shi B., Ren J., Liu X., Wang Y., Guo Y., Lu G. // Micropor. & Macropor. Materials. 2009. V. 117. № 1–2. P. 104.
26. Herceg Z., Lelas V., Brnčić M., Tripalo B., Ježek D. // Powder Technol. 2004. V. 139. № 2. P. 111.
27. Kazantseva L.K., Yusupov T.S., Lygina T.Z., Shumskaya L.G., Tsyplakov D.S. // Glass & Ceramics. 2014. V. 70. № 1. P. 9.
28. Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 12.