

УДК 544.478.01:544.478.02:544.478.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ MEL НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТИЛЕНОВ

© 2018 г. В. А. Воробкало¹, А. Г. Попов¹, Л. И. Родионова¹, Е. Е. Князева¹*, И. И. Иванова¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: eknyazeva62@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

Исследовано влияние условий синтеза цеолита MEL на совокупность их физико-химических, а также каталитических свойств в реакции олигомеризации бутиленов. В качестве варьируемых параметров синтеза цеолитов MEL использовали количество стадий синтеза и концентрацию темплата гидроксида тетрабутиламмония в реакционной смеси. Установлено, что использование двухстадийной кристаллизации, включающей низкотемпературную стадию при 90°C и высокотемпературную стадию при 170°C, способствует уменьшению размера кристаллов цеолита MEL и обеспечивает более полное вовлечение сырьевых источников в процесс кристаллизации. Определен интервал концентраций темплата в реакционной смеси, позволяющий получать фазово чистый цеолит MEL, не содержащий примесей цеолита MFI. Показано, что в ходе двухстадийной кристаллизации реакционной смеси с мольным отношением темплат/SiO₂ = 0.2 формируется цеолит MEL с кристаллами размером 200–300 нм, поверхность которых обеднена алюминием. Установлено, что нанокристаллический цеолит MEL имеет высокую устойчивость к дезактивации в реакции олигомеризации бутиленов благодаря снижению количества кислотных центров на внешней поверхности нанокристаллов. Не выявлено существенных различий в распределении продуктов реакции олигомеризации бутиленов для цеолитов структурных типов MEL и MFI, обладающих идентичными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: цеолиты MEL, олигомеризация бутиленов.

DOI: 10.1134/S0028242118060138

Высококремнистый синтетический цеолит ZSM-11 (структурный тип MEL) был получен и запатентован фирмой Socony Mobil в 1970 г. [1]. Он, как и цеолит ZSM-5 (структурный тип MFI), относится к семейству пентасилов, у которых основу кристаллической решетки составляют вторичные структурные единицы 5-1, состоящие из кольца из пяти кремнийкислородных тетраэдров, соединенного через одну из вершин с единичным кремнийкислородным тетраэдром. При синтезе цеолита MFI происходит последовательное соединение сдвоенных фрагментов 5-1 в линейные цепочки и объединение таких цепочек в кристаллическую решетку через четырех-, пяти- и шестичленные кремнийкислородные кольца. Кристаллический каркас цеолита MEL образуется путем объединения цепочек только через четырех- и шестичленные кольца [2]. В результате пористая структура цеолита MFI образована пересекающимися прямыми и синусоидальными каналами, а пористая структура цеолита MEL – пересекающимися прямыми каналами. При этом в обоих цеолитах сечение каналов имеет эллиптическую

форму с размером поперечников около 5.5 Å. Согласно литературным данным, различия в пространственной организации системы каналов обуславливают разницу в объеме такого фрагмента структуры, как места пересечения каналов: у цеолитов MFI и MEL эти объемы относятся как 5 : 3. Эти различия обуславливают разницу в формселективных свойствах цеолитов MFI и MEL в каталитических превращениях и являются одной из причин образования менее разветвленных углеводородов на цеолите MEL.

В отличие от цеолита MFI, цеолит MEL характеризуется гораздо меньшим числом вариаций синтеза. Его получают в присутствии органических темплатов (1,8 диаминооктана, алкилендиаминов C₈–C₁₀, солей или гидроксидов тетрабутиламмония, тетрабутилфосфония, диметилпиперидиния), размеры молекул которых значительно больше, чем размеры молекул темплатов, используемых для получения цеолитов MFI и BEA. В результате содержание темплата, локализуемого в местах пересечения каналов, в цеолите MEL после синтеза гораздо меньше, чем в цеолите MFI

(2.6 катионов тетрабутиламмония и 3.3 – 3.8 катионов тетрапропиламмония на элементарную ячейку соответственно), а сам цеолит кристаллизуется в диапазоне более высоких отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3]. Традиционно соединения тетрабутиламмония являются наиболее распространенными темплатами для синтеза цеолита MEL, но считается, что эти соединения не обеспечивают фазовую чистоту цеолита и в продуктах кристаллизации в качестве примеси присутствует цеолит MFI [4].

До настоящего времени остается открытым вопрос об особенностях кислотных свойств цеолита MEL, в котором концентрация кислотных центров, определенная методами термпературно-программированной десорбции (ТПД) аммиака и адсорбции пиридина всегда меньше, чем в цеолите MFI с аналогичным мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [5].

Специфика структурных и кислотных свойств цеолита MEL с момента открытия и до 2010-х гг. обусловила несомненный приоритет цеолита MFI как объекта научных исследований и практического использования. Однако анализ специальной литературы, посвященной синтезу и исследованию свойств цеолита MEL, показывает, что в последние годы он вновь стал объектом внимания исследователей, что связано с разработкой методов синтеза цеолитов MEL с иерархической микро-мезопористой структурой. К числу таких методов относят кристаллизацию в присутствии кристаллической затравки [6] и поверхностно-активных веществ [7], а также кристаллизацию в несколько стадий [8]. При этом в качестве источника оксида кремния используют соединения с молекулярной (тетраэтилортосиликат [7]) или коллоидной (силиказоль [6, 8]) степенью дисперсности.

Среди перечисленных методов проведение кристаллизации в две стадии – низкотемпературной при 90°C и высокотемпературной при 170°C – можно рассматривать как наиболее простой в реализации способ, позволяющий изменить условия индукционного периода как начального этапа гидротермальной кристаллизации цеолита MEL. Проведение индукционного периода в мягких условиях при 90°C в течение 24 ч уменьшает скорость зародышеобразования по сравнению с традиционным синтезом при 170°C , при котором образование зародышей протекает в ходе нагрева до температуры кристаллизации и в течение первых часов синтеза. Согласно данным Минтовой, опубликованной цикл статей по синтезу наноразмерных цеолитов, в том числе цеолита MEL [9], проведенные кристаллизации высококремнистых цеолитов MFI, MEL, BEA при температуре не более 100°C позволяет получать цеолиты в виде однородных кристаллов размером не более 100 нм.

Очевидно, что полученные таким образом нанокристаллы в ходе второй, высокотемпературной стадии кристаллизации, могут выполнять роль затравки, влияющей на свойства продуктов кристаллизации.

Иерархические материалы представляют собой агрегаты различной морфологии и текстуры, образованные нанокристаллами цеолита MEL с высокой доступностью системы микропор и кислотных центров цеолита, что обеспечивает их высокую активность и стабильность в процессах каталитического пиролиза полиолефинов и тяжелых нефтяных остатков [7, 8] и алкилирования бензола диметилловым эфиром [10]. Однако каталитическое использование цеолита MEL может не только базироваться на его структурном сходстве с цеолитом MFI, но и может быть связано с такими его свойствами, как наличие прямых каналов и умеренная кислотность. С учетом этих аспектов одним из наиболее перспективных процессов является процесс олигомеризации низших олефинов. Еще в 1991 г. на примере олигомеризации пропилена О'Коннор с сотр. показал исключительные свойства цеолита MEL с кристаллами микронного размера и назвал этот цеолит наиболее перспективным катализатором для данной реакции [11].

Экологические требования, которые предъявляют к современным моторным топливам, включают существенное снижение содержания в них ароматических соединений. Вместе с тем, вводимые ограничения на использование наиболее распространенной октаноповышающей добавки – метил-*трет*-бутилового эфира – стимулируют исследования по разработке альтернативных путей получения экологичных высокооктановых компонентов моторных топлив. Одним из таких путей является олигомеризация легких алкенов, в том числе компонентов бутан-бутиленовой фракции. Катализаторы олигомеризации, представленные на отечественном рынке, включают цеолит структуры MFI как основной компонент. Однако они недостаточно стабильны, и их межрегенерационный пробег не превышает 25–30 сут. Поэтому разработка новых высокоактивных и стабильных катализаторов олигомеризации является важной задачей.

Предметом настоящей статьи явилось установление закономерностей влияния условий синтеза цеолитов MEL с иерархической пористой структурой, полученных в рамках одностадийной и двухстадийной кристаллизации, на совокупность их морфологических, текстурных и кислотных характеристик, а также каталитических свойств в реакции олигомеризации бутенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолиты MEL кристаллизовали из реакционных смесей состава $0.06\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TBAOH} \cdot 0.125\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.06, 0.2, 0.4$), приготовленных на основе гидроксида и алюмината натрия, силикагеля, дистиллированной воды и темплата гидроксида тетрабутиламония (ТБАОН). Кристаллизацию проводили в автоклавах без перемешивания. Для регулирования свойств цеолитов MEL использовали кристаллизацию в одну стадию (при температуре 170°C в течение 48 ч) или в две стадии (при температуре 90°C в течение 24 ч и температуре 170°C в течение 48 ч, между стадиями образцы охлаждали до комнатной температуры). Таким образом, были получены шесть образцов, которые далее обозначены как MEL - m/n , где m – мольное отношение ТБАОН/SiO₂ в реакционной смеси (0.06, 0.2 и 0.4), n – количество стадий кристаллизации (1 или 2). По окончании кристаллизации твердую фазу выделяли фильтрацией или центрифугированием, отмывали до нейтрального pH промывных вод, высушивали при 100°C в течение 12 ч и прокаливали при 550°C в течение 12 ч. Для получения H-формы цеолитов проводили трехкратный ионный обмен в 0.1 М растворе нитрата аммония при 80°C в течение 3 ч с последующей отмывкой, высушиванием и прокаливанием при 500° в течение 6 ч.

Фазовый анализ цеолитов MEL проводили с использованием дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение CuK α . Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 5–40 град. 2 θ с шагом 0.05 град., ширина щелей 1 мм, время регистрации в точке 3 с.

Химический состав цеолитов MEL определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL Perform`X с родиевой трубкой 3.5 кВт. Перед анализом навески образцов массой 0.15–0.20 г пресовали в таблетки с борной кислотой.

Характеристики пористой структуры цеолитов MEL определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Съемку изотерм проводили по стандартной методике на порометре ASAP 2010 (Micromeritics, США). Расчет характеристик пористой структуры проводили с использованием программного обеспечения прибора.

Электронно-микроскопические изображения цеолитов MEL получали на электронном микроскопе TM 3030 BRUKER. Перед съемкой на поверхность образцов напылением в вакууме наносили слой золота.

Кислотные свойства образцов изучали методом термпературно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Эксперименты проводили

на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании “УНИСИТ” (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при 500°C в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре 60°C в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100°C . Эксперимент по ТПД NH₃ проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры $8^\circ/\text{мин}$, выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

Концентрацию кислотных центров в образцах цеолитов MEL определяли с использованием ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов. В качестве молекул-зондов использовались пиридин (для определения концентрации брэнстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров) и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (для определения концентрации БКЦ на внешней поверхности цеолитных кристаллов). ИК-спектры были получены на приборе Nicolet Protégé 460, оснащенным DTGS детектором с оптическим разрешением 4 см^{-1} и диапазоном $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы цеолитов в виде дисков ($D = 1.6\text{ см}$, $\rho \sim 10\text{ мг/см}^2$) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева $7.5^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 2 ч и давления 10^{-5} Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при 150°C и давлении 2 Торр пиридина и 0.3 Торр 2,5-ди-*трет*-бутилпиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию молекул-зондов при 150°C в течение 15 мин. Концентрацию БКЦ и ЛКЦ определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см^{-1} соответственно), в расчетах использовали коэффициенты экстинкции из работы [12]. Для определения БКЦ на внешней поверхности использовали полосу 1615 см^{-1} адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина.

Каталитические свойства образцов изучали в реакции олигомеризации бутан-бутиленовой фракции. Сырье имело следующий массовый состав: 0.1% пропана, 4.5% изобутана, 13.8% *n*-бутана, 32.1% *транс*-2-бутена, 8.7% 1-бутена, 5.5% изобутена, 30.4% *цис*-2-бутена и 4,9% пентенов. Олигомеризацию проводили в двух режимах: стандартном режиме (для определения начальной конверсии бутиленов и селективности по основным продуктам реакции) и режиме ускоренной дезактивации (для оценки устойчивости цеолитных катализаторов к дезактивации).

В реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора помещали 0.4 г образца (фракция 0.25–1 мм). В стандартном режиме олигомеризацию проводили при температуре 300°C , давлении 1.5 МПа, массовой скорости подачи $33.2\text{ г}_{\text{сырьё}}/(\text{г}_{\text{кат}}\text{ ч})$ в течение 5 ч. В режиме

Таблица 1. Свойства цеолитов MEL

Образец	Кристаллическая фаза по данным РФА	Размер кристаллов, мкм	Характеристики пористой структуры				Si/Al
			$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$S_{\text{внеш}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	V , см ³ /г	
MEL-0.06/1	MEL	3–5	250	117	0.115	0.210	36
MEL-0.2/1	MEL \approx MFI	1–3	300	75	0.139	0.203	38
MEL-0.4/1	MEL > MFI	1.5–2	200	90	0.09	0.158	30
MEL-0.06/2	MEL	1.5–2	300	70	0.140	0.200	48
MEL-0.2/2	MEL	0.2–0.3	280	100	0.138	0.234	43
MEL-0.4/2	MEL > MFI	0.5–1.5	290	70	0.136	0.188	46
MFI	MFI	0.2–0.3	285	125			40

ускоренной дезактивации процесс проводили в 3 стадии: при температуре 380°C определяли начальную конверсию бутиленов, затем при температуре 550°C в течение 3 ч проводили ускоренную дезактивацию катализатора в токе сырья, после чего возвращались к температуре 380°C и фиксировали падение конверсии. Давление и массовая подача сырья в режиме ускоренной дезактивации составляли 1.5 МПа и 16.6 г_{сырьё}/(г_{кат} ч). Конверсию бутиленов определяли по превращению суммы бутиленов; при расчете селективности учитывали жидкие и газообразные продукты реакции.

Количество коксовых отложений после экспериментов по ускоренной дезактивации исследовали методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа (ТГА/ДТА) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Для анализа использовали 20–30 мг образца. Линейный подъем температуры проводили со скоростью 10°/мин от комнатной температуры до 800°C в токе сухого воздуха (100 мл/мин).

В качестве образца сравнения в экспериментах по определению кислотных свойств и в каталитических экспериментах использовали цеолит MFI промышленного производства (ZEOLYST, США, лот CBV8014).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния способа гидротермальной кристаллизации на свойства цеолитов MEL нами были синтезированы шесть образцов, отличающихся концентрацией темплата в реакционной смеси и числом стадий синтеза (одна или две). Характеристики полученных образцов представлены в табл.1.

Сравнение дифрактограмм цеолитов MEL, полученных одностадийной кристаллизацией

при 170°C (рис. 1а, в, д), показывает следующее. В выбранных условиях синтеза (соотношения компонентов реакционной смеси, температура, длительность) формируются цеолиты MEL с высокой кристаллическостью, на что указывает отсутствие гало в области 20–30 град. 2 θ на дифрактограммах. Образец MEL-0.06/1, синтезированный из реакционной смеси с наименьшим содержанием темплата, представляет собой фазово чистый цеолит MEL (рис.1а). Увеличение концентрации темплата в реакционной смеси до отношений ТБАОН/SiO₂ 0.2 и 0.4 (рис. 1в и д соответственно) приводит к изменению селективности кристаллизации и появлению в образцах MEL-0.2/1 и MEL-0.4/1 примеси цеолита MFI, что соответствует литературным данным [4]. Присутствие цеолита MFI в образце MEL-0.2/1 регистрируется на дифрактограмме образца по изменению симметрии рефлекса с *hkl* (10.0.0) и увеличению интенсивности рефлекса с *hkl* (1.3.3) (рис.1в). В образце MEL-0.4/1 содержание примеси MFI выше, чем в образце MEL-0.2/1, что фиксируется по наличию двух дифракционных максимумов в области 45 град 2 θ с *hkl* (10.0.0) и (0.10.0) (рис.1д). Аналогичный дублет присутствует на дифрактограммах цеолитов MFI [13].

Сопоставление микрофотографий СЭМ образцов MEL-0.06/1, MEL-0.2/1 и MEL-0.4/1 (рис. 2а, в, д) показывает, что при одностадийном синтезе увеличение концентрации темплата в реакционной смеси приводило к изменению морфологии кристаллов. Цеолитные кристаллы в образце MEL-0.06/1 представляли собой сфероидные агрегаты размером 2–5 мкм, образованные игольчатыми кристаллами толщиной 300–400 нм и длиной 1–1.5 мкм (рис. 2а). Необходимо отметить, что морфология кристаллов в образце MEL-0.06/1, полученном с использованием силикагеля, а также

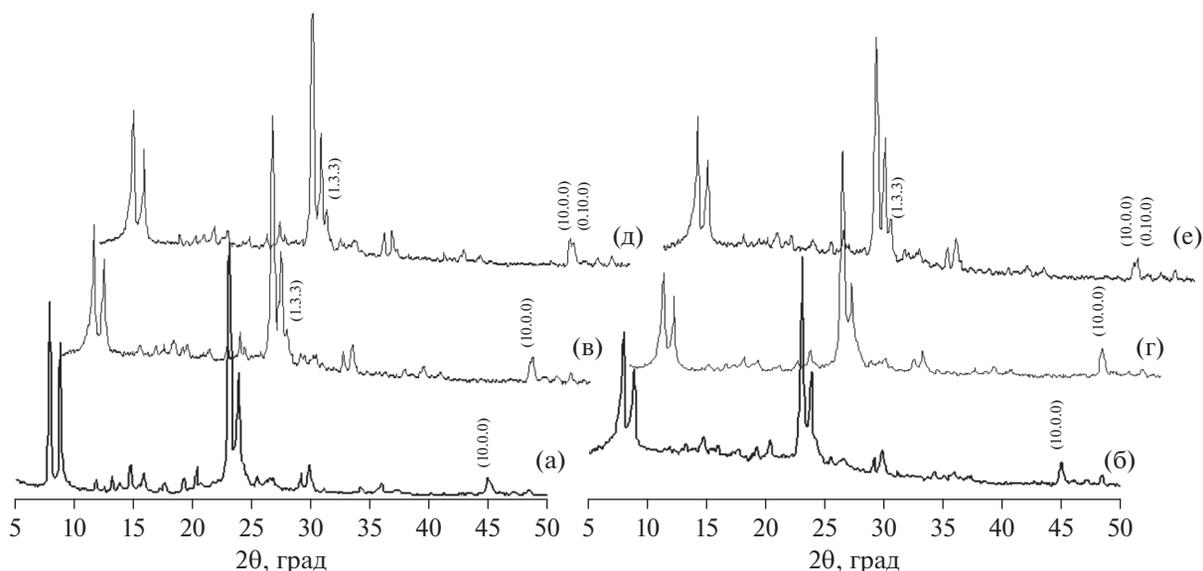


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а – MEL-0.06/1, б – MEL-0.06/2, в – MEL-0.2/1, г – MEL-0.2/2, д – MEL-0.4/1, е – MEL-0.4/2.

способ агрегации первичных игольчатых кристаллов и характеристики пористой структуры образца (табл.1) аналогичны свойствам иерархического цеолита MEL, синтезированного авторами [8] на основе высокодисперсного источника SiO_2 – силиказоля. Полученные результаты указывают на возможность получения цеолита MEL в виде агрегатов нанокристаллов не только на основе соединений оксида кремния с высокой степенью дисперсности, но и на основе конденсированного источника SiO_2 -силикагеля. Увеличение содержания темплата в реакционной смеси до отношения $\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0.2$ (образец MEL-0.2/1) приводило к образованию кристаллов в виде плотных агрегатов сферической или неправильной формы размером 1–3 мкм. В образце MEL-0.4/1 (с наибольшим содержанием примеси MFI) кристаллы представляют собой вытянутые агрегаты игольчатых кристаллов, поперечный размер агрегатов составляет 300–500 нм, длина – 1.5–2 мкм.

Сравнение характеристик пористой структуры образцов, полученных одностадийной кристаллизацией (табл.1), показывает, что все они обладают развитой внешней поверхностью, составляющей 75–117 $\text{м}^2/\text{г}$. Такие величины $S_{\text{внеш}}$ при высоких значениях поверхности микропор $S_{\text{микро}}$ (табл.1) соответствуют литературным данным для иерархических цеолитов MEL ([6–8]). Уменьшение объема микропор в образце MEL-0.4/1 (до 0.09 $\text{см}^3/\text{г}$) по сравнению с другими образцами может быть связано с коррозионным действием гидроксид-ионов. Рост концентрации темплата в реакционной смеси сопровождается увеличением отношения OH^-/SiO_2 , составляющим для об-

разцов MEL-0.06/1, MEL-0.2/1 и MEL-0.4/1 0.18, 0.32 и 0.52 соответственно. В ходе синтеза образца MEL-0.4/1 из реакционной смеси с наибольшей концентрацией гидроксид-ионов создаются условия для частичного растворения цеолита, что приводит к уменьшению объема микропор и снижению отношения Si/Al в этом образце до 30 (табл. 1) вследствие перехода оксида кремния из состава твердой фазы в раствор.

Совокупность морфологических и текстурных свойств образцов, полученных одностадийной кристаллизацией, показывает, что их иерархическая пористая структура формируется в результате контактов и/или “сшивки” первичных нанокристаллов. Наибольшая плотность агрегатов нанокристаллов достигнута в образце образец MEL-0.2/1 с внешней поверхностью 75 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким образом, использование для синтеза цеолитов MEL силикагеля в качестве источника SiO_2 и гидроксида тетрабутиламмония в качестве темплата обеспечивает получение иерархических цеолитов, при этом фазово чистый цеолит MEL формируется при наименьшей концентрации темплата в реакционной смеси ($\text{TBAOH}/\text{SiO}_2 = 0.06$).

Проведение кристаллизации в две стадии не изменило селективность кристаллизации для образцов MEL-0.06/2 (чистая фаза MEL, рис. 1б) и MEL-0.4/2 (фаза MEL с примесью MFI, рис. 1е). Для образца MEL-0.2/2 изменение условий индукционного периода позволило получить чистую фазу MEL. Согласно дифрактограмме образца (рис. 1г), этот образец, в отличие от своего аналога, полученного одностадийной кристаллизацией (рис. 1в), не содержал примеси цеолита MFI.

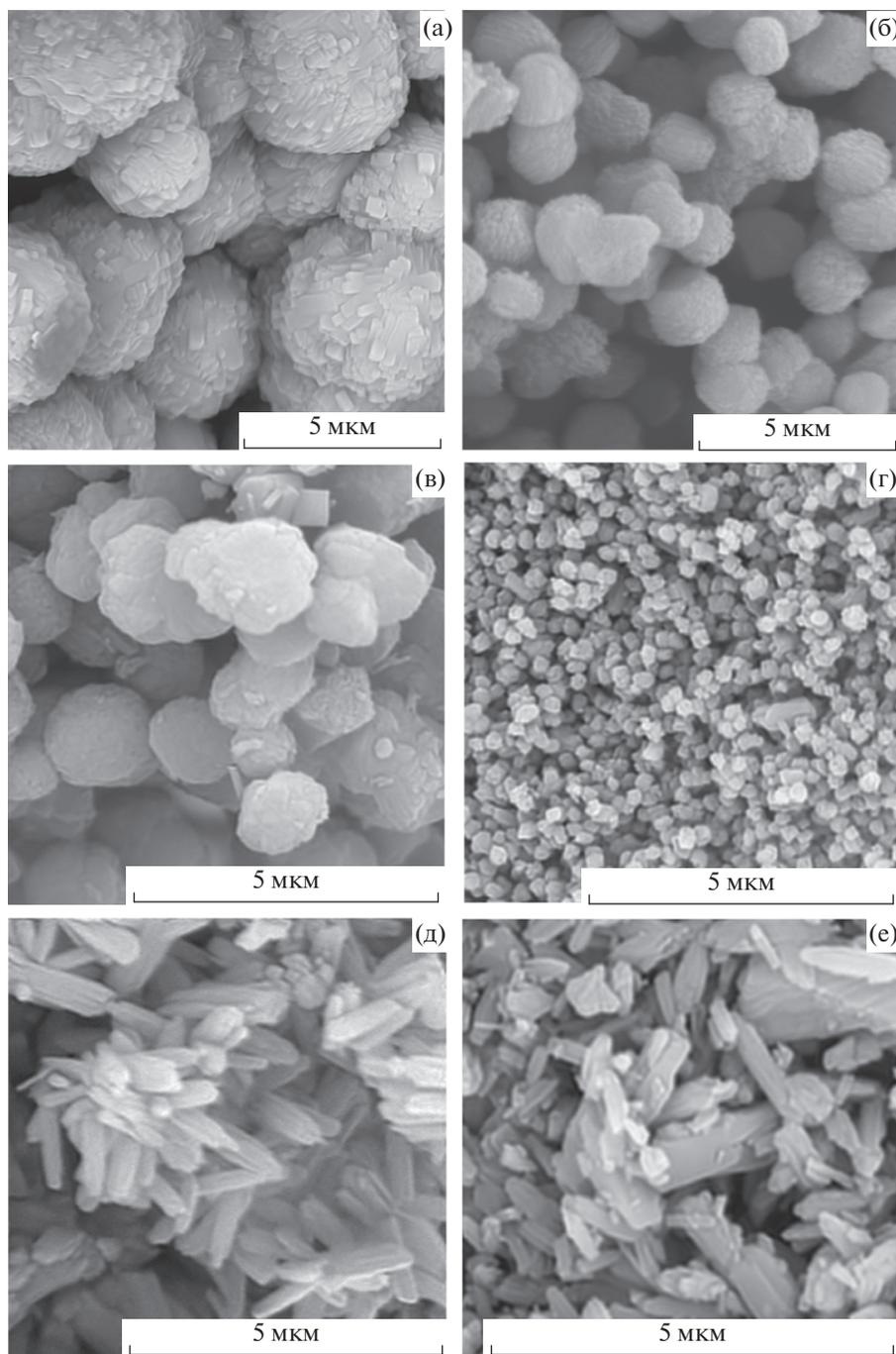


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов: а – MEL-0.06/1, б – MEL-0.06/2, в – MEL-0.2/1, г – MEL-0.2/2, д – MEL-0.4/1, е – MEL-0.4/2.

Сохранение примеси MFI в образце MEL-0.4/2 указывает на то, что регулирование селективности кристаллизации цеолита MEL в двухстадийном синтезе может быть достигнуто в определенном интервале концентраций темплата в реакционной смеси. При высоких концентрациях темплата структурирование происходит аналогично одностадийному синтезу.

Сравнение микрофотографий СЭМ образцов, полученных одностадийной и двухстадийной кристаллизацией (рис. 2а, в, д и 2б, г, е соответственно) ясно демонстрирует, что в ходе двухстадийного синтеза формируются цеолитные кристаллы меньшего размера. Уменьшение размера кристаллов в образцах MEL-0.06/2 и MEL-0.2/2 сопровождается образованием кристаллов с более узким распределе-

Таблица 2. Кислотные и каталитические свойства цеолитов MEL и MFI

Образец	Концентрация, мкмоль/г				Начальная конверсия бутиленов ⁴ , %	Содержание кокса ⁵ , мас. %
	$a_0(\text{NH}_3)^1$	БКЦ ²	ЛКЦ ²	БКЦ на внешней поверхности ³		
MEL-0.06/2	590	206	53	7.2	56.8	17.5
MEL-0.2/2	610	206	38	3.8	84.3	11.8
MFI	600	235	46	7.1	90.4	21.3

¹ – по данным ТПД аммиака, ² – по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, ³ – по данным ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина, ⁴ – стандартный режим олигомеризации, ⁵ – режим ускоренной дезактивации.

нием по размеру (табл.1). В образце MEL-0.06/2, аналогично образцу MEL-0.06/1, цеолитная фаза кристаллизуется в виде сфероидных агрегатов (рис. 2б). При этом образование агрегатов меньшего, по сравнению с образцом MEL-0.06/1, размера (1.5–2 мкм, табл. 1) сопровождается формированием более плотной текстуры, на что указывает уменьшение внешней поверхности образцов от 117 до 70 м²/г (табл.1).

Если в образцах, полученных из реакционной смеси с отношением ТБАОН/SiO₂ = 0.06, применение низкотемпературной стадии позволило уменьшить размер кристаллов в 2–2.5 раза, то для образцов с отношением ТБАОН/SiO₂ = 0.2 размер кристаллов уменьшился на порядок (табл. 1). Как показывают микрофотографии, представленные на рис. 2г, двухстадийная кристаллизация позволила получить образец MEL-0.2/2 в виде изолированных нанокристаллов размером 200–300 нм.

В образце MEL-0.4/2 уменьшение размера кристаллов до 0.5–1.5 мкм происходило, вероятно, за счет поперечной фрагментации вытянутых агрегатов нанокристаллов, т.к. поперечный размер частиц, присутствующих в этом образце, аналогичен образцу MEL-0.4/1 и составляет 300–500 нм, а длина агрегатов уменьшилась от 1.5–2 мкм до 0.5–1.5 мкм. Такое диспергирование кристаллов могло происходить вследствие коррозионного действия гидроксид-ионов.

Анализ данных табл. 1 позволил установить интересный факт: проведение кристаллизации в две стадии нивелирует разницу в величинах объемов микропор и отношении Si/Al в образцах, полученных из реакционных смесей с разной концентрацией темплата и, соответственно, гидроксид-ионов. Для образцов MEL-0.06/2, MEL-0.2/2 и MEL-0.4/2 объем микропор составил 0.136–0.140 см³/г, а отношение Si/Al – 43–48. Наблюда-

емый факт может быть обусловлен ростом степени превращения исходного сырья за счет присутствия в реакционной смеси нанокристаллов, образующихся на первой стадии синтеза.

Кислотные свойства цеолитов MEL и их каталитические свойства в реакции олигомеризации бутиленов были изучены на примере образцов MEL-0.06/2 и MEL-0.2/2, обладающих близким химическим составом и схожими характеристиками пористой структуры (табл.1), но различающимися размером кристаллов. Кроме того, образцы характеризовались близкими величинами концентраций кислотных центров, определенных с использованием метода ТПД NH₃ (табл. 2). Практическое совпадение кривых ТПД NH₃, представленных на рис.3, и идентичность положения максимумов термодеривации на кривых (около 210 и 420°C) указывает на идентичность кислотных свойств образцов MEL-0.06/2, MEL-0.2/2 и образца сравнения – цеолита MFI.

Как следует из данных табл. 2, концентрации БКЦ в образцах MEL-0.06/2 и MEL-0.2/2 одинаковы. При этом концентрация БКЦ на внешней поверхности для образца MEL-0.2/2 в почти в два раза меньше, чем у образцов MEL-0.06/2 и MFI (табл. 2), что, вероятно, связано с более высокой концентрацией Al в приповерхностном слое кристаллов образца MEL-0.06/2 и MFI. Концентрации ЛКЦ в образцах различались, но, как было показано ранее [14], в выбранных условиях проведения каталитических экспериментов ЛКЦ не влияют на процесс олигомеризации.

Приведенные в табл. 2 величины начальной конверсии бутиленов показывают, что при одинаковой концентрации БКЦ, составляющей 206 мкмоль/г, конверсия бутиленов на образце MEL-0.06/2 на 27,5% ниже, чем на образце MEL-0.2/2. Наблюдаемое отличие может быть обусловлено тем, что размер кристаллов у образцов MEL-0.06/2 и MEL-

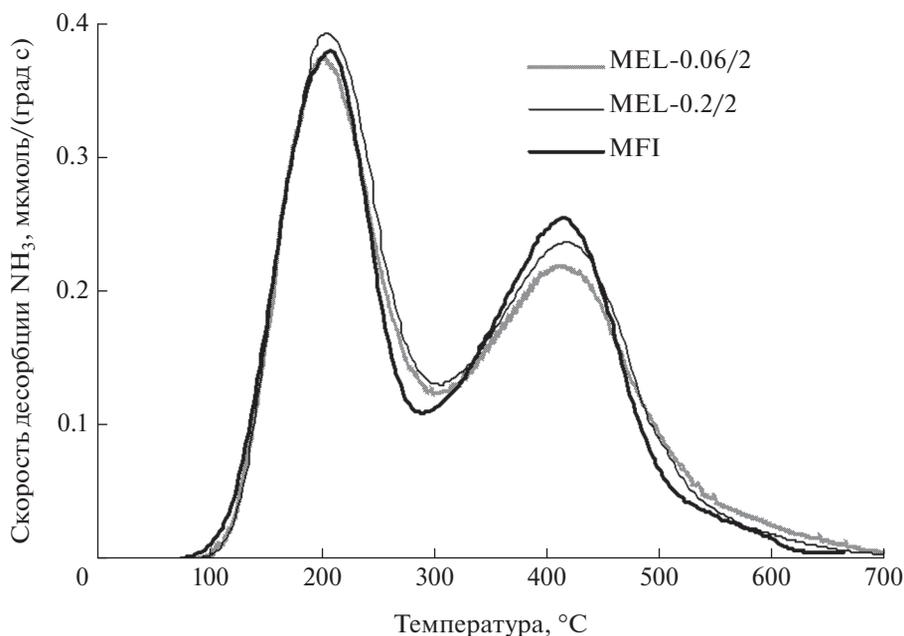


Рис. 3. Кривые ТПД аммиака цеолитов MEL и MFI.

0.2/2 различается в 6–7 раз (1.5–2 и 0.2–0.3 мкм соответственно). Аналогичный эффект, наблюдавшийся и для цеолита MFI, был объяснен авторами [14] диффузионными ограничениями в больших поликристаллах. В то же время, при сопоставимых размерах кристаллов образцов MEL-0.2/2 и MFI различия в их начальной активности в конверсии

бутиленов (84.3 и 90.4% соответственно) коррелируют с концентрацией БКЦ (206 и 235 мкмоль/г соответственно) (табл. 2).

Сопоставление результатов каталитических превращений в режиме ускоренной дезактивации (рис. 4) показывает следующее. Для образца MEL-0.2/2 снижение конверсии составило только 3.8%, тогда как для образцов MEL-0.06/2 и MFI – 18.8 и 16.4% соответственно. Аналогично изменялось содержание кокса на катализаторах (табл.2). Вероятно, более низкая стабильность работы образцов MEL-0.06/2 и MFI связаны с высоким содержанием БКЦ на внешней поверхности кристаллов, которые способствуют формированию поликонденсированных ароматических соединений на поверхности и, таким образом, уменьшают доступ реагентов в микропористую систему каналов.

Для образцов MEL-0.2/2 и MFI, обладающих идентичным химическим составом, одинаковым размером кристаллов, близкими величинами характеристик пористой структуры, но различающихся концентрациями БКЦ на внешней поверхности кристаллов, были проанализированы составы продуктов превращений. Сравнение селективности образования основных продуктов превращений, которое проводили при одинаковой конверсии 84–86%, не выявило существенных различий в распределении продуктов реакции (рис. 5). Вероятно, определяющим фактором в селективности действия цеолитов является одинаковый диаметр каналов MEL и MFI около 0.55 нм, а форма каналов (линейная или зигзагообразная

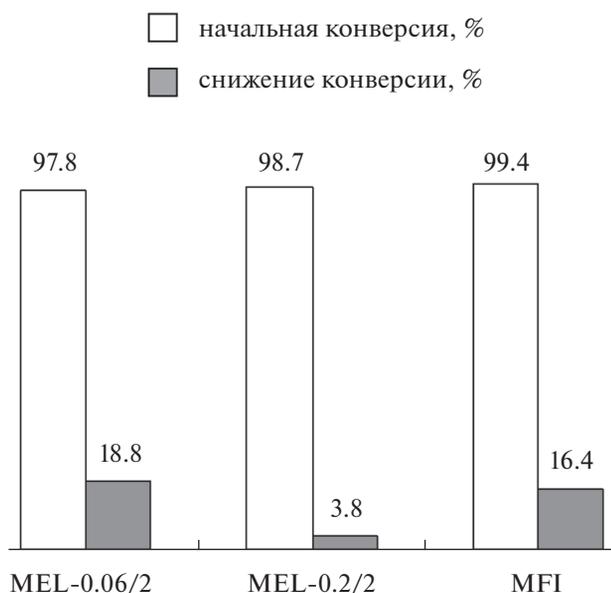


Рис. 4. Устойчивость к дезактивации цеолитных катализаторов (определенная в режиме ускоренной дезактивации).

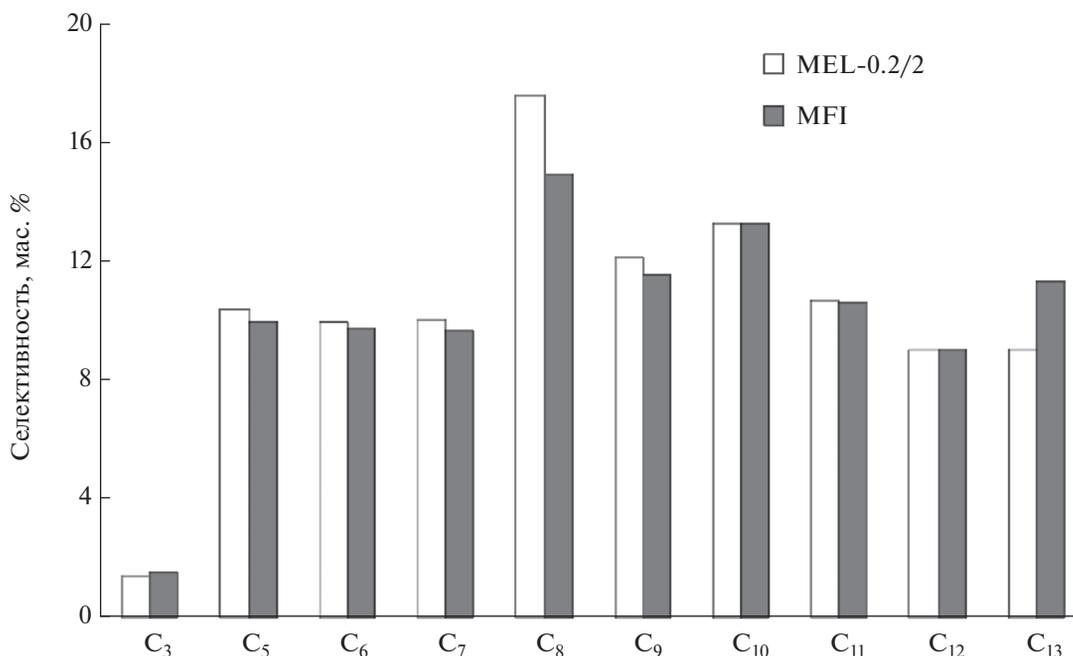


Рис. 5. Селективность по основным продуктам олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на цеолитах MEL-0.2/2 и MFI.

соответственно) и особенности состава поверхности цеолитных кристаллов практически не влияют на состав продуктов реакции олигомеризации бутенов.

Проанализированные в статье данные о синтезе и свойствах цеолитов MEL позволяют сформулировать следующие выводы.

Формирование фазово чистого цеолита MEL, не содержащего примесей цеолита MFI, в ходе гидротермальной кристаллизации может быть достигнуто при отношении ТБАОН/SiO₂ в реакционной смеси не более 0.2 и проведении двухстадийного синтеза, включающего низкотемпературную стадию при 90°C для формирования зародышей цеолита MEL и высокотемпературную стадию при 170°C, в ходе которой происходит рост кристаллов. Проведение кристаллизации цеолита MEL в две стадии приводит к увеличению отношения Si/Al в цеолите (за счет более полного вовлечения сырьевых источников в процесс кристаллизации) и уменьшению размера кристаллов (в результате образования зародышей кристаллов на первой стадии).

В ходе двухстадийной кристаллизации путем изменения концентрации темплата ТБАОН в реакционной смеси могут направленно варьироваться такие характеристики цеолита MEL, как размер цеолитных кристаллов и концентрация кислотных центров на поверхности кристалла, обуславливающих активность и стабильность

цеолитов MEL в процессе олигомеризации бутенов.

Цеолит MEL с кристаллами большего размера обладает пониженной каталитической активностью в результате диффузионных ограничений, возникающих при транспорте молекул сырья в объеме крупного цеолитного кристалла. Устойчивость цеолита MEL к дезактивации и коксообразованию растет при уменьшении концентрации БКЦ на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Для цеолитов структурных типов MEL и MFI, обладающих идентичными физико-химическими свойствами, не выявлено существенных различий в распределении продуктов реакции олигомеризации бутенов.

Полученные результаты показывают, что нанокристаллический цеолит MEL с низкой концентрацией брэнстедовских центров на внешней поверхности, полученный двухстадийной кристаллизацией реакционной смеси с отношением ТБАОН/SiO₂ = 0.2, является перспективным катализатором олигомеризации бутан-бутиленовой фракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI61017X0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент США № 3709979. 1973. Заявлен 23.04.1970. Опубликовано 9.01.1973.

2. Kokotailo G.T., Chu P., Lawton S.L., Meier W.M. // Nature. 1978. V. 275. P. 119.
3. Nagy J.B., Gabelica Z., Derouane E.G. // Zeolites. 1983. V. 3. P. 43.
4. Jacobs P.A., Martens J.A. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1987. V. 33. P. 147.
5. Liu D., Liu Y., Goh E.Y.L., Chu C.J.Y., Gwie C.G., Chang J., Borgna A. // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 523. P. 118.
6. Yu Q., Chen J., Zhang Q., Li C., Cui Q. // Materials Letters. 2014. V. 120. P. 97.
7. Chen H.L., Ding J., Wang Y. M. // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 308.
8. Yu Q., Cui C., Zhang Q., Chen J., Li Y., Sun J., Li C., Cui Q., Yang C., Shan H. // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 761.
9. Mintova S., Petkov N., Karaghiosoff K., Bein T. // Mater. Sci. Eng. C. 2002. V. 19. P. 111.
10. Zhang W., Zhang S., Xin W., Liu H., Shang Y., Zhu X., Liu S., Xu L. // J. Energy Chem. 2017. V. 26. P. 380.
11. Schwarz S., Kojima M., O'Connor C.T. // Appl. Catal. 1991. V. 73. P. 313.
12. Tamura M., Shimizu K. I., Satsuma A. // Appl. Catal. A: General. 2012. V. 433. P. 135.
13. Gonzalez G., Gomes M.E., Vitale G., Castro G.R. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 121. P. 26.
14. Popov A.G., Pavlov V.S., Ivanova I.I. // J. Catal. 2016. V. 335. P. 155.