

УДК 54.473,547.316

## ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦЕОЛИТОВ Y

© 2019 г. А. В. Якимов<sup>1, \*</sup>, Д. С. Засухин<sup>1</sup>, В. А. Воробкало<sup>1</sup>, О. А. Пономарева<sup>1, 2</sup>, Е. Е. Князева<sup>2</sup>, В. И. Зайковский<sup>3, 4</sup>, Б. А. Коложвари<sup>1, 2</sup>, И. И. Иванова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова РАН, г. Новосибирск, 630090 Россия

<sup>4</sup>Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, 630090 Россия

\*E-mail: alex.yakimov.20@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2018 г.

После доработки 26.10.2018 г.

Принята к публикации 14.01.2019 г.

Деалюминирование наноразмерных цеолитов со структурным типом FAU(Y) является важной научной задачей, решение которой способствует улучшению активности катализаторов на основе этого цеолита в широком ряду гетерогенно-каталитических реакций, включая промышленные процессы. Однако чем меньше требуемый размер получаемых кристаллов, тем меньшие отношения Si/Al и степень деалюминирования для этого материала могут быть достигнуты. В работе изучен процесс деалюминирования цеолитов Y с размером кристаллов 50–1100 нм путем деалюминирования гексафторсиликатом аммония и с помощью метода термopаровой обработки. Показано, что деалюминирование гексафторсиликатом аммония является более “мягким” с точки зрения сохранения структуры, а деалюминирование методом термopаровой обработки позволяет достичь большего отношения Si/Al в продуктах, однако этот метод оказывается неприменимым для кристаллов с размерами меньше 500 нм, поскольку ведет к полному разрушению структуры. Деалюминирование наноразмерных кристаллов, тем не менее, может быть осуществлено путем обработки гексафторсиликатом аммония. Достижимая при этом степень деалюминирования составляет 40%. Существенным недостатком этого метода является формирование пленки SiO<sub>2</sub> на поверхности кристаллов, что значительно ограничивает применение обработки гексафторсиликатом аммония для получения катализаторов крекинга.

**Ключевые слова:** наноразмерные цеолиты, цеолит FAU(Y), деалюминирование, размер кристалла.

**DOI:** 10.1134/S2414215819010118

Цеолит со структурным типом FAU(Y) широко известен как активный компонент катализаторов широкого ряда промышленных процессов, таких как крекинг, гидрокрекинг, изомеризация тяжелых алканов [1, 2]. Синтез цеолита Y обычно осуществляют путем гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремниевых гидрогелей, к которым для получения фазово-чистого продукта, добавляют затравку, выполняющую роль центров кристаллизации [3–6]. Отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое может быть достигнуто в конечном продукте такого синтеза, составляет 3–5 [5]. Однако такие материалы не могут быть использованы в качестве компонентов катализаторов, поскольку стабильны только в Na-форме. H-форма цеолитов Y такого состава аморфизуется [6].

Для обеспечения стабильности, а также уменьшения количества сильных брэнстедовских центров в цеолите используют метод деалюминирования, приводящий к росту мольного отношения

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 20–30. Таким образом, процесс деалюминирования является важной стадией приготовления катализаторов на основе цеолита Y, поскольку позволяет одновременно регулировать стабильность и кислотность цеолита. Существует несколько методов деалюминирования цеолитов, которые основаны на двух основных подходах: вымывание из структуры алюминия с последующим залечиванием дефектов и изоморфное замещение Al на Si в присутствии хелатных агентов. В первом подходе используют обработку кислотами [7–9], термopаровую обработку [9, 10] или их сочетание. Во втором подходе используют обработку цеолита растворами гексафторсиликата аммония и других кремнийсодержащих агентов [11, 12].

Важным ограничением, накладываемым на процесс деалюминирования цеолитов Y, является размер цеолитных кристаллов. Цеолит Y с наноразмерными кристаллами представляет наибольший интерес для создания промышленных ката-

лизаторов, т.к. его использование обеспечивает снятие диффузионных ограничений для крупных молекул сырья [13]. Поэтому осуществление деалюминирования нанокристаллических цеолитных материалов является важной научной и прикладной задачей. Однако в связи с тем, что синтез нанокристаллических цеолитов зачастую происходит из реакционных смесей с высокими мольными отношениями  $[\text{OH}^-]/\text{SiO}_2$ , получаемые нанокристаллические цеолиты Y обладают низким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.0–3.5) вследствие выщелачивания части кремния в ходе кристаллизации. Кроме того, использование стандартных методов деалюминирования, основанных на термодаровой и кислотных обработках, зачастую приводит к быстрой аморфизации нанокристаллов. Согласно [14], деалюминирование цеолитов Y с размером кристаллов меньше 300 нм вообще невозможно.

Целью настоящей работы было изучение влияния размера кристаллов цеолита Y на особенности деалюминирования его каркаса, а также поиск метода деалюминирования цеолитов Y с размером кристаллов менее 300 нм. В качестве методов деалюминирования были использованы: комбинированный метод, включающий последовательные термодаровую и кислотные обработки, а также метод изоморфного замещения в присутствии гексафторсилката аммония.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы цеолиты Y компании Union Carbide с размером кристаллов 1100 нм и ЗАО “Нижегородские сорбенты” с размером кристаллов 700 нм. Синтез цеолитов с меньшим размером кристаллов осуществляли по описанному ниже методикам.

Синтез цеолита Y с размером кристаллов 450 нм проводили путем гидротермальной кристаллизации при температуре 70°C в течение 18 ч из реакционной смеси состава  $4.6\text{Na}_2\text{O} : 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 180\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 5 мас. % затравки. В качестве исходных реагентов использовали свежесозаженный кремнегидрогель, алюминат натрия, гидроксид натрия и дистиллированную воду. Для синтеза цеолита Y с размером кристаллов 300 нм использовали методику [15, 16]. Синтез цеолита Y с размером кристаллов 50 нм осуществляли из реакционной смеси состава  $5.5(\text{TMA})_2\text{O} : 2.3\text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 570\text{H}_2\text{O}$  в две стадии: 24 ч при 40°C и 48 ч при 100°C. В качестве исходных реагентов использовали изопропоксид алюминия, водный раствор гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН) с концентрацией 25 мас. % и силиказоль LUDOX HS-30 (30 мас. %).

После кристаллизации цеолитов последующие обработки включали выделение и отмывку нанокристаллов до pH 9 с использованием цен-

трифугирования и высушивание при 80°C в течение 6 ч. Все образцы, включая промышленные, подвергали трехкратному ионному обмену в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при 80°C и длительности одного цикла 3 ч с последующими отмывкой и высушиванием при 80°C в течение 6 ч.

В полученной серии образцов использовали обозначение FAU-N, где N – средний размер кристалла (в нм).

Деалюминирование методом термодаровой обработки (ТПО) проводили в две стадии. На первой стадии осуществляли термодаровую обработку при 550°C в течение 2 ч, а на второй – 650°C в течение 2 ч [17, 18]. Между первой и второй обработками проводили ионный обмен в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при 80°C и длительности одного цикла 3 ч с последующими отмывкой и высушиванием при 80°C. После второй термодаровой обработки образец отмывали в растворе азотной кислоты при 80°C для удаления алюминия, вышедшего из тетраэдрических позиций каркаса.

Изоморфное замещение Al на Si осуществляли в растворе гексафторсилката аммония (ГФСА). Цеолит суспендировали в 3.4 М водном растворе ацетата аммония при 75°C. Затем к смеси по каплям добавляли гексафторсилкат аммония в течение 1 ч, после чего смесь оставляли при 75°C на 20 ч. После обработки цеолит выделяли из суспензии и отмывали с использованием центрифугирования, высушивали при 80°C в течение 6 ч.

Химический состав образцов определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) 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.

Фазовый анализ образцов (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 5–50 град. с шагом 0.05 град. Мольные соотношения Si/Al определяли по формуле [19]:

$$\text{Si}/\text{Al} = \frac{1.7927}{\text{ПКР} - 24.238} - 1,$$

где ПКР – постоянная кристаллической решетки цеолита.

Характеристики пористой структуры образцов определяли с использованием методов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Съемку изотерм низкотемпературной адсорбции азота проводили по стандартной методике на порометре ASAP 2010 (Micromeritics). Для расчетов характеристик пористой структуры использовали программное обеспечение ASAP V2.00, поставляемое вместе с прибором.

Электронно-микроскопические изображения образцов получали на сканирующем электрон-

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов

Название	Способ деалюминирования	Si/Al			Объем пор		РФА		Средний размер кристаллов, нм
		РФЛА	РФА	ЯМР на ядрах $^{29}\text{Si}$	$V_{\text{общ}}$ , $\text{см}^3/\text{г}^a$	$V_{\text{мик}}$ , $\text{см}^3/\text{г}^b$	параметр решетки, Å	фаза	
FAU-1100	–	2.8	3.1	2.7	0.330	0.307	24.68	FAU (Y)	1100
	ТПО	9.6	80.5	–	0.331	0.159	24.26	FAU (Y)	
	ГФСА	4.7	5.0	4.5*	0.274	0.249	24.54	FAU (Y)	
FAU-700	–	2.8	2.6	2.7	0.316	0.273	24.73	FAU (Y)	700
	ТПО	7.6	41.7	–	0.374	0.196	24.28	FAU (Y)	
	ГФСА	4.2	8.3	4.2*	0.265	0.220	24.43	FAU (Y)	
FAU-450	–	2.1	2.6	2.1	0.331	0.324	24.74	FAU (Y)	450
	ТПО	аморфизация							
FAU-300	ГФСА	4.3	5.6	3.7*	0.302	0.282	24.51	FAU (Y)	300
	–	1.8	2.0	1.6	0.335	0.245	24.83	FAU (Y)	
FAU-50	ТПО	аморфизация							50
	ГФСА	3.1	4.5	3.3*	0.238	0.154	24.56	FAU (Y)	
	–	1.7	1.9	1.6	0.191	0.130	24.85	FAU (Y)	
FAU-50	ТПО	аморфизация							50
	ГФСА	3.3	3.8	3.1*	0.174	0.300	24.61	FAU (Y)	

\* Данные ЯМР дают заниженные значения Si/Al для деалюминированных образцов в связи с большим количеством дефектов типа  $\text{Si}(\text{OAl})_3\text{OH}$  и  $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OH})_2$ , образующихся в ходе деалюминирования.

<sup>a</sup> Общий объем пор.

<sup>b</sup> Объем микропор.

ном микроскопе Hitachi TM3030. Перед съемкой на поверхность образцов наносили слой золота методом напыления в вакууме. Микрофотографии высокого разрешения (ПЭМ) получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом (ВМУ ЯМР) были зарегистрированы на спектрометре BRUKER AVANCE-II 400 с магнитным полем 9.4 Тл. Спектры регистрировали на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$ . Для обработки и анализа спектров использовали программное обеспечение Topspin 2.1. Расчет соотношений Si/Al по данным спектров на ядрах  $^{29}\text{Si}$  был проведен по формуле из [20]:

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25n I_{\text{Si}(n\text{Al})}},$$

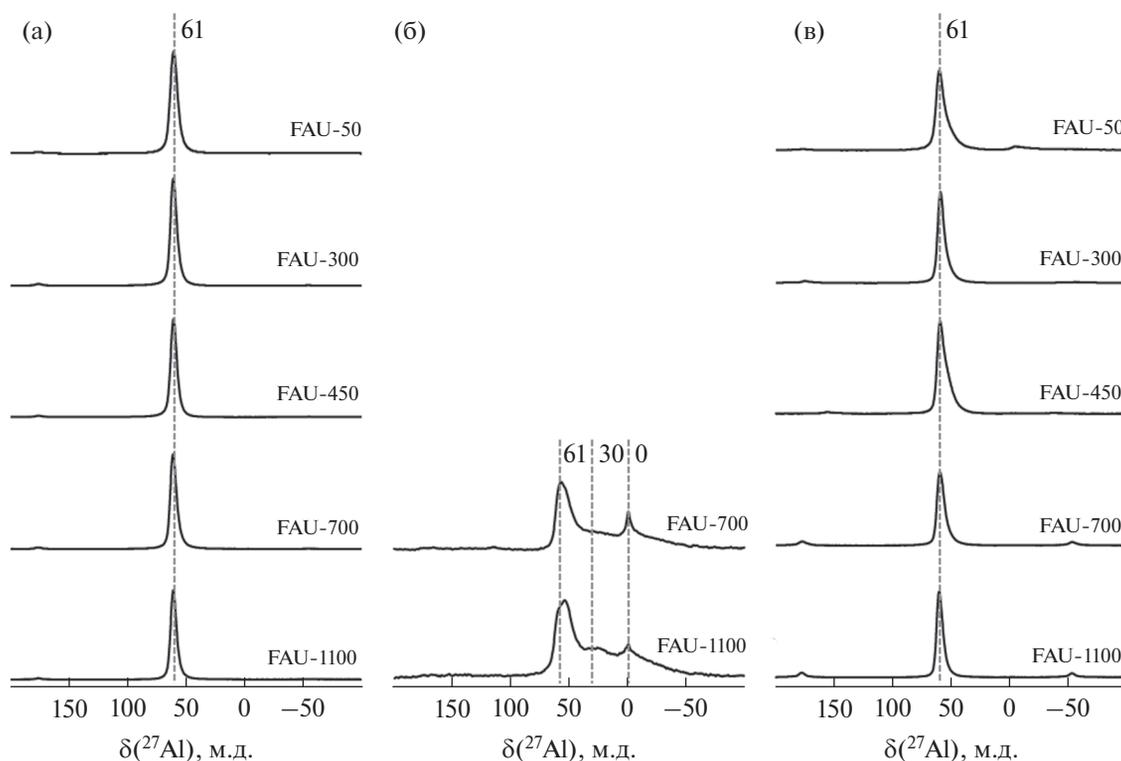
где  $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$  – интенсивность сигнала от кремния, находящегося в окружении  $n$  атомов Al –  $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики полученных в ходе работы образцов цеолита Y представлены в табл. 1. Согласно данным РФА и низкотемпературной адсорбции азота, все свежесинтезированные образцы представляют собой высококристалличе-

ские цеолиты со структурой FAU(Y). Отношение Si/Al закономерно уменьшается с уменьшением размера кристаллов. Величины Si/Al, полученные методами РФЛА и ЯМР твердого тела на ядрах  $^{29}\text{Si}$  (табл. 1), хорошо согласуются между собой. Важно отметить, что независимо от размера кристаллов во всех свежесинтезированных образцах отсутствует внеструктурный 6-координированный алюминий, соответствующий полосе в области 0 м.д. (рис. 1а). Таким образом, весь алюминий находится в структуре цеолита Y, что соответствует узкому отчетливому сигналу на 61 м.д. [21].

Деалюминирование крупнокристаллических образцов методом ТПО приводит к существенному увеличению отношения Si/Al (см. табл. 1), а также уменьшению степени кристалличности, как это показано на рис. 2б на примере образца FAU-700. Образцы с размером кристаллов 450 нм и меньше полностью аморфизуются в ходе ТПО, что соответствует литературным данным [22]. Вероятно, это вызвано тем, что при более низком исходном отношении Si/Al (в образцах FAU-50–FAU-450 это отношение составляет 1.7–2.1) кристаллическая структура недостаточно устойчива к удалению большей части алюминия и, как следствие, аморфизуется. Для образцов FAU-1100 и FAU-700 разрушения не происходит, однако заметно снижается объем микропор (табл. 1), что согласуется с уменьшением степени кристалличности. Интересно отметить, что изотерма адсорбции азота для образца FAU-700, полученного после деалюминирования методом ТПО,



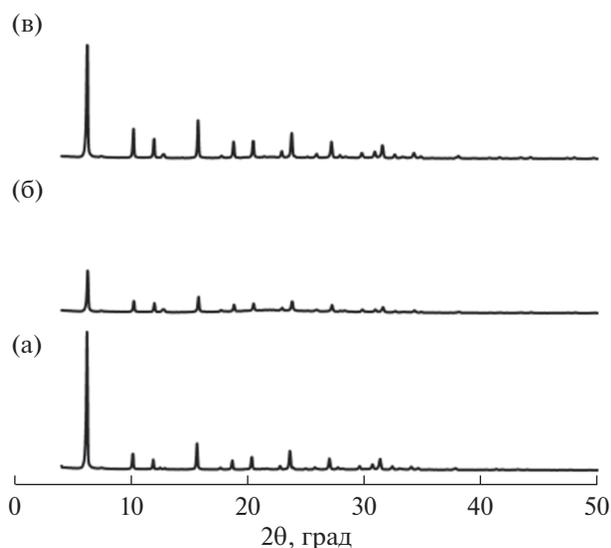
**Рис. 1.** Спектры ЯМР твердого тела на ядрах  $^{27}\text{Al}$  для свежесинтезированных (а) и деалюминированных методами ТПО (б) и ГФСА (в) образцов с различным размером кристаллов.

имеет форму, характерную для мезопористых материалов (рис. 3б). При этом наблюдается образование гистерезиса, что свидетельствует о появлении бутылкообразных пор. Это может быть связано как с тем, что деалюминирование протекает не

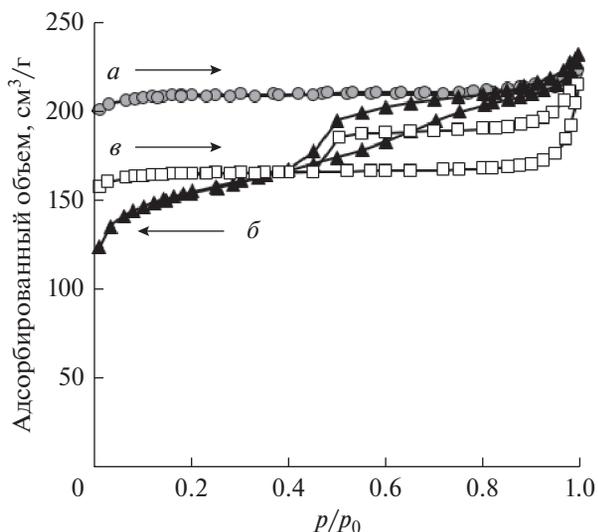
только на поверхности, но и в объеме кристаллов, так и с тем, что фаза оксида алюминия, образующаяся в результате ТПО, частично блокирует микропоры.

Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (рис. 1б) указывают на то, что ТПО приводит к выходу части атомов алюминия из тетраэдрических позиций структуры во внекристаллическое состояние, что сопровождается появлением в спектрах сигналов в области 30 и 0 м.д., соответствующих 5- и 6-координированному алюминию. В связи с этим наблюдаемая по элементному составу степень деалюминирования значительно меньше реальной. Поскольку изменение параметра кристаллической решетки чувствительно только к изменению отношения Si/Al в структуре цеолита, получаемые исходя из данных РФА, дают более точную оценку, чем брутто-состав, полученный в результате химического анализа. Таким образом, полученное в результате деалюминирования отношение Si/Al для образцов FAU-1100 и FAU-700 по данным РФА может быть оценено как 80.5 и 41.7 соответственно.

Согласно данным РФЛА, обработка ГФСА ведет к гораздо более мягкому деалюминированию, чем ТПО; молярное соотношение Si/Al в образцах изменяется от 1.7–2.8 до 3.3–4.7 (табл. 1). При этом степень кристаллическости полученных образцов



**Рис. 2.** Дифрактограммы образца FAU-700 в свежесинтезированном состоянии (а), а также после деалюминирования методами ТПО (б) и ГФСА (в).



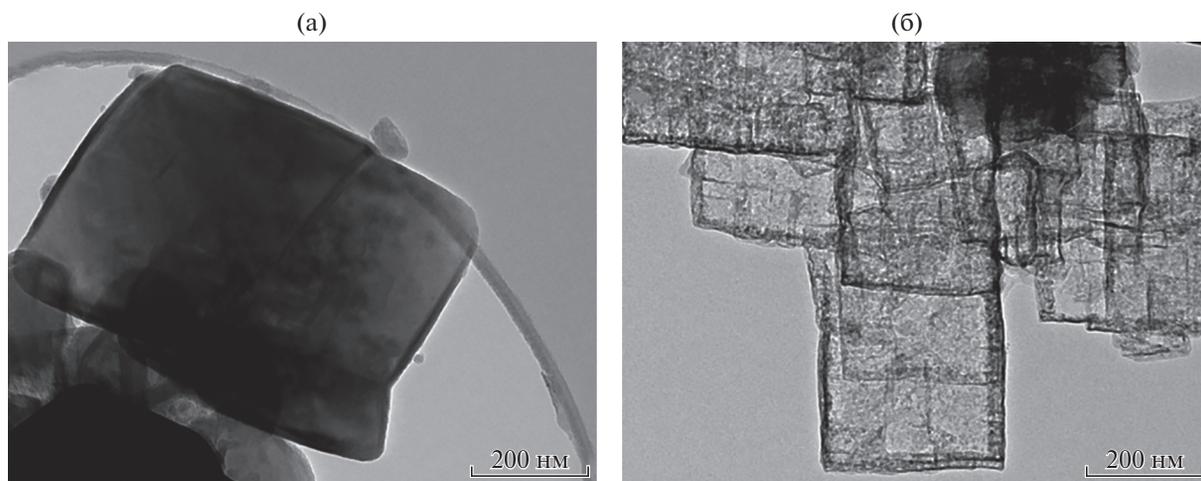
**Рис. 3.** Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образца FAU-700 в свежесинтезированном состоянии (а), а также после деалюминирования методами ТПО (б) и ГФСА (в).

остается практически неизменной (рис. 2в), а практически весь алюминий остается в структуре цеолита, на что указывает сохранение интенсивностей сигналов в ЯМР спектрах  $^{27}\text{Al}$  (рис. 1в). Однако, как и в случае с ТПО, обработка ГФСА приводит к некоторому уменьшению величин поверхности и объема микропор (табл. 1). При этом объем микропор в образцах цеолитов после обработки ГФСА больше, чем после ТПО, как показывают данные для FAU-1100 и FAU-700 (табл. 1). Это объясняется механизмом действия ГФСА – залечивание дефектов кристаллов происходит путем встраивания кремния в структуру вместо алюминия [11].

По данным ПЭМ (рис. 4а) в результате обработки ГФСА на поверхности кристаллов образуется пленка  $\text{SiO}_2$ , которая наиболее отчетливо проявляется на снимках образцов FAU-300 и FAU-450. Для кристаллов меньших размеров эта пленка способствует слипанию кристаллов (рис. 4б), поэтому уменьшение поверхности выражено более заметно. Согласно виду изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рис. 3в), в ходе обработки ГФСА, в отличие от ТПО, не происходит образования мезопор. Смещение изотермы в область меньших сорбированных объемов и появление гистерезиса могут свидетельствовать как о частичной блокировке пор, так и об уменьшении диаметра пор. Это снижает перспективы этого метода для получения высокоэффективных катализаторов.

Данные табл. 1 показывают, что метод обработки ГФСА может быть использован для частичного деалюминирования нанокристаллического цеолита Y с размером кристаллов 50 нм. В ходе модифицирования отношение Si/Al изменяется от 1.7 до 3.3, что соответствует степени деалюминирования 36.7%.

Таким образом, сопоставление результатов деалюминирования цеолитов Y с разным размером кристаллов путем обработки ГФСА и ТПО показало следующее. В выбранных условиях метод ТПО обеспечивает протекание глубокого деалюминирования цеолитов Y с кристаллами размером более 700 нм вплоть до отношений Si/Al в кристаллической решетке 40–80. Использование этого метода ограничено для цеолитов Y с размером кристаллов менее 700 нм, так как приводит к их полной аморфизации. Обработка ГФСА, в свою очередь, позволяет мягко деалюминировать цеолиты Y до отношений Si/Al в каркасе 3.8–5.0 с сохранением высокой кристалличности образцов



**Рис. 4.** Микроснимки ПЭМ для образцов FAU-450 (а) и FAU-300 (б), деалюминированных способом ГФСА.

и тетраэдрического состояния алюминия в кристаллической решетке. Впервые возможность такого модифицирования продемонстрирована для нанокристаллического цеолита Y с размером кристаллов 50 нм. Недостатком обработки ГФСА является формирование пленки SiO<sub>2</sub> на поверхности кристаллов, что существенно ограничивает применение этого метода для получения катализаторов на основе деалюминированных цеолитов Y.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-23-00094.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cejka J., Corma A., Zones S.* Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. Germany: Wiley VCH, 2010. 880 с.
2. *Scherzer J.* // Catalysis Reviews – Science and Engineering. 1989. V. 31. № 3. P. 215.
3. *Breck D.W.* Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. N.Y.: Wiley VCH, 1984. 771 p.
4. *Barrer R.M.* Hydrothermal Chemistry of Zeolites. L.: Academic Press, 1982. 348 p.
5. *Vaughan D.E.W., Edwards G.C., Barrett M.G.* // Пат. 4178352 США. 1979.
6. *McDaniel C.V. Duecker H.C.* // Пат. 3574538 США. 1971.
7. *Scherzer J.* // J. Catalysis. 1978. V. 54. № 2. P. 285.
8. *Najar H., Zina M., Ghorbel A.* // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2010. V. 100. № 2. P. 385.
9. *Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. V. 39. № 2. P. 307.
10. *Wang Q.L. Giannetto G., Torrealba M., Perot G., Kappenstein C., Guisnet M.* // J. Catalysis. 1991. V. 130. № 2. P. 459.
11. *Skeels G.W., Breck D.W.* Proceedings of the 6th International Zeolite Conference, 1984. P. 87.
12. *Chauvin B., Boulet M., Massiani P., Fajula F., Figueras F., Des Courieres T.* // J. Catalysis. 1990. V. 126. № 2. P. 532.
13. *Larsen S.C.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 50. P. 18464.
14. *Holmberg B.A., Wang H., Yan Y.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2004. V. 74. № 1–3. P. 189.
15. *Huang Y., Wang K., Dong D., Li D., Hill M.R., Hill A.J., Wang H.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 127. № 3. P. 167.
16. *Князева Е.Е., Якимов А.В., Шуткина О.В., Коннов С.В., Панов А.В., Клейменов А.В., Кондрашев Д.О., Головачев В.А., Иванова И.И.* // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 2. С. 166. [Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 12. P. 1168.]
17. *Chauvin B., Boulet M., Massiani P., Fatula F., Figueras F., Courieres T.D.* // J. Catal. 1990. V. 126. № 2. P. 532.
18. *Breck D.W., Skeels G.W.* // Пат. 4053023 США 1985
19. *Sohn J.R., DeCanio S.J., Lunsford J.H., O'Donnell D.J.* // Zeolites. 1986. V. 6. № 3. P. 225.
20. *Van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C.* Introduction to Zeolite Science and Practice. The Netherlands: Elsevier, 2001. 1061 p.
21. *Rocha J., Klinowski J.* // J. Chem. Soc., Chem. Com. 1991. № 16. P. 1121.
22. *Rakoczy R.A., Traa Y.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 60. № 1–3. P. 69.