

## ПОЛУЧЕНИЕ ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ И ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

### ДЕКАТИОНДЫ ЖӘНЕ ДЕАЛЮМИНДИ ЦЕОЛИТТЕРДІ АЛУ

### RECEIPT OF DECATIONATION AND DEALUMINATION ZEOLITE

Г.Н. ШАРИФКАНОВА, М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА, Р.К. ИБРАШЕВА  
Г.Н. ШАРИФКАНОВА, М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА, Р.К. ИБРАШЕВА  
G.N. SHARIFKANOVA, M.Sh. SULEIMENOVA, R.K. IBRASHEVA

(Алматинский технологический университет)

(Алматы технологиялық университеті)

(Almaty Technological University)

E-mail: s.mariyash@mail.ru

*Исследование цеолитов как катализаторов в процессах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности может иметь крупный экономический эффект. Зависимость каталитической активности от состава  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолитов приводит к повышению их каталитической активности в различных реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму. Декатионирование цеолита сопровождается одновременным увеличением удельной поверхности и порометрического объема. В качестве компонента катализатора выбраны природные цеолиты месторождений Алтынемел, Кербулак и Шанканай, деалюминированные 6н HCl, показавшие наибольшие степени соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - 59,7, 64,2 и 51,3 соответственно.*

*Цеолиттерді зерттеу мұнайды қайта өңдеу және мұнайхимиялық өнеркәсіп процесстеріне катализатор ретінде ауқымды экономикалық нәтиже береді.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  құрамды цеолиттердің каталитикалық белсенділік тәуелділігі олардың карбонды ионды механизм бойынша жүретін әртүрлі реакциядағы каталитикалық белсенділігінің жоғарылауына алып келеді. Цеолитті декатиондау бірауқытта меншікті беттік және порометрлік көлемнің үлкеюімен жүреді. Катализатордың компоненті ретінде Алтынемел, Кербулак және Шанканай кенорындарына табиғи цеолиттер таңдап алынды, деалюминдеу 6н HCl,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - 59,7, 64,2 и 51,3 қатынасына сәйкес деңгейді көрсетеді.*

*Research of zeolite as catalysts in the processes of oil-processing and petrochemical industry gives a large economic effect. Dependence over of catalytic activity on composition of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  zeolite brings to the increase of them to catalytical activity in different reactions aleak on a karbonii-iony mechanism. Decational of zeolite is accompanied by the simultaneous increase of specific surface and porometrical volume. As a component of catalyst the natural are chosen zeolite deposits of Altynemel, Kerbulak and Shankanaidealyumiroval 6n HCl, showing most to the degree of correlation of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - 59,7, 64,2 and 51,3 accordingly.*

**Ключевые слова:** катализатор, раствор, цеолит, кислота, деалюминирование, декатионирование.

**Негізгі сөздер:** катализатор, ерітінді, цеолит, қышқыл, деалюминдеу, декатиондау.

**Key words:** catalyst, solution, zeolite, acid, dealumination, decationation.

## **Введение**

В последние годы в качестве катализаторов реакции алкилирования ароматических углеводородов успешно применяются цеолиты. Перспективность использования цеолитных катализаторов обусловлена природной возможностью целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства. Для химических целей используют, главным образом, синтетические цеолиты, в которых натрий (Na) заменен на другой металл [1, 2, 3].

В 1971г. фирмой Мобил был разработан цеолитный катализатор ZSM-5 с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ . Если в природном цеолите атомное отношение  $R = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2-10$ , то в цеолите ZSM-5 атомное отношение  $R = 740$ . Высококремнеземистый цеолит получают либо путем удаления алюминия из цеолита, либо непосредственным синтезом. При повышении значения R цеолита повышаются его термическая и кислотная устойчивость, теряется присущая цеолиту гидрофильность [4].

Исследование цеолитов как катализаторов в процессах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности может иметь крупный экономический эффект. Вместе с тем для повышения эффективности цеолитных катализаторов необходимо решить ряд важных проблем, связанных с наиболее полным использованием уникальных свойств цеолитов.

Цеолитсодержащий катализатор, где в качестве матрицы используется аморфный алюмосиликат (АС), впервые был получен Планком еще в 1962 году [5]. С тех пор этот тип катализаторов все больше находит успешное применение в химической промышленности, в частности в реакции крекинга нефтяных фракций.

Декатионирование с последующим деалюминированием цеолита сопровождается одновременным увеличением удельной поверхности и порометрического объема. Наблюдаемые изменения текстуры обусловлены освобождением части пор цеолита от примесей, предложена модель формирования вторичной пористой системы ZSM-5 [7].

Высокой активностью и стабильностью отличаются цеолитные катализаторы, модифицированные благородными металлами, например, высокие выходы алкилпродуктов удается достичь на 0,5% Pd- и Pt-цеолитных катализаторах при атмосферном давлении [8,9].

Активность, селективность и стабильность металлцеолитных катализаторов в значительной степени определяются химическим составом, структурой цеолитного компонента, который в ряде случаев обуславливает их уникальные свойства.

Вид предварительной обработки металлцеолитных катализаторов существенно влияет на их свойства и в значительной степени определяет условия эксплуатации, обеспечивающие максимальную эффективность катализатора.

Установлено, что каталитическая активность цеолитов определяется соотношением  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , и протекает для многих реакций по карбоний-ионному механизму.

В связи с этим, целью данной работы является получение эффективных катализаторов на основе природных цеолитов из казахстанского сырья.

### **Объекты и методы исследований**

Объектами исследования в данной работе являются декатионированные и деалюминированные цеолиты месторождений Алтыннемел, Кербулак и Шанканай.

Для деалюминирования цеолитов применяются пять основных методов (иногда эти методы применяются в комбинации друг с другом):

- извлечение алюминия неорганическими кислотами;
- удаление алюминия под действием водяного пара при температурах больше  $500^\circ\text{C}$ ;
- экстракция алюминия этилендиаминтетрауксусной кислотой  $\text{H}_4\text{ЭДТА}$  и другими комплексообразователями;
- обработка цеолитов летучими соединениями кремния типа  $\text{SiCl}_4$  или другими галогенидами;
- обработка цеолитов водными растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Эффективность применения того или иного метода зависит от прочности связи алюминия в каркасе и от стабильности самого каркаса. Из природных цеолитов, отличающихся высокой термостабильностью, наиболее легко алюминий удаляется под действием растворов неорганических кислот [6].

В связи с этим нами деалюминированные формы синтетических цеолитов типа Y были получены путем обработки  $\text{NaY}$  и  $\text{HNaY}$  при  $80^\circ\text{C}$  1н и 3н раствором  $\text{HCl}$  при различной продолжительности времени.

Контроль за степенью извлечения алюминия из кристаллической решетки цеолита и ее сохранностью осуществляли с помощью рентгеноструктурного и химического элементного анализов [5, 6].

#### **Результаты и их обсуждение**

Как было отмечено выше, путем изменения концентрации кислоты, температуры термообработки и времени реакции цеолита с кислотой, можно регулировать глубину де-

алюминирования и получить образцы природного цеолита практически с любым значением модуля Si/Al.

В данной работе в результате деалюминирования получен ряд образцов, в которых мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в природных цеолитах месторождений Алтын-емел, Кербулак и Шанканай изменялось от 4,9 (исходный цеолит) до 16,5 HNaY формы цеолита (табл. 1).

Таблица 1 - Химический состав деалюминированного цеолита Y по результатам элементного анализа

№	Образец	Химический состав образцов	Степень деалюминирования, %	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1	NaY	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,60$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,88$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8,36$ $\text{H}_2\text{O}$	0	4,60
2	ДА *NaY 1нHCl, 1час	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,98$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,86$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8,98$ $\text{H}_2\text{O}$	7,1	4,98
3	ДANaY 1нHCl, 2часа	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,38$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,90$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9,68$ $\text{H}_2\text{O}$	13,0	5,38
4	HNaY	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,90$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,23$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9,46$ $\text{H}_2\text{O}$	0	4,90
5	ДА HNaY 1нHCl, 1час	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,45$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,24$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9,79$ $\text{H}_2\text{O}$	7,3	5,45
6	ДА HNaY 1нHCl, 2часа	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,41$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,25$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10,09$ $\text{H}_2\text{O}$	16,7	6,41
7	ДANaY 1нHCl, 3часа	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,71$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,26$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10,81$ $\text{H}_2\text{O}$	31,5	8,71
8	ДANaY 3нHCl, 1час	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9,70$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,19$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9,35$ $\text{H}_2\text{O}$	36,0	9,7
9	ДANaY 3нHCl, 2часа	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,50$ $\text{SiO}_2 \cdot 0,12$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14,72$ $\text{H}_2\text{O}$	57,8	16,50
* ДА цеолит деалюминированный				

Природные цеолиты перед деалюминированием отмывались от механических примесей концентрированной серной кислотой, при этом цеолиты подвергались декатионированию, т.е. в составе природных цеолитов снижалось количество катионов следящих металлов:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

Далее деалюминирование цеолитов проводили растворами HCl различной концентрации при 50-100°C с последующим фильтрованием и промыванием образца дистиллированной водой на вакуум-фильтре.

Для увеличения экстракции алюминия из цеолитов деалюминирование осуществляли путем чередования термической и кислотной обработки. Термообработка цеолита проводилась нагреванием образца в муфельной печи при 400-450°C в течение 6-10 часов.

Деалюминирование природных цеолитов было проведено в следующем порядке:

1. Цеолиты подвергались воздействию 1 н, 3 н, 6 н растворов HCl в течение трех дней при перемешивании магнитной мешалкой.

2. Затем образцы промывались дистиллированной водой в соотношении 1г цеолита – 3 л воды.

3. Сушка цеолитов при  $T=100^\circ\text{C}$  в печи.

Термообработка частично деалюминированной формы цеолита приводит к перераспределению катионов, часть из которых мигрирует в большие полости и становится доступной при следующей стадии обмена.

Для достижения высокой степени деалюминирования проводили несколько обработок. Проводили промежуточные термообработки между стадиями катионного обмена (чередование кислотной и термообработки).

В таблице 2 приведен химический состав природных цеолитов до их декатионирования и деалюминирования по результатам элементного анализа.

Таблица 2 - Химический состав исследуемых образцов природных цеолитов.

Содержание оксидов, %	Алтынемел	Кербулак	Шанканай
SiO <sub>2</sub>	58,0	64,0	63,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	10,0	9,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,9	14,0	10,1
CaO	3,7	2,9	3,0
MgO	2,7	2,4	2,6
Na <sub>2</sub> O	2,3	1,9	1,8
K <sub>2</sub> O	2,5	2,5	2,1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6	6,4	6,9

Анализ литературных данных показывает, что кислотная активация природных цеолитов вызывает сильное изменение химического состава цеолитов в сторону увеличения содержания кремневой кислоты и уменьшения суммы катионов [6].

В связи с этим нами исследованы влияние концентрации кислоты, температуры термообработки и времени реакции цеолита с кислотой на глубину его деалюминирования (табл.3).

Таблица 3 - Химический состав природных цеолитов по результатам элементного анализа после деалюминирования.

Цеолит	Конц HCl	Время активации, часы	Содержание оксидов, %							SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
Алтынемел	1 н	10	60,1	7,5	7,0	3,0	2,6	1,9	1,8	8,0
		3 н	2	62,2	6,7	6,4	2,8	2,4	1,5	1,6
	6 н	4	63,8	6,1	5,1	2,5	2,3	1,3	1,5	10,5
		6	66,4	5,6	4,3	2,1	2,3	1,3	1,5	11,6
		10	68,4	4,5	3,5	1,5	2,2	1,1	1,3	15,2
		2	69,6	2,9	2,2	1,1	1,9	1,0	1,1	24,0
		4	70,3	1,8	1,6	0,7	1,4	1,0	0,9	39,1
		6	71,5	1,5	1,2	0,2	0,6	0,9	0,9	47,7
Кербулак	1 н	10	66,3	8,2	9,3	2,2	2,1	1,6	2,1	8,1
		3 н	2	67,8	7,5	6,7	2,0	1,8	1,4	1,9
	6 н	4	69,2	6,8	5,7	1,8	1,7	1,0	1,7	10,2
		6	70,9	6,2	4,1	1,6	1,6	1,0	1,7	11,4
		10	72,8	5,8	3,5	1,2	1,4	0,8	1,4	12,5
		2	74,5	4,1	2,1	0,9	1,3	0,7	1,3	18,2
		4	75,3	3,2	1,6	0,6	1,0	0,7	1,0	23,5
		6	76,2	1,9	1,3	0,4	0,5	0,6	0,7	40,1
Шанканай	1 н	10	65,0	7,3	6,5	2,3	2,3	1,1	1,6	8,9
		3 н	2	66,9	6,4	4,7	2,1	2,1	0,8	1,4
	6 н	4	67,5	6,1	3,6	1,9	1,8	0,7	1,3	11,1
		6	68,9	5,3	3,1	1,6	1,6	0,5	1,1	13,0
		10	72,7	5,0	2,5	1,1	1,3	0,6	0,8	14,5
		2	74,7	4,1	2,1	0,8	1,1	0,4	0,6	18,2
		4	76,1	3,4	1,4	0,5	0,8	0,3	0,5	22,4
		6	76,8	2,1	1,3	0,4	0,8	0,2	0,4	36,6
10	76,9	1,5	1,1	0,4	0,6	0,2	0,3	51,3		

Как видно из данных таблицы 3 с ростом концентрации обрабатываемой соляной кислоты на исследуемые цеолиты происходит

увеличение содержания SiO<sub>2</sub> и уменьшение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом наблюдается также увеличение содержания SiO<sub>2</sub> в природных цеолитах

Алтынемил, Кербулак и Шанканай от 58,0 (исходный) до 71,7, 64,0 (исходный) - 77,0 и от 63,0 (исходный) - 76,9% соответственно.

Кислотная активация природных цеолитов по существу не приводит к изменению кристаллической поверхности цеолитных частиц, этот процесс больше связан с высвобождением эффективной кристаллической поверхности путем удаления посторонних веществ и замещения обменных ионов металла на ион водорода. Затем ион водорода путем модифицирования замещается активными металлами. Последний рассматривается как активный центр, обуславливающий различные поверхностные реакции.

#### **Заключение и выводы**

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что с увеличением концентрации обрабатываемой кислоты (HCl) от 1н до 6н на исследуемые природные цеолиты месторождений Алтынемил, Кербулак и Шанканай:

1) повышается относительное содержание SiO<sub>2</sub> и значительно понижается содержание оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и MgO;

2) повышается во всех пробах величина отношения SiO<sub>2</sub> к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

3) с увеличением времени обработки кислоты от 2 до 10 часов повышается относительное содержание SiO<sub>2</sub> и заметно понижается содержание оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Деалюминирование цеолитов с достаточно большим соотношением Si /Al происходит при этом без существенных изменений свойственным им особенностей структуры.

Таким образом, в качестве эффективных катализаторов предлагаются природные цеолиты месторождений Алтынемил, Кербулак и Шанканай, деалюминированные 6н раствором HCl, имеющие наибольшие степени соотношения SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 59,7, 64,2 и 51,3 соответственно.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мейер П.К. и др. Патент 5962760 США. Алкилирование ароматических соединений с использованием катализаторов типа Фриделя-Крафтса, модифицированных катионами металлов. Опубл.05.10.99.

2. Хванг Т.Дж., Юрчак С. Алкилирование изопарафинов олефинами на ионообменных смолах с нанесенным трифторидом бора. В кн.: Алкилирование исследование промышленно оформленного процесса.- М.: Мир, 1989. - 81 с.

3. LeiZhi-gang., ChenBiao-hua. Разработки в технике алкилирования бензола олефинами // Chem. React.Eng. and Technol.-2002.- Vol.18, No.1.-P.1-5.

4. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Последние достижения в использовании цеолитов в катализе // Кинетика и катализ.-1985.- Т. 27.- № 4.- С.192-199.

5. Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. - М.:Моск. ун-т, 1976.-100 с.

6. Мишин И.В., Клячко-Гурвич А.Л., Рубинштейн А.М. О некоторых факторах регулирования глубины деалюминирования // Изв. АН СССР. - Сер.химич.-1973. - № 5.-С.445.

7. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия алканов с брэнстеновскими кислотными центрами H-форм цеолитов // Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского.РАН, Москва / Кинетика и катализ, 2002. - Т. 43. - №3. - С. 445-452.

8. Stokes L.M., Murphy D.M., Farley R.D., Rowlands C.C., Bailey S. EPR investigation of P dspiecesin palladium exchange ZSM-5 and beta zeolites. // Phys. Chem.-1999.- Vol.1.- P.621-628.

9. Shinjiro Kato, Kiyoharu Nakagawa, Naoki Kenaga, Toshimitsu Suzuki. Alkylation of benzene with ethane over platinum-loaded zeolite catalyst. // Catalysis Letters.-2001.-Vol.73, No. 2-4.- P.175-180.

