

Особенности синтеза и свойств микро-мезопористых материалов, полученных на основе цеолита MFI

Тихонова А.А., Коннов С.В.

студентка, аспирант

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

E-mail: charmingh@mail.ru

Цеолиты со структурой MFI нашли широкое распространение в качестве катализаторов важнейших промышленных процессов нефтехимии – изомеризации ксилолов, алкилирования ароматических углеводородов олефинами и спиртами, ароматизации низкомолекулярных парафинов. Пористая структура цеолита MFI образована порами с диаметром 0.55 нм, что ограничивает возможности использования этого цеолита для превращения крупных молекул. Однако этот цеолит по-прежнему привлекает внимание исследователей и на его основе создаются новые каталитические композиции. Одним из направлений таких поисков является создание материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой. Уникальные свойства цеолита MFI (высокая кислотоустойчивость, термическая и термопаровая стабильность) не позволяют применить для создания мезопор такой известный способ модифицирования, как деалюминирование. Наиболее перспективным для этого цеолита может быть способ частичной рекристаллизации, в котором используется химическое модифицирование щелочными растворами, содержащими мицеллы поверхностно-активных веществ. Под действием щелочи происходит гидролиз связей Si-O-Si и Si-O-Al в каркасе цеолита, в результате чего часть цеолитного материала переходит в жидкую фазу, где взаимодействует с мицеллами ПАВ, образуя новый каркас. При прокаливании материала после синтеза происходит выгорание ПАВ и раскрытие системы мезопор. Таким образом, формируется материал, содержащий цеолитные фрагменты и транспортные мезопоры и способный превращать крупные молекулы.

Цель настоящей работы заключалась в определении особенностей синтеза материалов с микро-мезопористой структурой на основе цеолита MFI и изучении их физико-химических и каталитических свойств. В качестве исходного был использован образец промышленного цеолита MFI с мольным отношением Si/Al=40. Для модифицирования использовались растворы NaOH и бромида гесадецилтриметил-аммония. Физико-химические свойства полученных образцов были охарактеризованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии.

Установлено, что каркас цеолита MFI отличается высокой стабильностью в щелочных растворах. Химическое модифицирование возможно только при повышенных (>100°C) температурах и давлении (автоклав). Изменение условий модифицирования, а именно последовательностей обработок, концентраций щелочных растворов, использование органического основания позволяет регулировать как соотношение микро- и мезопористой фаз в материале, так и диаметр мезопор. При изменении концентрации NaOH в системе синтезирована серия образцов, в которой содержание цеолитной фазы изменяется от 3 до 45%. Показано, что в процессе модифицирования можно получать нерегулярную систему мезопор с порами 4 и 10 нм или регулярную гексагональную систему с порами 2.8 нм.

Каталитические свойства цеолитов MFI с микро-мезопористой структурой изучены в модельной реакции диспропорционирования толуола в проточном реакторе при давлении 35 атм, температуре 430°C и WHSV=3 ч⁻¹.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (гранты 06-03-32914-а и 05-03-32760-а).