

А. В. Самойлов (магистрант)<sup>1</sup>, А. Н. Хазипова (к.т.н., н.с.)<sup>2</sup>, Б. И. Кутепов (д.х.н., проф., зав. лаб.)<sup>1,2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК ЦЕОЛИТА ВЕА НА ЕГО КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа  
450062, Уфа, ул. Космонавтов 1; тел. (347)2428931, e-mail: tng@rusoil.ru

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория приготовления катализаторов  
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; тел. (347)2842750, e-mail: ink@anrb.ru

A. V. Samoilov<sup>1</sup>, B. I. Kutevov<sup>1,2</sup>, A. N. Khazipova<sup>2</sup>

## EFFECT OF POST-SYNTHETIC TREATMENTS OF BEA ZEOLITE ON ITS ACIDIC PROPERTIES AND CHARACTERISTICS OF POROUS STRUCTURE

<sup>1</sup> Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2428931, e-mail: tng@rusoil.ru

<sup>2</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysts, Russian Academy of Sciences

141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; (347) 2842750, e-mail: ink@anrb.ru

Проведено сравнительное исследование процесса деалюминирования 0.3 н. водным раствором лимонной кислоты образцов цеолита ВЕА в Н-форме с модулем 40 до и после термопаровой стабилизации. Показано, что при обработке лимонной кислотой образца цеолита ВЕА после термопаровой обработки степень извлечения алюминия в 2 раза выше по сравнению с обработкой образца НВЕА до ТПО. Полученные результаты объясняются тем, что в процессе термопаровой обработки цеолита произошло частичное деалюминирование его кристаллического каркаса и выход части алюминия в каналы. Поэтому при последующей кислотной обработке эта часть алюминия удаляется из цеолита быстрее, чем из кристаллической решетки. При этом объем микропор уменьшается до 0.21 см<sup>3</sup>/г за счет их частичного разрушения, и появляются мезопоры. Аналогичный процесс наблюдается при термопаровой обработке и объем образующихся мезопор выше, чем при кислотной обработке. Максимальный объем мезопор, равный 0.17 см<sup>3</sup>/г, формируется при комбинированной обработке. При этом кристаллическая решетка цеолита не разрушается.

**Ключевые слова:** кислотное деалюминирование; кислотные центры; кристаллическая и пористая структура; термопаровая и кислотная обработка; цеолит ВЕА.

A comparative study of the process of dealumination of 0.3 n. aqueous solution of citric acid samples of zeolite BEA in the H-form with silica ratio 40 before and after hydrothermal stabilization has been carried out. It was shown that when a sample of zeolite BEA is treated by citric acid after hydrothermal stabilization, the degree of extraction of aluminum is 2 times higher compared to the acid-treated HBEA sample before hydrothermal stabilization. The obtained results are explained by the fact that in the process of hydrothermal treatment of the zeolite, partial dealumination of its crystalline framework and the release of some amount of aluminum into the channels occurred. Therefore, during subsequent acid treatment, this amount of the aluminum is removed from the zeolite faster than from the crystal lattice. At the same time, the volume of micropores decreases to 0.21 cm<sup>3</sup>/g due to their partial destruction, and mesopores appear. A similar process is observed with hydrothermal stabilization and the volume of mesopores formed is higher than with acid treatment. The maximum volume of mesopores, equal to 0.17 cm<sup>3</sup>/g, is formed during the combined treatment. At the same time, the zeolite lattice is not destroyed.

**Key words:** acid centers; acid dealumination; BEA zeolite, crystalline and porous structure; hydrothermal and acid treatment.

Дата поступления 23.03.19

*Работа выполнена в рамках гос. задания №АААА-А19-119022290006-2 (тема «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов»).*

Модифицированные цеолиты ВЕА являются эффективными катализаторами органического синтеза, с помощью которых могут быть осуществлены многочисленные химические превращения с получением различных практически ценных продуктов <sup>1, 2</sup>.

В настоящее время основным способом регулирования концентрации и силы кислотных центров, характеристик пористой структуры, и, как следствие, каталитических свойств цеолитов ВЕА, является их деалюминирование обработкой растворами органических и неорганических кислот (например, лимонной, щавелевой или азотной) <sup>3–5</sup>. В <sup>4</sup> деалюминирование снижает общую кислотность цеолита ВЕА и позволяет повысить концентрацию и силу Бренстедовских кислотных центров. В итоге на основе деалюминированных цеолитов возможно приготовление эффективных катализаторов диспропорционирования и трансалкилирования толуола и C<sub>9+</sub>-ароматических соединений, прямого дегидрирования пропана в пропилен, и т.д. <sup>6</sup>. Кроме того, в результате обработки цеолитов ВЕА растворами кислот увеличивается объём мезопор за счёт частичного разрушения микропор, что позволяет вводить ионным обменом в цеолит катионы металлов для получения высокоактивных катализаторов <sup>7</sup>. Стоит заметить, что статьи, посвященные исследованию деалюминирования цеолитов ВЕА растворами кислот, в российских научных изданиях публикуются крайне редко.

Целью данной работы являлось изучение влияния обработки 0.3 н. водным раствором лимонной кислоты образцов цеолита ВЕА в Н-форме с модулем 40.0 до и после термопаровой стабилизации на характеристики кристаллической и пористой структуры, а также кислотные свойства получаемых деалюминированных образцов.

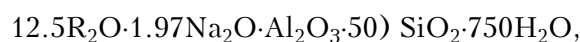
## Материалы и методы исследования

Для синтеза цеолита ВЕА использовали следующие исходные реагенты: силиказоль, водные растворы алюмината натрия и органи-

*The work was performed in the framework of the state. tasks No.АААА-А19-119022290006-2 (the theme «Zeolite materials of various structural types of high crystallinity with a hierarchical porous structure is a new generation of catalysts for the synthesis of practically important petrochemical products»).*

ческого структурообразователя (гидроксид тетраэтиламмония).

В результате смешения исходных реагентов при комнатной температуре получали силикаалюмогидрогель следующего химического состава:



где R – (гидроксид тетраэтиламмония).

Для приготовления однородного по химическому составу силикаалюмогидрогеля смешение кристаллообразующих компонентов осуществляли при непрерывном перемешивании реакционной массы, которое не прекращали и при кристаллизации. Кристаллизацию проводили при 140–150 °С в течение 120 ч.

После окончания кристаллизации образовавшуюся суспензию фильтровали под вакуумом. Отмывку порошкообразного цеолита ВЕА в Na форме проводили до величины рН 10.0–10.5, затем его высушивали при 110–130 °С и подвергали термообработке при 540 °С в течение 4 ч (скорость подъёма 150 °С/ч).

Для приготовления Н-формы (кислотная форма) цеолита ВЕА использовали обмен катионов Na<sup>+</sup> на катионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> с последующей термообработкой полученной аммонийной формы. Цеолит в Na-форме подвергали трем обменным обработкам в растворе нитрата аммония при 80–90 °С (концентрация NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в обменном растворе 70 г/л, продолжительность каждого обмена 1 ч, соотношение цеолит (г) / раствор (мл) = 1/7). Полученную NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форму цеолита ВЕА высушивали при 140–150 °С, затем подвергали термообработке при 540 °С в атмосфере воздуха в течение 3 ч. Таким образом, был получен образец со степенью обмена катионов Na<sup>+</sup> на катионы Н<sup>+</sup>, равной 0.99 (образец НВЕА).

В результате предварительных исследований были выбраны следующие условия пост-синтетических обработок: кислотная обработка – 0.3 н. водный раствор лимонной кислоты, 85–90 °С, 1 ч; термопаровая обработка – 100 % водяной пар при 550 °С 3 ч. Условия синтеза образцов цеолита ВЕА суммированы в табл. 1.

Таблица 1  
Условия синтеза образцов цеолита ВЕА

Условные обозначения	Условия приготовления
образец Н-ВЕА	три обменных обработки цеолита ВЕА, сушка при 140-150 °С, прокалка при 540 °С в атмосфере воздуха в течение 3 ч.
Н-ВЕАmm-1	цеолит ВЕА в Н-форме после обработки 0.3 н. раствором лимонной кислоты при 85-90 °С в течение 1 часа и последующей термообработки в среде осушенного воздуха при 550 °С в течение 3 ч
Н-ВЕАmm-2	цеолит ВЕА в Н-форме после обработки в среде 100%-ного водяного пара при 550 °С в течение 3 ч
Н-ВЕАmm-3	цеолит ВЕА в Н-форме после следующих последовательных обработок: в среде 100 %-го водяного пара при 550 °С 3 ч, 0.3 н. раствором лимонной кислоты 1 час и в среде осушенного воздуха при 550 °С 3 ч

Химический состав полученных алюмосиликатов анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$  излучении в области углов от 3 до 50 по 20 с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков. Рентгенофазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных pdf 2 (Rigaku).

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали при 350 °С 6 ч. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.2$ . Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета-Джойнера-Халенды), общий объем пор определен методом ВЈН при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0.95$ . Объем микропор в присутствии мезопор определяли *t*-методом де Бура и Липпенса.

Состояние алюминия в прокаленных образцах оценивали по спектрам ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Спектры получали на ЯМР-спектрометре Avance-400 «Bruker» с многоядерным датчиком SD4 в условиях простого одноимпульсно-

го эксперимента при вращении образцов под магическим углом (~104 Гц) в роторах из диоксида циркония. Внешний стандарт - водный раствор  $\text{AlCl}_3$  с концентрацией 1 моль/л.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты определения химического состава синтезированных образцов и степень извлечения из них алюминия при кислотных обработках. Видно, что при обработке лимонной кислотой образца НВЕАmm-2 степень извлечения алюминия в 2 раза выше по сравнению с обработкой образца НВЕА. Полученные результаты объясняются тем, что в процессе термопаровой обработки цеолита произошло частичное dealюминирование его кристаллического каркаса и выход части алюминия в каналы. Поэтому при последующей кислотной обработке эта часть алюминия удаляется из цеолита быстрее, чем из кристаллической решетки.

Таблица 2

Химический состав синтезированных образцов

№	Образец	Содержание в образце, % мас.			Степень извлечения алюминия из цеолита, % от исходного
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
1	образец НВЕА	0.04	4.03	95.93	40.5
2	НВЕАmm-1	0.02	3.60	96.38	45.5
3	НВЕАmm-2	0.04	4.03	95.93	46.1
4	НВЕАmm-3	0.02	2.90	97.08	56.9

По данным РФА степень кристалличности образца НВЕА составляет 98.0% отн. При последующих обработках она не изменяется, и для образцов НВЕАmm-1,2 и 3, а также образцов Li-, Na- и КВЕАmm равна 98.0% отн. (рис. 1).

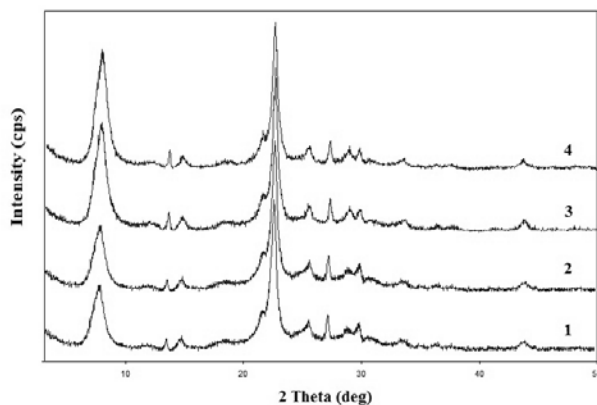


Рис. 1. Рентгенограммы образцов цеолита ВЕА: 1 – НВЕА; 2 – НВЕАmm-1; 3 – НВЕАmm-2; 4 – НВЕАmm-3

Известно <sup>8</sup>, что в алюмосиликатах при внедрении в силикатную решетку атомов алюминия для последних характерно тетраэдрическое окружение по кислороду с сигналом в спектре ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al от 50 до 60 м.д. Атомы алюминия, не входящие в кристаллическую решетку, могут формировать внеструктурные микрофазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для них характерен сигнал в спектре ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al от 0 до 10 м.д.

На рис. 2 приведены спектры ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al исследуемых образцов цеолита ВЕА. Видно, что на спектре образца микропористого цеолита НВЕА присутствует только один сигнал в интервале от 50 до 60 м.д., который указывает на высокую степень кристалличности образца и отсутствие внеструктурного алюминия. В спектрах образцов НВЕАмм-1, НВЕАмм-2 и НВЕАмм-3 кроме основного сигнала в области от 50 до 60 м.д. присутствует небольшой по интенсивности дополнительный сигнал в интервале 0 до 10 м.д. Его появление свидетельствует о наличии небольшого количества внеструктурного алюминия за счет выхода последнего из кристаллической решетки цеолита при постсинтетических обработках.

В табл. 3 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота. Видно, что образец микропористого цеолита НВЕА характеризуется объемом микропор 0.23 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью по БЭТ 625 м<sup>2</sup>/г.

При кислотной обработке (образец НВЕАмм-1) объем микропор уменьшается до

0.21 см<sup>3</sup>/г за счет их частичного разрушения, и появляются мезопоры. Аналогичный процесс наблюдается при термопаровой обработке (образец НВЕАмм-2). Объем образующихся при этом мезопор выше, чем при кислотной обработке. Максимальный объем мезопор, равный 0.17 см<sup>3</sup>/г, формируется при комбинированной обработке (образец НВЕАмм-3). При этом, как уже отмечалось, кристаллическая решетка цеолита не разрушается.

Таблица 3

**Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным адсорбции-десорбции азота**

Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г
НВЕА	625	0.23	0
НВЕАмм-1	595	0.21	0.10
НВЕАмм-2	577	0.20	0.15
НВЕАмм-3	619	0.20	0.17
LiBEAмм	600	0.19	0.17
NaBEAмм	585	0.18	0.16
KBEAмм	562	0.17	0.15

По данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака (табл. 4) максимальная суммарная концентрация и концентрация "сильных" кислотных центров характерна для образца НВЕА, и составляет 690 и 242 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, соответственно. При его кислотной обработке наблюдается некоторое снижение концентрации «слабых» и «сильных» кислотных центров, так как происходит удаление атомов алюминия из решетки цеолита с одно-

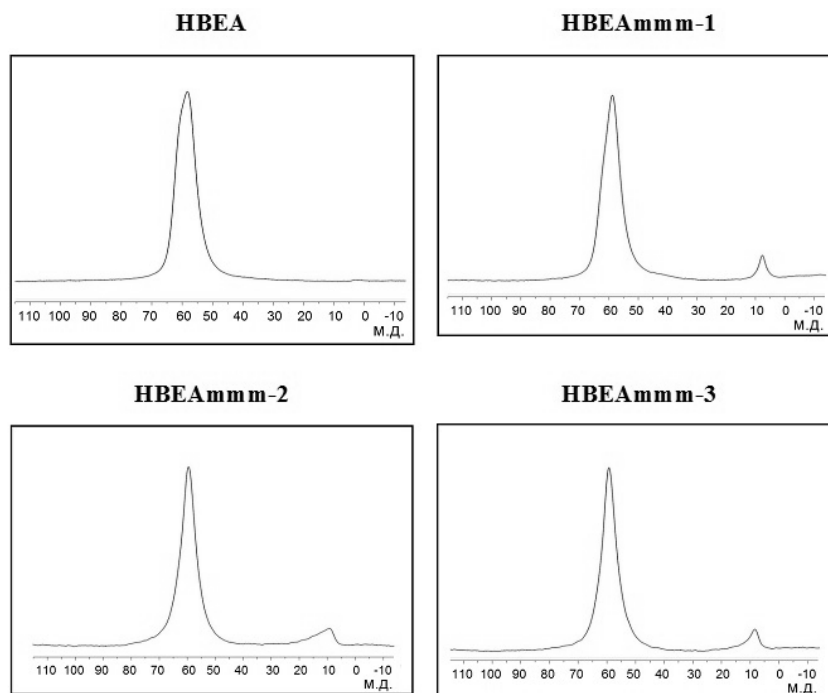


Рис. 2. Спектры ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al образцов цеолита ВЕА

**Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах по данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака**

№	Образец	«слабые» * кислотные центры	«сильные» ** кислотные центры	Σ
1	НВЕА	448	242	690
2	НВЕАmm-1	410	198	608
3	НВЕАmm-2	220	55	275
4	НВЕАmm-3	204	145	349

\* количество  $\text{NH}_3$ , десорбируемое в интервале температур 100–350 °С;

\*\* количество  $\text{NH}_3$ , десорбируемое в интервале температур 350–500 °С.

временным разрушением кислотных центров. В результате термопаровой обработки (образец НВЕАmm-2) концентрация «сильных» кислотных центров уменьшается почти в 5 раз. Такое резкое уменьшение нельзя объяснить только удалением большего, чем при кислотной обработке, количества атомов алюминия из решетки цеолита. По-видимому, образующиеся при термопаровой обработке оксидные кластеры алюминия блокируют остающиеся кислотные центры. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке концентрация «сильных» кислотных центров возрастает почти в 3 раза и составляет 145 мкмоль  $\text{NH}_3$ /г.

### Литература

- Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // *Нефтехимия*.— 1998.— Т.38, №6.— С.404-438.
- Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications.— Weinheim: Wiley-VCH, 2010.— 918 p.
- Apelian M.R., Fung A.S., Kennedy G.J., Degnan T.F. Dealumination of Zeolite  $\beta$  via Dicarboxylic Acid Treatment // *J. Phys. Chem.*— 1996.— V.100.— Pp.16577-16583.
- Chengfang, Zh., Zaiku X., Qingling Ch., Jiaqing B., Yuhua C. Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite BEA // *The Journal of Physical Chemistry B*.— 2000.— V.104, I.13.— Pp.2853-2859.
- Baran R., Onfroy T., Millot Y., Kraftt J.-M. Influence of the nitric acid treatment on Al removal, framework composition and acidity of BEA zeolite investigated by XRD, FTIR and NMR // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2012.— V.163.— Pp.122-130.
- Chen Ch., Hu Zh., Ren J., Zhang Sh., Wang Zh., Yuan Zh. Y. ZnO nanoclusters supported on dealuminated zeolite  $\beta$  as a novel catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene // *ChemCatChem*.— 2018.— V.11, I.2.— Pp.868-877.
- Wu M., Wang, H., Zhong L., Zhang X., Hao Zh., Shen Q., Wei W., Qian G., Sun Y. Effects of acid pretreatment on Fe-ZSM-5 and Fe-BEA catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition // *Chinese Journal of Catalysis*.— 2016.— Vol.37.— Pp.898-907.
- Niwa M, Katada N, Okumura K. Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties.— Berlin: Springer, 2010.— 186 p.

### References

- Isakov Ya.I. *Ispol'zovanie tseolitnykh katalizatorov v neftekhimii i organicheskom sinteze* [The use of zeolite catalysts in petrochemistry and organic synthesis]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 1998, vol.38, no.6, pp.404-438.
- Cejka J., Corma A., Zones S. [Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications]. Weinheim, Wiley-VCH, 2010, 918 p.
- Apelian M.R., Fung A.S., Kennedy G.J., Degnan T.F. [Dealumination of Zeolite  $\beta$  via Dicarboxylic Acid Treatment]. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol.100, pp.16577-16583.
- Chengfang, Zh., Zaiku X., Qingling Ch., Jiaqing B., Yuhua C. [Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite BEA]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol.104, is.13, pp.2853-2859.
- Baran R., Onfroy T., Millot Y., Kraftt J.-M. [Influence of the nitric acid treatment on Al removal, framework composition and acidity of BEA zeolite investigated by XRD, FTIR and NMR]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol.163, pp.122-130.
- Chen Ch., Hu Zh., Ren J., Zhang Sh., Wang Zh., Yuan Zh. Y. [ZnO nanoclusters supported on dealuminated zeolite  $\beta$  as a novel catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene]. *ChemCatChem*, 2018, vol.11, is.2, pp.868-877.
- Wu M., Wang, H., Zhong L., Zhang X., Hao Zh., Shen Q., Wei W., Qian G., Sun Y. [Effects of acid pretreatment on Fe-ZSM-5 and Fe-BEA catalysts for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, vol.37, pp.898-907.
- Niwa M, Katada N, Okumura K. [Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties]. Berlin, Springer, 2010, 186 p.