

Цеолиты в ГТС

Цеолиты находят широкое применение в качестве адсорбентов и катализаторов в процессах нефтепереработки, нефтегазохимии и тонкого органического синтеза, благодаря широкой вариабельности структур и химического состава, а также превосходной термической и гидротермической стабильности. Структура пор, химический состав, а также размер и морфология кристаллов — ключевые параметры, влияющие на селективность процесса, стабильность катализатора и выход целевого продукта. Например, в случае синтеза пара-ксилола из толуола проведение реакции в диффузионном режиме при использовании крупных кристаллов цеолита ZSM-5 способствует увеличению селективности, обусловленной геометрией пор цеолитного катализатора. Однако в большинстве реакций, особенно с участием крупных молекул, высокая степень использования катализатора и длительный срок его службы требуют снижения диффузионных ограничений за счет использования нанокристаллических цеолитов. Также, вследствие анизотропии диффузии внутри микропор цеолита форма кристаллов значительно влияет на их адсорбционные и каталитические свойства. Синтез кристаллов определенного размера требует умения пользоваться рычагами управления процессами зародышеобразования и роста кристаллов.

Группа темплатного синтеза имеет большой задел по синтезу различных структурных типов фазовочистых цеолитов (MFI, TON, MEL), силикоалюмофосфатов (CHA, AEL, AFI, AFO), а также полиморфов beta и ZSM-48 (Таблица 1). В ГТС накоплен богатый опыт в синтезе цеолитов с заданными свойствами — структурным типом, химическим составом, размером и формой кристаллов. Цеолитные материалы могут быть приготовлены в виде порошков, гранул и блоков требуемой формы, в том числе без связующего компонента, а также суспензий монодисперсных нанокристаллов.

В ГТС развиваются ресурсосберегающие подходы к синтезу цеолитных материалов — парофазная кристаллизация и бестемплатный синтез. Метод парофазной кристаллизации (ПФК) заключается в приготовлении и высушивании геля для синтеза цеолитного материала с последующей обработкой паром при повышенных температуре и давлении в условиях отсутствия прямого контакта твердой и жидкой фаз в автоклаве. Метод ПФК позволяет получать агрегаты из наноразмерных цеолитов различных структурных типов с высокой кристалличностью и высоким выходом, снизить затраты времени и энергии по сравнению традиционным гидротермальным синтезом, благодаря отсутствию стадии центрифугирования для отделения нанокристаллов.

Для синтеза многих структурных типов цеолитов, используемых в качестве катализаторов в нефтегазохимии, требуется использование молекулярных темплатов, таких как амины, аммониевые соли и основания и др. Высокая стоимость импортных темплатов, а также их токсичность и необходимость удаления из структуры цеолита путем прокаливания является лимитирующим фактором для производства цеолитов в России. Мы предлагаем бестемплатный цеолит ZSM-5 с модулем Si/Al=20 с узким распределением кристаллов по размерам (относительное стандартное отклонение <20%) и требуемым размером кристаллов (от 200 нм до 15 мкм).

ГТС имеет успешный опыт масштабирования синтезов цеолитов: SAPO-11 (автоклав 10 л, 1 кг SAPO за синтез) и бестемплатный ZSM-5 (автоклав 5 л, 0,5 кг цеолита за синтез).

Таблица 1. Цеолитные материалы, разработанные в группе темплатного синтеза.

Структурный тип/мерность/размер микропор	Материал	Форма	Метод синтеза	Si/Al	Диапазон размера кристаллов, коэффициент вариации (S_R)/диапазон $S_{БЭТ}$	Форма кристаллов
MFI/ 3D [100]: 5,1×5,5 Å [010]: 5,3×5,6 Å	силикалит-1	порошок	ГТО	∞	2 – 5 мкм/ 350 – 400 м ² /г	псевдосферическая
		порошок	ПФК	∞	50 – 100 нм/ 480 – 500 м ² /г	псевдосферическая
		суспензия	ГТО	∞	Диапазон 120 – 250 нм, $S_R < 10\%$	псевдосферическая
	ZSM-5	порошок	ГТО	20 – 200	0,5 – 5 мкм/ 350 – 450 м ² /г	Псевдосферическая, «гробик», «яйца», «ёж»
			ГТО латекс			3D макропористая структура
			ГТО бестемплатный	20	a = 3,3 – 14,3, b = 1,2 – 7,6, a/b = 1,7 – 2,6, $S_R < 20\%$	«гробик»

					a – длина, b – ширина	
					350 – 370 м ² /г	
			ПФК бестемплатный	20	< 100 нм	псевдосферическая
	Fe-силикалит-1	суспензия	ПФК	20 – 200	50 – 100 нм 480 – 500 м ² /г	псевдосферическая
			ГТО	20 – 200	120 – 250 нм, S _R < 10%	псевдосферическая
			ГТО	1–2% Fe	4 – 5 мкм/ 350 – 380 м ² /г	псевдосферическая
		порошок	ГТО латекс	1,1 %	150–200 нм/ 450 – 550 м ² /г	3D макропористая структура
			ПФК	0,25 – 2,0 % Fe	20 – 50 нм/ 480 – 500 м ² /г	псевдосферическая
			ГТО	1,0 – 1,3 % Fe	100 – 180 нм/ ≈ 500 м ² /г	псевдосферическая
		суспензия/ порошок	ГТО	1,0 % Fe, Si/Al = 20	4–5 мкм/ 350 – 400 м ² /г	псевдосферическая
	Fe-ZSM-5	порошок	ГТО	2 – 3 % Ti	0,3 – 0,4 мкм	псевдосферическая
	Ti-силикалит-1	порошок	ГТО			
Полиморф *BEA/ 3D <100>: 6,6×6,7 Å	Бета	порошок	ГТО	50	0,5 – 3,0 мкм	псевдосферическая, усеченная бипирамида
		суспензия/ порошок	ГТО	30	80 нм/ 520 – 550 м ² /г	псевдосферическая

[001]: 5,6×5,6 Å	Ti-бета	порошок	ГТО	1,5 –2,5 % Ti	0,1 – 0,4 мкм	
Композит	ZSM-5/бета	порошок	ГТО			«ядро-оболочка»
TON/ 1D [001]: 4,6×5,7 Å	ZSM-22	порошок	ГТО	25–100	5 – 40 мкм	«снежинка», «сноп»
Полиморф ZSM-48/ 1D 5,3×5,6 Å	ZSM-48	порошок	ГТО	40	> 5 мкм	«гантель»
MEL/ 3D 5,3×5,4 Å	ZSM-11	порошок	ПФК	60	15–20 нм/ $\approx 500 \text{ м}^2/\text{г}$	псевдосферическая
CHA/ 3D 3,8×3,8 Å	SAPO-34	порошок	ГТО	0,1 – 0,3	0,25 – 10 мкм/ $520 – 700 \text{ м}^2/\text{г}$	кубическая
	SAPO-34	порошок	ПФК	0,15	< 50 нм/ $650 – 700 \text{ м}^2/\text{г}$	кубическая
AEL/ 1D 6,4×3,9 Å	SAPO-11	порошок	ГТО	0 – 0,15	1 – 20 мкм/ $290 – 330 \text{ м}^2/\text{г}$	псевдосферическая, «шурпы», «палочки»
AFI/ 1D 7,3×7,3 Å	SAPO-5	порошок	ГТО			
AFO/ 1D 7,0×4,3 Å	SAPO-41	порошок	ГТО			

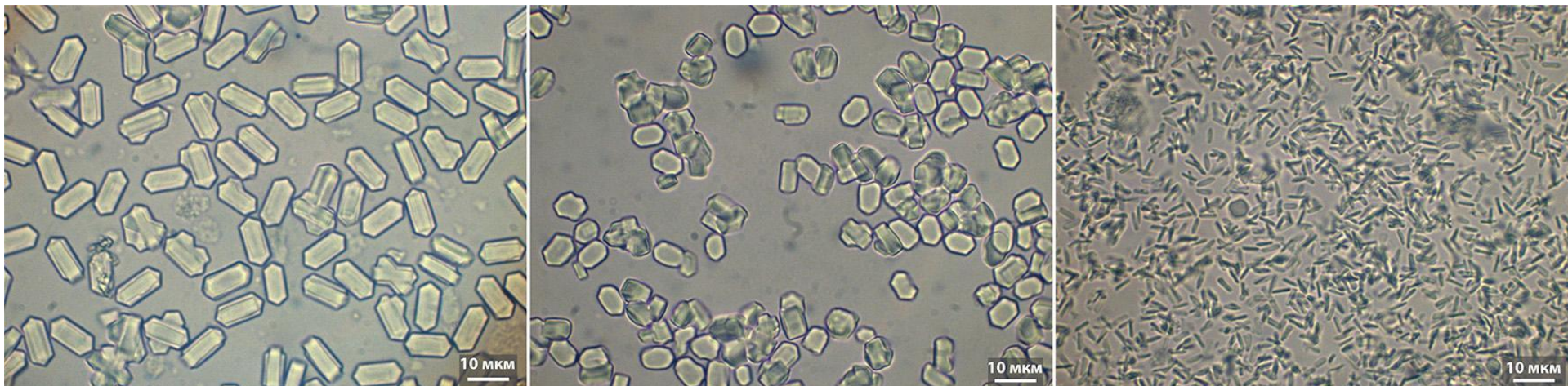


Рис. 1. Снимки оптической микроскопии бестемплатного цеолита ZSM-5 с модулем $\text{Si/Al} = 20$ с различными размером и аспектным соотношением.

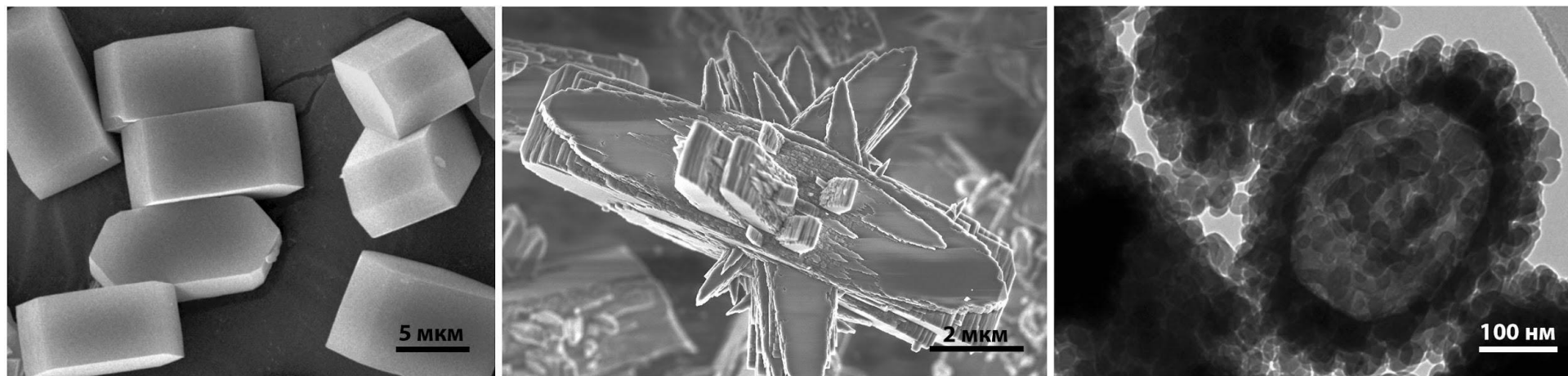


Рис. 2. Снимки микроскопии образцов цеолита ZSM-5 с различной формой кристаллов.

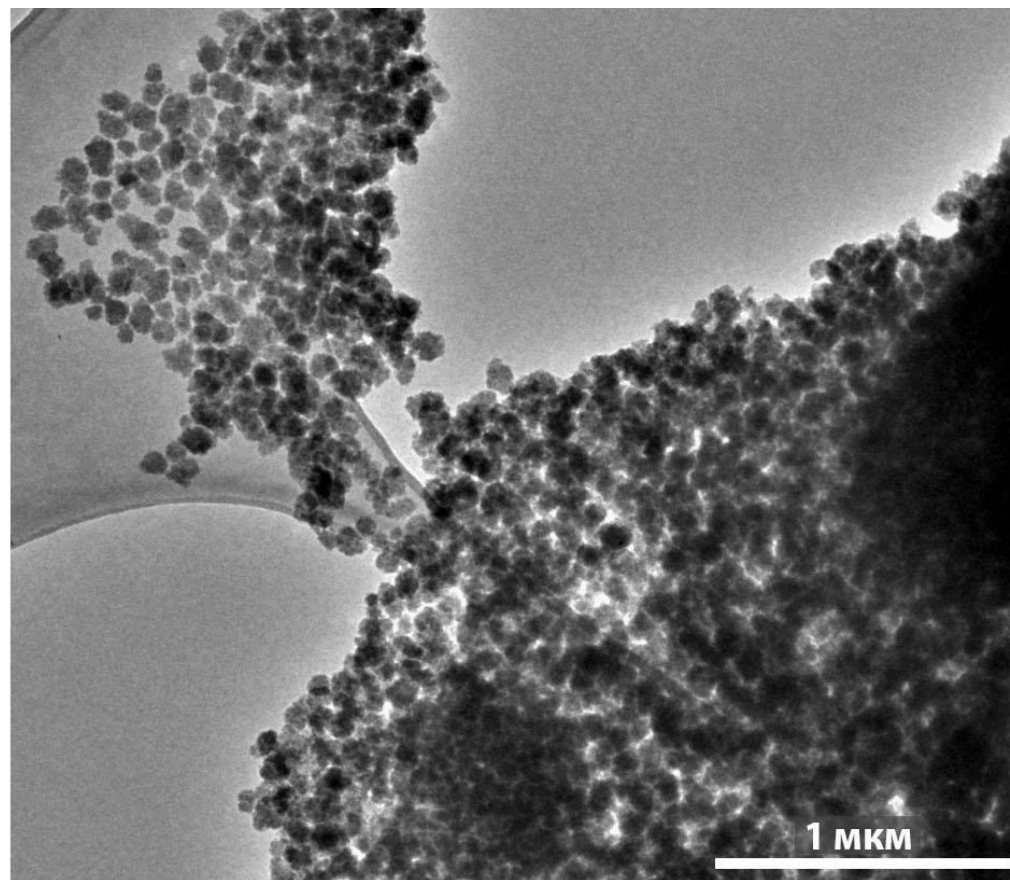
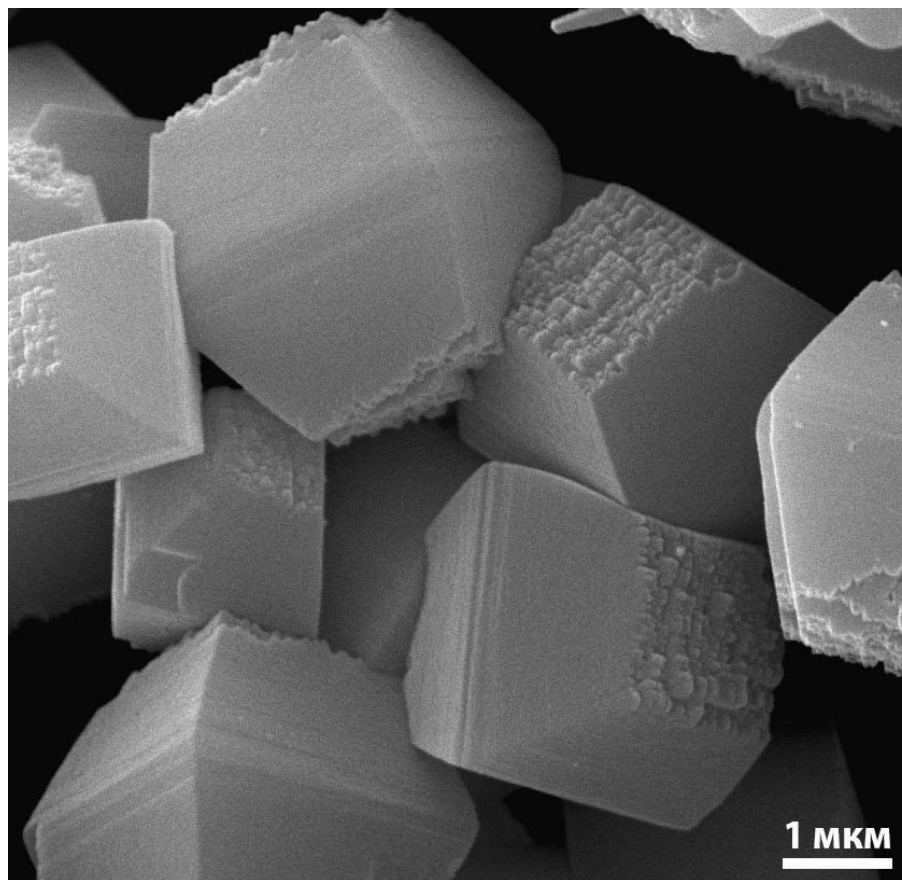
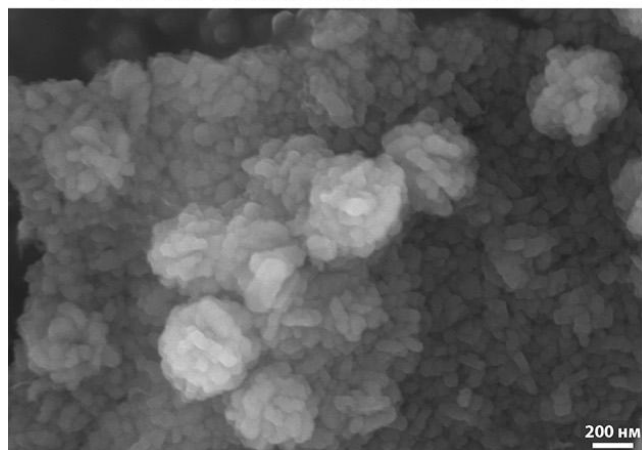
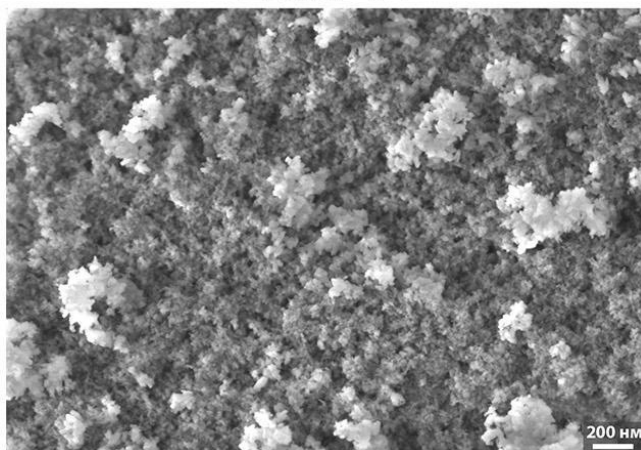


Рис. 3. Снимки микроскопии образцов цеолита бета с различным размером кристаллов.

Бестемплатный ZSM-5



ZSM-11



SAPO-34

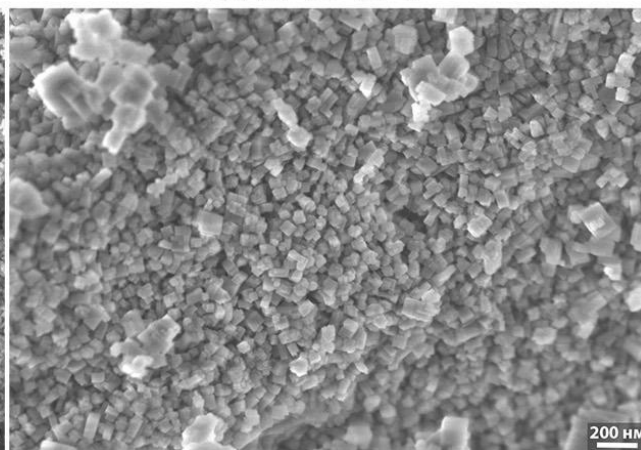
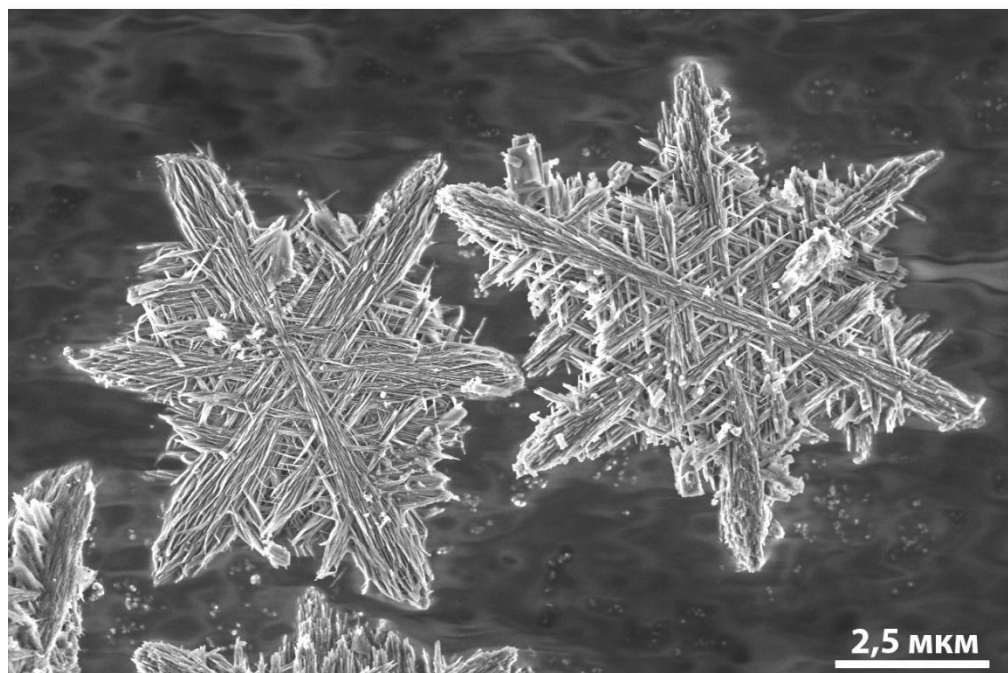


Рис. 4. Снимки сканирующей электронной микроскопии наноразмерных цеолитов, полученных методом парофазной кристаллизации.

ZSM-22



ZSM-48

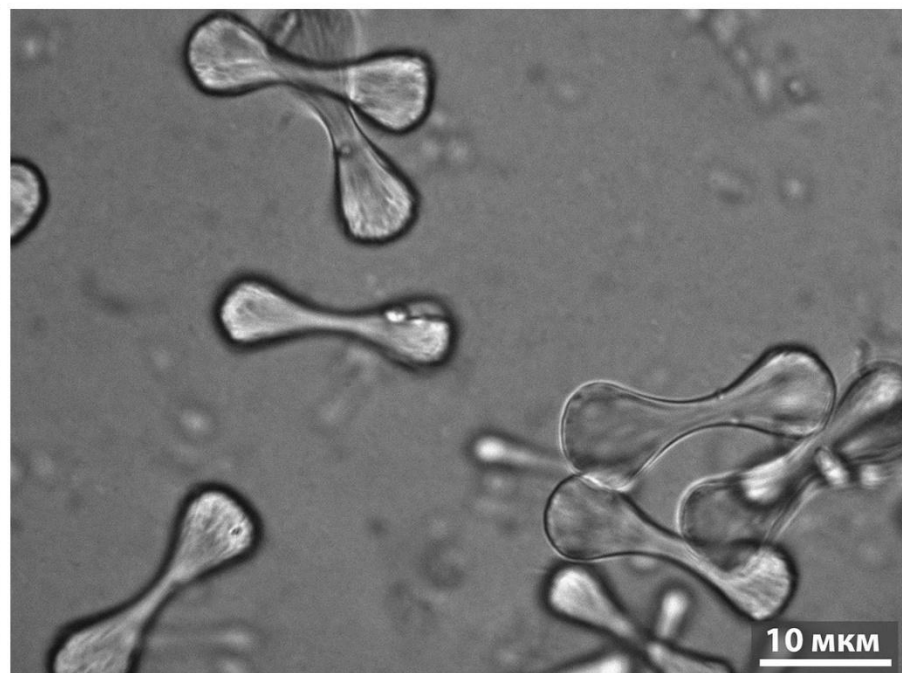
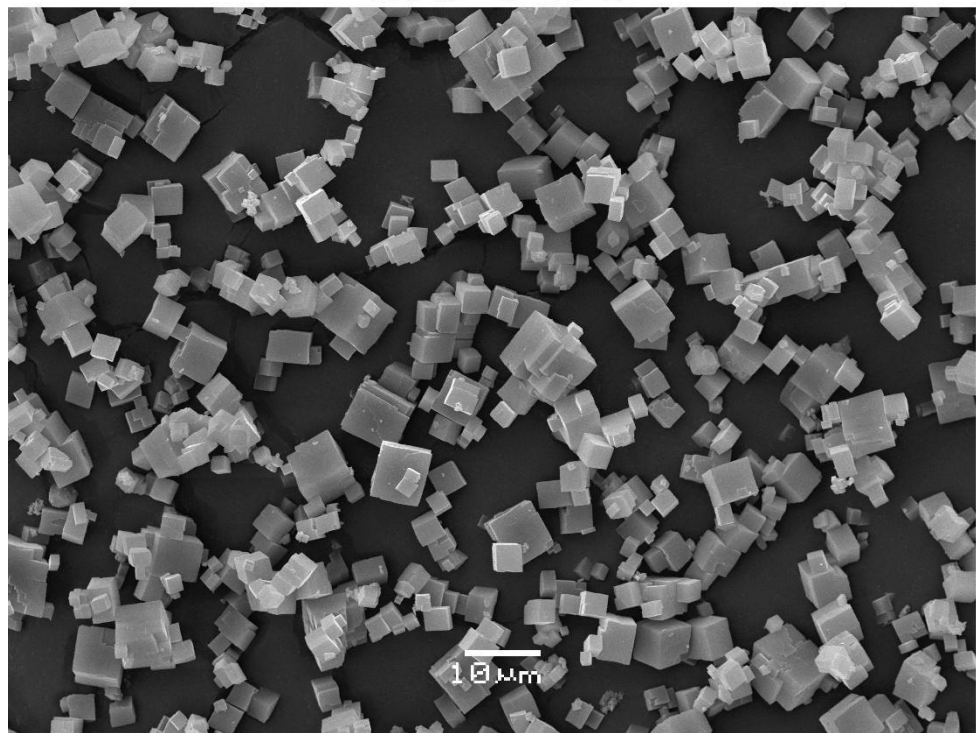


Рис. 5. Снимки микроскопии одномерных цеолитов.

SAPO-34



SAPO-11

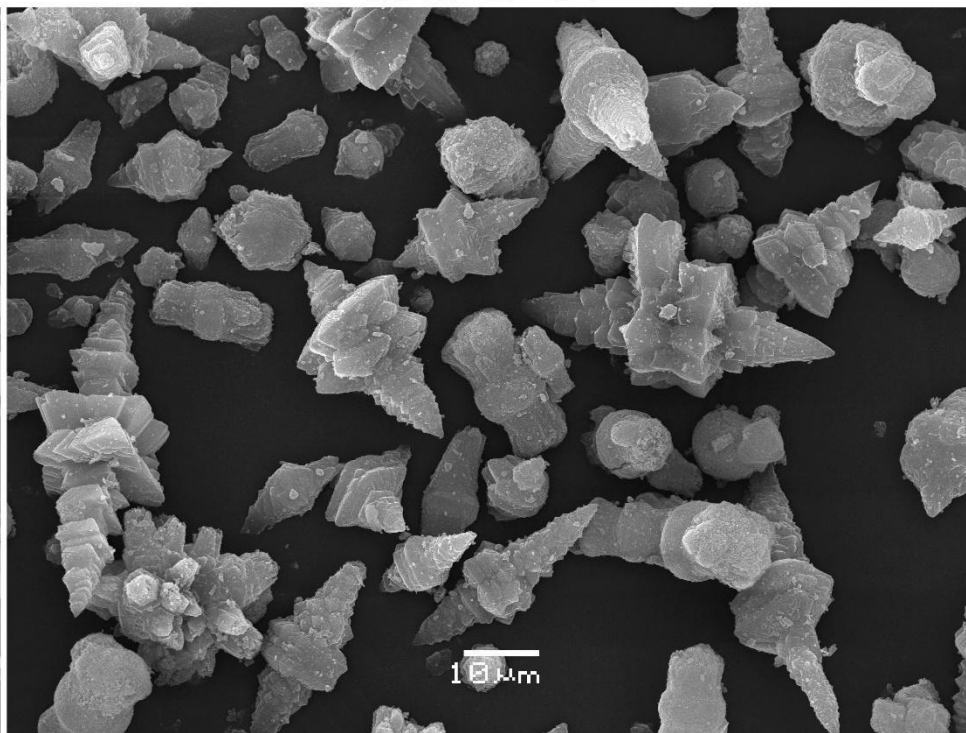


Рис. 6. Снимки микроскопии силикоалюмофосфатов.

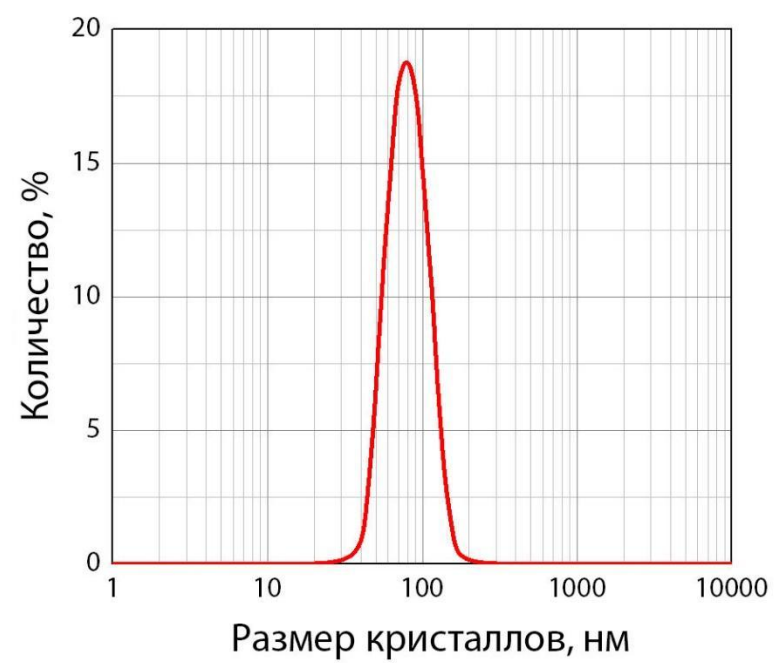


Рис. 7. Фотография блоков из плотно упакованных монодисперсных нанокристаллов цеолита бета и распределение частиц по размеру в суспензии.