Касьянов Иван Алексеевич. Закономерности формирования и каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.04 / Касьянов Иван Алексеевич;[Место защиты: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова], 2016.- 134 с.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»**

**Химический факультет**

***на правах рукописи***



**Касьянов Иван Алексеевич**

**Закономерности формирования и каталитического
действия микро-мезопористых материалов на**

**основе цеолита MOR**02.00.04 - физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н., проф. Иванова Ирина Игоревна

Москва - 2016

**СОДЕРЖАНИЕ**

[Введение 5](#bookmark1)

[Г лава 1. Способы получения материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой 11](#bookmark10)

1. [Деструктивные синтетические подходы 12](#bookmark11)
2. [Деалюминирование 12](#bookmark12)
3. [Десилилирование 14](#bookmark13)
4. [Конструктивные синтетические подходы 17](#bookmark14)
5. [Частичная рекристаллизация мезопористых материалов 17](#bookmark15)
6. [Синтез с использованием двух темплатов 19](#bookmark16)
7. [Мягкотемплатный синтез 19](#bookmark17)
8. [Твердотемплатный синтез 22](#bookmark18)
9. [Синтез на основе цеолитных нанокристаллов 24](#bookmark20)
10. [Деструктивно-конструктивные синтетические подходы 26](#bookmark21)
11. [Рекристаллизация цеолитов 26](#bookmark22)
12. [Мезоструктурирование цеолитов 28](#bookmark23)

[Глава 2. Рекристаллизованные материалы и их применение в гетерогенном катализе 31](#bookmark24)

* 1. [Мезоструктурированные цеолиты (RZEO-1) 31](#bookmark26)
	2. [Микро-мезопористые композиты (RZEO-2) 35](#bookmark27)
	3. [Мезопористые материалы с цеолитными фрагментами (RZEO-3) 39](#bookmark28)

[Г лава 3. Объекты и методы исследования (экспериментальная часть) 46](#bookmark33)

1. [Синтез микро-мезопористых материалов на основе морденита 46](#bookmark34)
2. [Модифицирование образцов 48](#bookmark35)
3. [Декатионирование 48](#bookmark36)
4. [Получение магнийсодержащих образцов 48](#bookmark37)
5. Методики химического и физико-химического исследования образцов 49
6. [Рентгенофазовый анализ 49](#bookmark39)
7. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия 49
8. Спектроскопия ЯМР
9. [Низкотемпературная адсорбция азота 50](#bookmark42)
10. [Химический анализ 51](#bookmark43)
11. Термогравиметрический и дифференциальный термический

анализ 51

1. [ИК-спектроскопия 52](#bookmark45)
2. [Термопрограммированная десорбция аммиака 53](#bookmark46)
3. [Методики проведения каталитических экспериментов 53](#bookmark47)
4. [Олигомеризация бутиленов 53](#bookmark48)
5. [Каталитическая установка 53](#bookmark31)
6. [Проведение каталитического эксперимента 54](#bookmark49)
7. [Хроматографический анализ продуктов 55](#bookmark50)
8. [Обработка экспериментальных данных 55](#bookmark32)
9. [Синтез изобутилена из ацетона 56](#bookmark51)
10. [Каталитическая установка 56](#bookmark52)
11. [Проведение каталитического эксперимента 56](#bookmark53)
12. [Хроматографический анализ продуктов 58](#bookmark54)
13. [Обработка экспериментальных данных 58](#bookmark55)

[Глава 4. Механизм рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы 60](#bookmark56)

* 1. [Стадия I: Обработка щёлочью 60](#bookmark57)
	2. [Стадия II: Обработка CTAB в присутствии щёлочи 64](#bookmark61)
	3. [Стадия III: Гидротермальная обработка 68](#bookmark62)
	4. [Стадия IV: Гидротермальная обработка при pH = 8-9 72](#bookmark65)
	5. [Механизм рекристаллизации 74](#bookmark91)

[Глава 5. Основные параметры синтеза, определяющие формирование микро-мезопористых материалов разного типа 77](#bookmark92)

1. [Влияние концентрации щёлочи 77](#bookmark93)
2. [Порядок смешения щёлочи и органического темплата 81](#bookmark94)
3. [Влияние pH среды в ходе гидротермальной обработки 82](#bookmark95)
4. [Длительность проведения отдельных стадий рекристаллизации 84](#bookmark98)
5. [Температура гидротермальной обработки 85](#bookmark99)

[Глава 6. Закономерности формирования кислотных центров микро-мезопористых материалов 87](#bookmark100)

1. [Природа кислотных центров 88](#bookmark101)
2. [Количество и сила кислотных центров 91](#bookmark102)
3. [Доступность бренстедовских кислотных центров 93](#bookmark103)

Глава 7. Закономерности каталитического действия

микро-мезопористых материалов на основе морденита 94

1. [Олигомеризация бутиленов 95](#bookmark109)
2. [Основные закономерности олигомеризации олефинов 95](#bookmark110)
3. [Выбор условий проведения каталитических экспериментов 97](#bookmark111)
4. Каталитические свойства рекристаллизованных материалов

в олигомеризации бутиленов 98

1. [Синтез изобутилена из ацетона 103](#bookmark113)
2. Основные закономерности превращения ацетона в изобутилен 103
3. [Выбор условий проведения каталитических экспериментов 106](#bookmark115)
4. Каталитические свойства рекристаллизованных материалов в

синтезе изобутилена из ацетона 107

1. Каталитические свойства Na-содержащих

рекристаллизованных морденитов 107

1. Каталитические свойства декатионированных

форм рекристаллизованных материалов 110

[Основные результаты и выводы 113](#bookmark123)

Список сокращений 115

[Список литературы 116](#bookmark124)

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы**

Цеолиты уже давно зарекомендовали себя как эффективные катализаторы большого количества химических процессов благодаря высокой кислотности, термостабильности и кислотостойкости, а также молекулярно-ситовым свойствам, обеспечивающим высокую селективность. С другой стороны, хорошее соответствие размеров реагентов и продуктов размерам пор цеолитов иногда приводит к диффузионным ограничениям, а значит снижению эффективности цеолитного кристалла и быстрой дезактивации катализатора.

В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется созданию микро-мезопористых материалов (МММ) на основе цеолитов. Количество публикаций по данной теме увеличивается в геометрической прогрессии, что подчеркивает важность и эффективность данного класса катализаторов.

Микро-мезопористые материалы имеют ряд преимуществ как перед цеолитами (улучшенная диффузия молекул реагентов внутрь кристалла, уменьшение диффузионного пути молекул реагентов и молекул-прекурсоров кокса), так и перед мезопористыми материалами (высокая стабильность в гидротермальных условиях, высокая кислотность). Дизайн микро-мезопористых катализаторов для конкретных процессов требует создания материалов, сочетающих в себе поры различного диаметра в определённом соотношении.

На сегодняшний день существует несколько типов МММ на основе цеолитов и большое количество препаративных методов их создания. Эти материалы могут быть разделены на 6 групп.

Первая группа включает в себя нанокристаллы цеолитов размером менее 100 нм. В этих материалах мезопоры образованы пустотами между нанокристаллами. Форма и размер мезопор определяется параметрами нанокристаллов. Эти материалы могут быть получены по двум основным методикам: прямому синтезу или твёрдому темплатированию. Первая методика представлена в литературе незначительно, тогда как вторая была хорошо изучена и проанализирована в нескольких обзорах [1, 2].

Ко второй группе материалов, называемых мезопористыми цеолитами, относятся цеолитные монокристаллы, перфорированные нерегулярными

мезопорами. Такие материалы получают либо путём постсинтетических обработок (деалюминирование и/или десилилирование), либо твердым или

супрамолекулярным темплатированием. Оба подхода широко представлены в литературе [3-8].

Следующий тип материалов включает в себя композиты, состоящие из цеолитной и мезопористой фаз, связанных между собой. В эту группу входят цеолитные кристаллы, нанесенные на различные подложки (керамические пены, монолиты, волокна и т.д.), сокристаллизованные цеолиты и упорядоченные мезопористые композиты. Известно большое количество методик создания подобного типа композитов, например, *in situ* и *ex situ* покрытие, рекристаллизация упорядоченных мезопористых и цеолитных материалов и т.д. [4, 7-9].

Ещё одним типом МММ являются упорядоченные мезопористые материалы с небольшими фрагментами цеолита в стенках. Методиками создания таких материалов являются, в частности, синтез с двумя темплатами, самосборка цеолитных зародышей, рекристаллиазция мезопористых материалов и цеолитов [2, 4, 5, 7].

К пятой группе можно отнести двумерные цеолиты, названные так по аналогии с известными двумерными слоистыми/ламеллярными твёрдыми телами [10]. Это и слоистые цеолиты, и цеолитные нанолисты, которые получают отслаиванием цеолитных прекурсоров или прямым синтезом с использованием темплатов, состоящих из двух четвертичных солей аммония. Методики создания представлены в обзорах [10, 11].

Наконец, в последнюю группу входят недавно разработанные группой Рио мезопористые материалы с полностью кристаллическими цеолитными стенками, синтезированные с использованием темплатов, включающих ковалентно связанные гидрофобные алкильные фрагменты с цеолитными структурообразующими агентами [11].

Синтетические подходы, используемые для создания различных МММ, могут быть разделены на 4 основные группы: 1) прямой синтез с использованием различных структурообразующих агентов (темплатов); 2) создание мезопор в цеолитных кристаллах методами постсинтетической обработки; 3) цеолитизация мезопористого материала; 4) рекристаллизация цеолитов.

Среди этих подходов одним из наиболее перспективных является метод рекристаллизации, который был достаточно хорошо изучен для широкого круга цеолитов за последнее десятилетие и который показал себя как универсальный метод синтеза мезопористых цеолитов, микро-мезопористых нанокомпозитов и упорядоченных мезопористых материалов с цеолитными фрагментами. Данный метод основан на частичной деструкции цеолитного кристалла, сопровождающейся сборкой субъединиц. Деструкцию проводят либо в щёлочи, либо в спиртах (например, в глицерине), что приводит к частичному или полному разрушению цеолита. Следующий этап заключается в «сборке» мезопористой фазы из диспергированных частиц, которые, в зависимости от степени разрушения цеолита, либо покрывают поверхность цеолита, либо формируют нанокомпозит, либо полностью поглощают оставшийся цеолит.

Однако, несмотря на то, что рекристаллизация цеолитов зарекомендовала себя как эффективный способ создания МММ с улучшенными каталитическими свойствами, механизм этого процесса мало изучен: в литературе отсутствует детальная информация об основных стадиях процесса, а все выводы строятся лишь на предположениях и гипотезах. Между тем, дальнейшее усовершенствование этих материалов и создание новых перспективных катализаторов на их основе требует понимания механизма их формирования. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на исследование механизма рекристаллизации цеолитов.

**Цели и задачи работы**

Цель работы заключалась в установлении механизма основных стадий рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, определении параметров синтеза микро-мезопористых катализаторов разного типа, а также в исследовании формирования их кислотных и каталитических свойств.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Провести комплексное физико-химическое исследование промежуточных продуктов рекристаллизации морденита в щелочной среде в присутствии

бромида цетилтриметиламмония; установить состав, структуру и текстуру интермедиатов, образующихся на разных стадиях процесса.

1. Исследовать влияние условий рекристаллизации на структуру конечных

продуктов; установить основные параметры, определяющие тип

получаемого микро-мезопористого материала.

1. Изучить формирование кислотных центров микро-мезопористых материалов в ходе рекристаллизации морденита.
2. Исследовать влияние рекристаллизации морденита в мезопористый цеолит на каталитические свойства в олигомеризации бутиленов.
3. Изучить влияние рекристаллизации морденита в мезопористый материал с цеолитными фрагментами на каталитические свойства в синтезе изобутилена из ацетона.

**Научная новизна**

Впервые проведено детальное физико-химическое исследование основных стадий рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые катализаторы. Методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ТГА и низкотемпературной адсорбции азота установлены состав, структура и текстура интермедиатов; методами ЯМР ВМУ и ИКС изучена локальная структура и состояние отдельных атомов в ходе рекристаллизации. На основании полученных результатов предложен механизм синтеза микро-мезопористых материалов, включающий стадии деструкции цеолита и формирования мезопористой фазы. Установлено, что основным параметром, определяющим степень деструкции, является концентрация щёлочи на начальных этапах рекристаллизации, а формирование мезопористой фазы зависит от pH реакционной среды в ходе гидротермальной обработки. Показано, что путем регулирования скорости деструкции и роста мезопористой фазы можно получить микро-мезопористые материалы 3х типов: мезоструктурированные цеолиты, микро-мезопористые нанокомпозиты и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами.

Впервые проведено исследование влияния рекристаллизации морденита на его каталитические свойства в олигомеризации бутенов и в синтезе изобутена из ацетона. Показано что рекристаллизация в мезоструктурированный цеолит приводит к повышению активности и увеличению времени стабильной работы морденита в олигомеризации бутенов. Установлено, что рекристаллизация в мезопористый материал с цеолитными фрагментами способствует увеличению выхода изобутилена и стабильной работе катализатора в ходе синтеза изобутена из ацетона.

**Теоретическая и практическая значимость результатов**

Полученные в диссертационной работе экспериментальные данные и установленные на их основе механизмы формирования материалов с микро- мезопористой структурой могут быть использованы для прогнозирования каталитических свойств цеолитных систем и создания научных основ приготовления катализаторов для различных процессов нефтехимии.

В работе была предложена методика, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов, а также был предложен катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе микро- мезопористого морденита.

**Положения, выносимые на защиту:**

* механизм рекристаллизации цеолитов, включающий стадии деструкции цеолита и формирования мезопористой фазы;
* параметры синтеза, определяющие получение основных типов микро-

мезопористых материалов: мезоструктурированных цеолитов, микро-

мезопористых нанокомпозитов и мезопористых материалов с цеолитными фрагментами, с различными по силе, концентрации, доступности и природе кислотными центрами;

* мезоструктурированный цеолитный катализатор олигомеризации бутенов;
* катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе мезопористого материала с цеолитными фрагментами.

**Личный вклад автора**

Автор участвовал в постановке целей и задач настоящей работы, планировании и проведении синтезов микро-мезопористых материалов,

исследовании их физико-химических и каталитических свойств. Диссертантом проведён поиск и анализ научной литературы, обобщены результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы.

**Степень достоверности и апробация результатов работы**

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах и тезисы докладов представленных на международных и отечественных конференциях. Основные результаты работы были представлены на 6 и 7-ой Всероссийской цеолитной конференции (г. Звенигород, Россия, 2011 и 2015 гг.), 9, 10 и 12-ой Курчатовской молодёжной научной школе (г. Москва, Россия, 2011, 2012 и 2014 гг.), 17-ой Международной цеолитной конференции (г. Москва, Россия, 2013 г.), 31-ом Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., Россия, 2013 г.), 21-ом Международном молодёжном научном форуме «ЛОМОНОСОВ- 2014» (г. Москва, Россия, 2014 г.), 6-ой Международной конференции Федерации европейских цеолитных ассоциаций FEZA (г. Лейпциг, Германия, 2014 г.), 2-ом Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г. Самара, Россия, 2014 г.).

**Объём и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (главы 1-2), экспериментальной части (глава 3), результатов и их обсуждения (главы 4-7), основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 2 схемы и 8 таблиц. Список литературы включает 182 наименования.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. **На основе комплексного исследования методами рентгенофлуоресцентного**

**и термогравиметрического анализа, спектроскопии ЯМР ВМУ, ИКС, РФА, СЭМ, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота предложен механизм ступенчатой рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, включающий следующие стадии: 1) разрушение Si-O-Si связей цеолита под воздействием щелочи и ионный обмен протонов на катионы натрия, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита; 2) ионный обмен катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов; 3) конденсацию**

**кремнийкислородных фрагментов, образующихся в ходе десилилирования вокруг мицелл; 4) образование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов.**

1. **Установлено, что путем регулирования степени рекристаллизации можно получить 3 типа микро-мезопористых материалов: 1) мезоструктурированные цеолиты; 2) микро-мезопористые нанокомпозиты; 3) мезопористые материалы с цеолитными фрагментами; основными факторами, определяющими тип материала, являются концентрация щелочи на начальных стадиях рекристаллизации и pH гидротермальной обработки на заключительном этапе рекристаллизации.**
2. **Показано, что увеличение степени рекристаллизации приводит к изменению природы кислотных центров: мезопористые цеолиты содержат в основном бренстедовские кислотные центры; при переходе к микро-мезопористым нанокомпозитам и мезопористым материалам с цеолитными фрагментами концентрация бренстедовских центров снижается и увеличивается вклад центров Льюиса, при этом общее содержание и сила центров падают.**
3. **Предложена методика, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов, основанная на ступенчатой рекристаллизации в слабощелочном растворе в присутствии бромида цетилтриметиламмония; показано, что устойчивость полученного по этой методике катализатора к дезактивации связана с наращиванием тонкого мезопористого слоя на поверхности цеолитного кристалла.**

Предложен катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе микро- мезопористого морденита с глубокой степенью рекристаллизации, обеспечивающий конверсию ацетона 47% и селективность по изобутилену 67 мол. %.