Махаматханов Рустам Азимжанович. Разработка новых методов синтеза, исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитов типа морденит : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15.- Уфа, 2001.- 102 с.: ил. РГБ ОД, 61 02-2/272-0

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА**

**АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН**

**УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**На правах рукописи**

**МАХАМАТХАНОВ РУСТАМ АЗИМЖАНОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЕ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**ЦЕОЛИТОВ ТИПА МОРДЕНИТ**

Специальность 02.00.15 - Катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научные руководители:

кандидат технических наук

КУТЕПОВ Б.И.

кандидат химических наук

ПАВЛОВ М.Л.

Научный консультант:

доктор химических наук,

член-корреспондент РАН

ДЖЕМИЛЕВ У.М.

**Уфа-2001**

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1.Свойства и синтез цеолитов типа морденит

(литературный обзор) 8

1.1. История изучения и синтеза цеолитов 8

1.2. Физико-химические свойства цеолитов типа морденит 11

1.3. Синтез цеолитов типа морденит 14

1.3.1. Синтез с использованием синтетического и природного сырья 14

1.3.2. Синтез в присутствии органических соединений 18

1.3.3. Синтез из вторичного сырья 21

1.4. Синтез гранулированного цеолита типа морденит со связующим

или в виде поликристаллических сростков (без связующего) 22

1.5. Механизм кристаллизации цеолитов 23

1.6. Применение цеолитов типа морденит 29

1.6.1. Адсорбенты и ионообменники 29

1.6.2. Носители и компоненты катализаторов 30

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования 32

2.1. Методы синтеза 32

2.1.1. Синтез порошкообразного морденита в Ма-форме 32

2.1.2. Синтез порошкообразного морденита в Н-форме 35

2.1.3. Синтез гранулированного морденита со связующим 35

2.1.4. Синтез гранулированного морденита без связующего 36

2.2. Методы анализа 36

ГЛАВА 3. Разработка новых методов синтеза цеолитов типа морденит 44

3.1. Синтез из отходов производства кристаллического кремния 44

3.2. Синтез с использованием растворов сульфата алюминия 54

3.3. Синтез высокомодульных цеолитов типа морденит 59

3.4. Синтез галлосиликатов со структурой морденита 64

2

ГЛАВА 4. Адсорбционно-каталитические свойства цеолитов типа

морденит

4.1. Цеолитсодержащие адсорбенты для осушки кислых газовых

сред

4.2. Термическая стабильность синтезированных цеолитов типа

морденит

4.3. Цеолиты типа морденит в каталитическом синтезе димеров

а - метилстирола и изопреноидных аналогов а-токоферола

ВЫВОДЫ

ЛИТЕРАТУРА

**УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

**ОПКК - отходы производства кристаллического кремния**

**М - модуль цеолита (ЗЮг/АЬОз в цеолите)**

**РФА - рентгенофазовый анализ**

**МЭА - моноэтаноламин**

**ЭДА - эти лен диамин**

**ИБС - изобутиловый спирт**

**У„ор - объем пор**

**У,,""^\*^ - объем пор по парам воды**

**У^^ртутн \_ *QQ^Q^ ^Qp^* определенный методом ртутной порометрии**

**ТПД - термопрограммированная десорбция**

**8 - селективность**

**4**

**ВВЕДЕНИЕ**

**Особенности химического состава и структуры кристаллической**

**решетки цеолитов типа морденит придают им высокую термопаровую**

**стабильность, специфические адсорбционные и каталитические свойства,**

**отличные от низкокремнистых цеолитов. Данная индивидуальность делает**

**их перспективными для практического применения в качестве компонентов**

**высокоэффективных гетерогенных катализаторов нефтепереработки и**

**нефтехимии, а также адсорбентов в процессах осушки кислых газовых сред.**

**Ранее изучены и описаны в литературе различные варианты синтеза**

**цеолитов данного структурного типа путём гидротермальной кристаллизации**

**щелочных силикаалюмогидрогелей. К недостаткам известных способов**

**получения цеолитов типа морденит следует отнести: сложность получения**

**цеолитов высокой степени кристалличности и фазовой чистоты,**

**использование в синтезе дефицитных реагентов, а также образование**

**большого количества стоков.**

**Поэтому важным и актуальным является разработка новых, в том числе**

**малоотходных способов синтеза с использованием доступных реагентов и**

**изучение физико-химических свойств полученных цеолитов типа морденит,**

**что и являлось целью данной работы.**

**Поставленная цель включала решение следующих наиболее важных**

**задач:**

**изучение зависимости фазового и дисперсного состава,**

**адсорбционных характеристик продуктов кристаллизации**

**силикаалюмогидрогелей от: природы кремний - и алюминийсодержащего**

**сырья; наличия органического темплата; температуры и**

**продолжительности синтеза для получения цеолитов типа морденит с**

**высокими физико-химическими свойствами;**

**разработка новых, эффективных методов синтеза цеолитов типа**

**морденит;**

**разработка метода синтеза галлосиликата со структурой**

**морденита;**

**- исследование адсорбционных и каталитических свойств**

**синтезированных цеолитов.**

**Научная новизна Полученные в диссертационной работе результаты**

**позволили расширить существующие представления о закономерностях и**

**особенностях синтеза цеолитов типа морденит различного химического**

**состава и пористой структуры.**

**Впервые разработан бессточный, экологически безопасный способ**

**синтеза цеолитов типа морденит, основанный на использование в качестве**

**источника кремния отхода производства кристаллического кремния (ОПКК).**

**Установлено, что высокодисперсный цеолит типа морденит (44-5 мкм),**

**обладающий степенью кристалличности близкой к 100%, может быть**

**получен при использовании в качестве алюминийсодержащего сырья**

**раствора сульфата алюминия.**

**Показана возможность синтеза цеолитов типа морденит с высоким**

**мольным отношением 8Ю2/А120з= 15-^20 (М) с использованием различных**

**органических темплатов: моноэтаноламина, изобутилового спирта.**

**Синтезирован галлосиликат со структурой цеолита типа морденит**

**путем кристаллизации реакционной смеси, содержащей водные растворы**

**силиката и гидроксида натрия, а также нитрата галлия.**

**Синтезирован адсорбент для осушки кислых газовых сред на основе**

**высокодисперсного цеолита типа морденит и у-Л^Оз, в качестве связующего,**

**превосходящий по адсорбционным свойствам (динамическая емкость по**

**парам воды 45 мг/см"^) ранее известный морденитсодержащий адсорбент (40**

**мг/см"').**

**Впервые показана высокая каталитическая активность цеолитов типа**

**морденит в декатионированной форме в синтезе изопреноидных аналогов а -**

**токоферола, а также линейных димеров а-метилстирола.**

**Практическая значимость Исследования, проведенные в рамках**

**данной диссертационной работы, позволили разработать бессточный метод**

**синтеза высокодисперсных цеолитов типа морденит, представляющих**

**практический интерес для получения . катализаторов нефтехимии и**

**нефтепереработки, а также способ получения галлосиликатов со структурой**

**морденита.**

**На основе синтезированных цеолитов предложены эффективные**

**каталитические системы для синтеза изопреноидных аналогов а -**

**токоферола, линейных димеров а-метилстирола.**

**Апробация работы Основные \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_результаты работы докладывались на V**

**Международной конференции по интенсификации нефтехимических**

**процессов «Нефтехимия - 99» (г. Нижнекамск 1999г.), Международной**

**научной конференции «Химия и химические технологии - настоящее и**

**будущее» (г. Стерлитамак, 1999г.), на IV Российской конференции с**

**участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии**

**катализаторов» (г. Стерлитамак, 2000 г.). Всероссийской конференции**

**«Химия и технология растительных веществ» (г. Сыктывкар 2000г.), на III**

**Конгрессе нефтегазопромышленников России (г. Уфа, 2001г.) на**

**Республиканской научно- практической конференции «Проблемы**

**интеграции науки, образования и производства южного региона республики**

**Башкортостан» (г. Салават, 2001).**

**Публикации По материалам диссертации опубликованы 1 статья, 1**

**патент РФ, тезисы 6 докладов, а также получено положительное решение на**

**изобретение по 2 заявкам.**\_\_

**выводы**

1. На основе комплексного исследования природы исходных регентов и условий

кристаллизации силикаалюмо- и силикагаллогидрогелей разработаны

новые оригинальные методы синтеза цеолитов типа морденит, изучены

их адсорбционные и каталитические свойства.

2. Впервые разработан бессточный способ получения цеолита типа морденит

высокой степени кристалличности (-100%) гидротермальной кристаллизацией

силикаалюмогидрогеля, полученного смешением маточного раствора

с раствором алюмината натрия и мелкодисперсным отходом кристаллического

кремния.

3. Разработан способ получения высоко дисперсного (4^5 мкм) цеолита типа

морденит, основанный на кристаллизации силикаалюмогидрогеля, приготовленного

с использованием в качестве А1-содержащего сырья раствора

сульфата алюминия.

4. Определена область кристаллизации высокомодульных

(81О2/А12Оз=15-г20) цеолитов типа морденит и предложен способ их синтеза

в присутствии органических темплатов: моноэтаноламина или изобу-

тилового спирта из реакционных смесей состав: 2,5 К • (2,2**-7**-9) ЫагО •

АЬОз • (12**-Г**-50) 8Ю2 • (300^1200)Н2О.

5. Предложен способ получения галлосиликата со структурой цеолита типа

морденит, гидротермальной кристаллизацией реакционной смеси состава:

2,2 Ыа20 • Оа20з • 128102 • ЗООН2О при 150°С с использованием в качестве

галлосодержащего сырья раствора нитрата галлия.

6. Разработан эффективный (гранулированный со связующим у-А^Оз -

30%мас.) морденитсодержащий адсорбент для осушки кислых газов, обладающий

динамической емкостью по парам воды 45 мг/см^.

88

7. Установлено, что цеолиты типа морденит в Н-форме обладают высокой

каталитической активностью в реакциях синтеза изопреноидных аналогов

а - токоферола, а также линейных димеров а-метилстирола.