

Микро-мезопористые материалы со структурой цеолита β : синтез, физико-химические и каталитические свойства

Монахова Ю. В.

студентка

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

E-mail: julchen@bk.ru

Создание материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой вызывает большой интерес среди специалистов в области катализа, так как эти материалы сочетают преимущества цеолитов (высокая кислотность и стабильность) и мезопористых молекулярных сит (наличие транспортных мезопор диаметром 2-10 нм). Одним из перспективных и универсальных методов для синтеза таких материалов является частичная рекристаллизация микропористых цеолитов в материалы с микро-мезопористой структурой. Особое значение имеет возможность придания дополнительных свойств цеолитам, уже нашедшим широкое практическое применение, например, цеолиту β .

Целью данной работы явилось изучение возможности получения материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой на основе цеолита β , исследование закономерностей такого синтеза и тестирование каталитических свойств полученных материалов.

Частичная рекристаллизация цеолитов включала следующие стадии: щелочную обработку, контакт цеолита с мицеллами ПАВ, гидротермальную кристаллизацию. В качестве исходных были использованы образцы промышленных цеолитов β с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25-84$. Полученные материалы охарактеризованы с использованием методов химического анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии.

При изучении влияния различных факторов на отношение объемов микро- и мезопор в полученных материалах было установлено, что оно зависит, главным образом, от степени деструкции цеолита β в растворе NaOH на первом этапе синтеза. Стабильность цеолитного каркаса в щелочном растворе зависит от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе цеолита, а доля микропор в объеме пор таких материалов может регулироваться в широких пределах (от 0.03 до 0.34).

При изучении кислотных свойств синтезированных материалов установлено, что рекристаллизация приводит к уменьшению концентрации кислотных центров. На ТПД-кривых образцов наблюдается смещение температурных максимумов к центру спектра, что может свидетельствовать о некотором «выравнивании» силы кислотных центров в процессе рекристаллизации. Значения концентрации кислотных центров в образцах коррелируют с величинами доли микропор, что может указывать на то, что кислотные свойства материалов с микро-мезопористой структурой связаны только с присутствием цеолитных фрагментов.

Каталитические свойства полученных материалов были исследованы в модельной реакции алкилирования бензола додецем-1. Целевыми продуктами реакции являются линейные фенилдодеканы, которые используются в качестве сырья для производства ПАВ, побочными – все нелинейные продукты алкилирования, включая алкилпроизводные ароматических углеводородов и дидодецилбензолы. Практически значимым в данной реакции является получение максимального выхода линейных фенилдодеканов, которые, с одной стороны, при обработке олеумом дают ПАВ наилучшего качества и, с другой стороны, легче других изомерных продуктов подвергаются биодegradации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при стабильно высокой конверсии (около 100 %), образец, содержащий 34% микропор, обеспечивает больший выход линейных фенилдодеканов, чем исходный цеолит β .

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (гранты 06-03-32914-а и 06-03-32830-а).