

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА БЕТА

© 2022 г. Е. Ю. Бразовская¹, *, О. Ю. Голубева¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Brazovskaya.ics@gmail.com

Поступила в редакцию 24.06.2021 г.

После доработки 27.07.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Проведена оптимизация условий гидротермального синтеза промышленно значимого цеолита со структурой Beta за счет уменьшения количества используемых токсичных реагентов (гидроксида тетраэтиламмония), выступающих в роли структуронаправляющих агентов, снижения температуры и сокращения времени синтеза относительно известной методики. В качестве факторов, позволяющих осуществить оптимизацию условий синтеза, рассмотрены использование перемешивания реакционной среды в ходе синтеза с применением реакторной системы Premex Avalon, добавление затравок цеолита Beta, а также старение исходного геля. Результаты рентгенофазового анализа и исследование морфологии образцов показали возможность синтеза цеолита Beta со средним диаметром частиц 200–300 нм при 130°C в течение 20 ч со значительным снижением количества гидроксида тетраэтиламмония в исходном геле (на 75%) относительно известных методик.

Ключевые слова: цеолит Beta, гидротермальный синтез, химический реактор**DOI:** 10.31857/S0132665121060044

Цеолит Beta представляет собой алюмосиликат с крупными порами, синтез которого впервые был осуществлен с использованием катиона тетраэтиламмония в качестве структуронаправляющего агента. Известно [1–6], что цеолит Beta обладает трехмерной системой широких прямолинейных каналов, образованных двумя политипами тетрагональной и моноклинной симметрии, которые связаны 12-членными кольцами с диаметром входного окна 0.55×0.55 и 0.64×0.75 нм. Наименьший диаметр пор цеолита Beta составляет 0.56 нм. Большой интерес к цеолиту Beta у исследователей связан с его каталитической активностью в сочетании с термической стабильностью и высокой удельной поверхностью ($420\text{--}1050 \text{ м}^2/\text{г}$) [7–9]. Цеолит Beta объединяет основные преимущества таких промышленно важных цеолитов как Y и ZSM-5. Цеолит Beta имеет промышленное значение в ряде реакций конверсии углеводородов, включая крекинг [10, 11], гидрокрекинг [12], алкилирование [13, 14], ацилирование [15], изомеризация [16] и преобразование биомассы [17], используется в качестве матрицы для стабилизации металлических кластеров и наночастиц [18]. Учитывая промышленную ценность данного цеолита, важное значение имеют условия его синтеза и возможность их оптимизации.

Наиболее распространенным способом получения цеолита Beta является гидротермальная кристаллизация из алюмосиликатных гелей соответствующих составов в при-

Таблица 1. Условия синтеза в печи при 140°C, (коэффициент заполнения 0.8)

| Образец | ТЕАОН в исходном геле | | Условия старения геля | | Время синтеза, ч | Затравка, % | Фаза (кристалличность, %) |
|---------|-----------------------|---|-----------------------|-------|------------------|-------------|---------------------------|
| | масса, г | снижение количества относительно методики [19], % | t, ч | T, °C | | | |
| 1 | 25.6 | 0 | Без старения | | 30 | 0 | Аморф. |
| 2 | 25.6 | 0 | 2 | 25 | 30 | 0 | Аморф. |
| 3 | 25.6 | 0 | 2 | 25 | 24 | 10.3 | Beta (90.3) |
| 4 | 25.6 | 0 | 2 | 25 | 40 | 0 | Beta (100) |
| 5 | 12.8 | 50 | 2 | 25 | 24 | 0 | Аморф. |
| 6 | 12.8 | 50 | 2 | 25 | 20 | 0 | Аморф. |
| 7 | 12.8 | 50 | 2 | 25 | 48 | 0 | Beta (96.0) |
| 8 | 12.8 | 50 | 2 | 25 | 20 | 10.3 | Beta (97.3) |
| 9 | 6.4 | 75 | 24 | 25 | 24 | 0 | Аморф. |
| 10 | 6.4 | 75 | 2 | 40 | 24 | 0 | Аморф. |
| 11 | 6.4 | 75 | 2 | 40 | 24 | 5.0 | Аморф. |

существовании ионов калия и натрия, а также органического структуронаправляющего агента, в качестве которого наиболее часто выступает гидроксид тетраэтиламмония [19–23].

В настоящей работе представлены результаты изучения возможности оптимизации синтеза цеолита Beta, а именно – исключения или уменьшения применения токсичных и агрессивных реагентов (гидроксида тетраэтиламмония), снижения температуры и уменьшения времени синтеза.

Для синтеза цеолита использовали реактивы высокой чистоты (Sigma-Aldrich): хлорид натрия, хлорид калия, гидроксид натрия (50 мас. % водный раствор), силикатный золь (LUDOX HS-40, 40 мас. %), тетраэтиламмония гидроксид (35 мас. % водный раствор), алюминат натрия (Al_2O_3 50–51%, Na_2O 40–45%, Fe_2O_3 0.05%). Все реагенты использовали без дополнительной очистки. Для проведения экспериментов применяли деионизированную воду с удельной проводимостью не более 0.2 мкСм/см, прошедшую обработку в системе “Водолей” (НПП Химэлектроника). Предварительно готовили алюмосиликатный гель с молярным составом $1.97\text{Na}_2\text{O} : 1.00\text{K}_2\text{O} : 12.5(\text{TEA})_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 50\text{SiO}_2 : 750\text{H}_2\text{O} : 2.9\text{HCl}$. Для приготовления исходных гелей раствор гидроксида тетраэтиламмония в количествах, указанных в табл. 1, смешивали с 0.14 г раствора хлорида натрия, 0.36 г хлорида калия и 0.57 г воды. Перемешивали в течение 5–10 мин до полного растворения компонентов. К полученному прозрачному раствору добавляли при перемешивании 18.47 г силикатного золя. Перемешивали до гомогенизации в течение 10 мин. В отдельном стеклянном стакане готовили раствор из гидроксида натрия и алюмината натрия, для этого смешивали 4.92 г воды с 0.17 г раствора гидроксида натрия и 0.45 г алюмината натрия до полного растворения алюмината натрия. Добавляли полученный раствор к гелю, перемешивали готовый гель в течение 10 мин пластиковой палочкой до гомогенизации.

Условия старения гелей и условия их термообработки представлены в табл. 1. Полученные кристаллические продукты фильтрованием отделяли от маточного раствора, многократно промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса или центрифугировали и высушивали в термостате при 100°C.

Таблица 2. Условия синтеза в химическом реакторе при 130°C за 20 ч (коэффициент заполнения 0,8, скорость перемешивания 500 об./мин)

| Образец | ТЕАОН в исходном геле | | Условия старения геля | Затравка, % | Продукт по результатам РФА |
|---------|-----------------------|---|-----------------------|-------------|----------------------------|
| | масса, г | снижение количества относительно методики [19], % | | | |
| 12 | 12.8 | 50 | Без старения | 5.0 | Beta (88.0) |
| 13 | 6.4 | 75 | Без старения | 5.0 | Beta (80.0) |

Оптимизацию методики получения цеолита Beta проводили путем гидротермальной обработки гелей соответствующих составов в стальных автоклавах объемом 40 мл с тефлоновыми тиглями в печах фирмы Memmert UN30 с точностью установки температуры от 0.1 до 0.5°C, а также в химических реакторах Premex Avalon (Швейцария). Контроль и поддержание температуры в реакторах осуществляли непосредственно в реакционной среде при помощи платиновой термопары и циркуляционного масляного термостата Huber CC-304B соответственно. Равномерность распределения тепла по объему реактору обеспечивали за счет специальной рамы с двумя блоками нагрева с изолированными медными стенками. Давление реакционной среды в автоклавах регистрировали при помощи цифровых датчиков давления Swagelok. Реакторная система была оснащена перемешивающим устройством с магнитной муфтой и приводом мешалки ИКА с электронным регулятором оборотов. Объем автоклава, изготовленного из никелевого сплава Hastelloy C276, составлял 60 мл.

В работах [21–23] время синтеза цеолита Beta составило 6–16 сут. Установлено (табл. 1 и 2), что за 20–30 ч синтеза при 130–140°C удается получить однофазный, достаточно хорошо закристаллизованный продукт как в реакторах Premex, так и в обычных автоклавах с тефлоновыми вкладышами (рис. 1). Полученные результаты согласуются с результатами, представленными в [19], где также описано получение цеолита Beta при 135°C за 20 ч.

С целью уменьшения использования токсичных реагентов, были проведены эксперименты по уменьшению добавляемого органического темплата (по сравнению с описанной методикой [19]), а также по уменьшению продолжительности и температуры гидротермальной обработки в присутствии затравок прокаленного цеолита Beta в количестве от 5 до 10 мас. % [24].

Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation SmartLab 3. Степень кристалличности образцов была определена на основе трех характерных рефлексов цеолита Beta при углах Брэгга 7.7°, 22.1° и 22.4°. Среди всех синтезированных образцов цеолита Beta был выбран в качестве эталона со 100% кристалличностью тот, в котором сумма интенсивностей дифракции этих трех рефлексов была наивысшей, а кристалличность других образцов рассчитывалась согласно эталону [21].

Как следует из представленных результатов (табл. 1 и 2), однофазные достаточно хорошо закристаллизованные образцы цеолитов могут быть получены при 140°C при уменьшении количества гидроксида тетраэтиламмония на 50% (относительно известных ранее методик) (образец 7). При этом время старения геля при комнатной температуре составляет 2 ч. Уменьшение продолжительности синтеза с 48 до 20 ч может быть достигнуто путем использования затравок цеолита Beta в количестве 10% от общей массы геля (образец 8). Снижение количества гидроксида тетраэтиламмония на

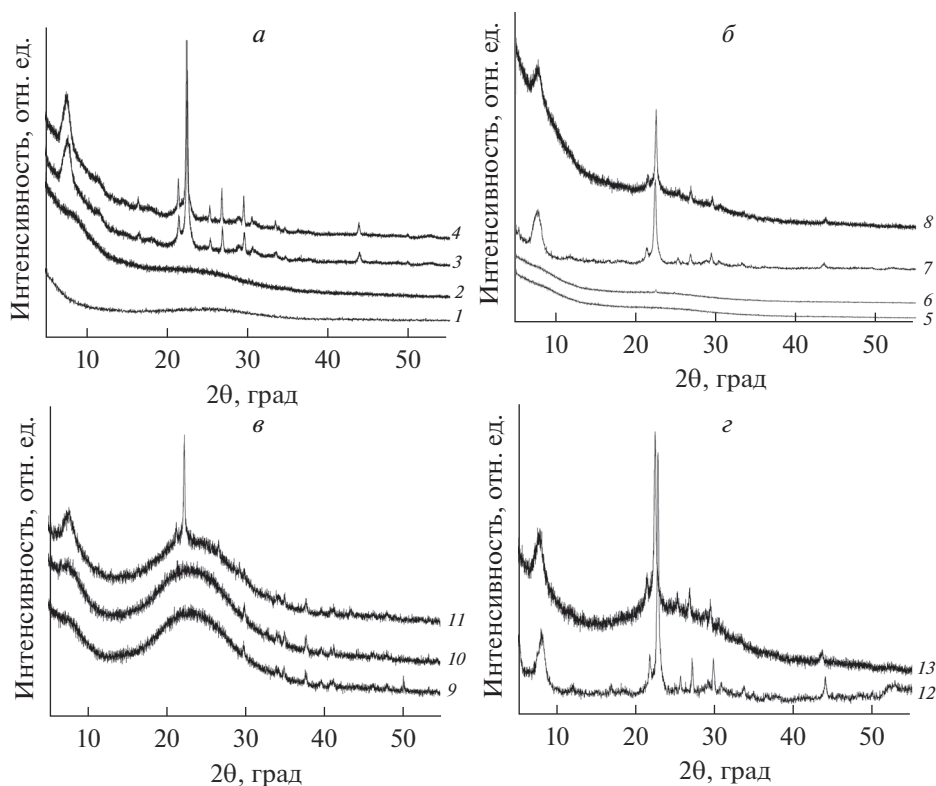


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в печи: без уменьшения количества ТЕАОН (а), с уменьшением на 50% ТЕАОН (б), с уменьшением на 75% ТЕАОН (в), образцы цеолита Beta, полученные в химическом реакторе (г). Приведенные на дифрактограммах числовые обозначения кривых соответствуют номерам образцов, указанным в табл. 1 и 2.

75% не привело при данной температуре и продолжительности синтеза к получению кристаллического продукта.

В условиях синтеза в химическом реакторе с перемешиванием со скоростью 500 об./мин без предварительного старения хорошо закристаллизованные образцы цеолита Beta могут быть получены при 130°C в течение 20 ч как с 50%, так и 75% снижением количества гидроксида тетраэтиламмония при условии использования 5% заправки цеолита Beta (Образцы 12 и 13). По данным сканирующей электронной микроскопии, выполненной на приборе VEGA3 TESCAN, получены сферические частицы. Диаметр частиц цеолита при этом изменяется незначительно и составляет 200–300 нм (рис. 2).

Показана возможность синтеза цеолита Beta со значительным уменьшением количества токсичных реагентов (снижение содержания гидроксида тетраэтиламмония на 75% относительно известных методик) и без старения исходных гелей в течение 20 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30019) в части проведения исследования образцов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии и госзадания (АААА-А19-119022290092-5) в части синтеза образцов.

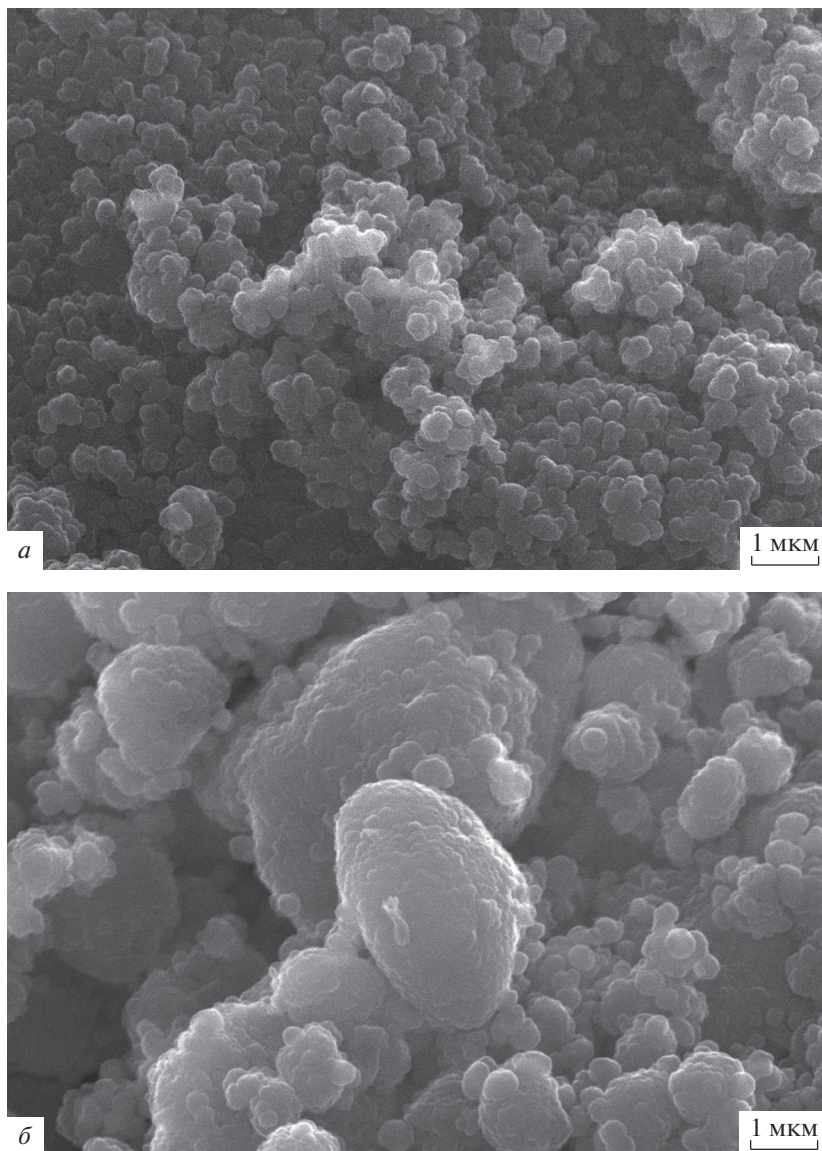


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов Бета, полученных в химическом реакторе с уменьшением количества ТЕАОН: на 50% (образец 12) (а), на 75% (образец 13) (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cambor M.A., Mifsud A., Pérez-Pariente J.* Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta // *Zeolites*. 1991. V. 11. № 8. P. 792–797.
2. *Zaiku X., Qingling C., Chengfang Z.* Influence of Citric Acid Treatment on the Surface Acid Properties of Zeolite Beta // *The J. Physical Chemistry B*. 2000. V. 104. № 13. P. 2853–2859.
3. *Newsam J.M., Treacy M.M.J., Koetsier W.T., Gruyter C.B.* Structural characterization of zeolite beta // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1988. V. 420. № 1859. P. 375–405.

4. *Sakthivel A., Iida A., Komura K., Sugi Y.* The beta-zeolite synthesized by dry-gel conversion method without the use of sodium hydroxide: characterization and catalytic behaviors // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. V. 9. № 1. P. 475–83.
5. *Lee J.-K., Rhee H.-K.* Characteristics of Pt/H-beta and Pt/H-mordenite catalysts for the isomerization of n-hexane // *Catalysis Today.* 1997. V. 38. № 2. P. 1235–242.
6. *Leu L., Hou L., Kang B., Li C., Wu S., Wu J.* Synthesis of zeolite β and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H- β catalysts // *Appl. Catal.* 1991. V.69. № 1. P. 49–63.
7. *Lu T., Yan W., Xu R.* Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 8. P. 1938–1951.
8. *Sakthivel A., Iida A., Komura K., Sugi Y.* The beta-zeolite synthesized by dry-gel conversion method without the use of sodium hydroxide: characterization and catalytic behaviors // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2009. V. 9. № 1. P. 475–483.
9. *You H.-S., Jin H., Mo Y.-H., Park S.-E.* CO₂ adsorption behavior of microwave synthesized zeolite beta // *Materials Letters.* 2013. V. 108. P. 106–109.
10. *Tarach K., Gora-Marek K., Tekla J., Brylewska K., Datka J., Mlekodaj K., Makowski W., Igualada Lopez M.C., Martinez Triguero J., Rey F.* Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility // *J. Catal.* 2014. V. 312. P. 46–57.
11. *Bonetto L., Cambor M.A., Corma, Perez-Pariente A.J.* Optimization of zeolite- β in cracking catalysts influence of crystallite size // *Appl. Catal.* 1992. V. 82. № 1. P. 37–50.
12. *Reddy K.S.N., Rao B.S., Shiralkar V.P.* Alkylation of benzene with isopropanol over zeolite beta // *Appl. Catal., A.* 1993. V. 95. № 1. P. 53–63.
13. *Bellussi G., Pazzuconi G., Perego C., Girotti G., Terzoni G.* Liquid-Phase Alkylation of Benzene with Light Olefins Catalyzed by β -Zeolites // *J. Catal.*, 1995. V. 157. P. 227–234.
14. *Freese U., Heinrich F., Roessner F.* Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites // *Catal. Today.* 1999. V. 49. № 1–3. P. 237–244.
15. *Botella P., Corma A., Lopez-Nieto J.M., Valencia S., Jacquot R.* Acylation of Toluene with Acetic Anhydride over Beta Zeolites: Influence of Reaction Conditions and Physicochemical Properties of the Catalyst // *J. Catal.* 2000. V. 195. № 1. P. 161–168.
16. *Lee J.-K., Rhee H.-K.* Sulfur tolerance of zeolite beta-supported Pd–Pt catalysts for the isomerization of n-hexane // *J. Catal.* 1998. V. 77. № 2. P. 208–216.
17. *Dijkmans J., Dusselier M., Gabriels D., Houthoofd K., Magusin P.C.M.M., Huang S., Pontikes Y., Trekels M., Vantomme A., Giebler L., Oswald S., Sels B.F.* Cooperative Catalysis for Multistep Biomass Conversion with Sn/Al Beta Zeolite // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 2. P. 928–940.
18. *Golubeva O.Yu., Ul'yanova N.Y.* Stabilization of silver nanoparticles and clusters in porous zeolite matrixes with Rho, Beta, and paulingite structure // *Glass Phys. Chem.* 2015. V. 41. № 5. P. 537–544.
19. *Pérez-Pariente J., Miguel Cambor M.* Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Second edition / Ed. by *Robson H., Petter Lillerud K.* Amsterdam: Elsevier. 2001. P. 405.
20. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016. V. 224. P. 271–276.
21. *Tamer N.H.* Synthesis and characterization of zeolite Beta. A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University. 2006. P. 95.
22. *Bhat R.N., Kumar R.* Synthesis of Zeolite Beta Using Silica Gel as a Source of SiO₂ // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 1990. V. 48. № 4. P. 453–466.
23. *Eapen M.J., Reddy K.S., Shiralkar V.P.* Hydrothermal crystallization of zeolite Beta using tetraethylammonium bromide // *Zeolites.* 1994. V. 14. № 4. P. 295–302.
24. *Zhang H., Xie B., Meng X., Müller U., Yilmaz B., Feyen, M. Xiao, F.-S.* Rational synthesis of Beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2013 № 180. P. 123–129.