

ВЛИЯНИЕ ТИПА ОРГАНИЧЕСКОГО ТЕМПЛАТА НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ZSM-23

© Л. В. Пирютко, М. В. Парфенов, А. И. Лысиков, Е. Ю. Герасимов

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: pirutko@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 18 августа 2019 г.

После доработки 14 октября 2019 г.

Принята к публикации 14 октября 2019 г.

Изучено влияние типа используемого органического темплата из ряда: пирролидин, диметилформамид, N-метилпирролидон — на физико-химические свойства цеолита структуры MTT (типа ZSM-23). Для каждого темплата определены оптимальные состав реакционной смеси и условия синтеза ZSM-23. Применение относительно недорогих органических темплатов диметилформамида и N-метилпирролидона позволяет получать фазово-чистый цеолит топологии MTT с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 60 до 100, кислотные характеристики которого аналогичны цеолитам, полученным с дорогостоящим и не производящимся в России пирролидином. Диметилформамид обеспечивает получение цеолита ZSM-23 с выходом более 95% в расчете на использованный кремнезем и с улучшенными текстурными характеристиками: объем микропор составляет $0.08\text{--}0.09\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$, общий объем пор $0.3\text{--}0.35\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Анализ особенностей синтезов с разными темплатами позволил отнести диметилформамид к наиболее подходящим из них для использования в технологическом процессе получения цеолита MTT (типа ZSM-23).

Ключевые слова: цеолит MTT; ZSM-23; темплат; гидротермальная кристаллизация

DOI: 10.1134/S0044461819120053

Цеолиты — ключевые компоненты современных высокотехнологичных катализаторов, широко используемых в нефтяной и нефтехимической отраслях. В последние десятилетия значительный промышленный интерес представляют цеолитные материалы со структурой MTT. Микропористое пространство этого класса цеолитов образовано однонаправленными параллельными каналами с диаметром сечения $4.5 \times 5.2\text{ \AA}$. Данную структуру имеет несколько типов кристаллических материалов: ZSM-23, SSZ-32, EU-13, ISI-4, KZ-1 и SSZ-95. Интерес к этим цеолитам связан с их уникальными адсорбционными, кислотными и каталитическими свойствами, особенно в реакциях гидроизомеризации n-парафинов [1–5], изомеризации ксилолов с целью получения параизомера [6], олигомеризации бутенов [7] и изомеризации этиленоксида в ацетальдегид [8]. Наиболее востребованным из них является цеолит ZSM-23, так как составляет основу катализаторов фирм Chevron (процесс ISODEWAXING) и ExxonMobil (процесс Mobil Isomerization Dewaxing) для процессов полу-

чения низкозастывающих малосернистых дизельных топлив Евро-5 [9]. Активным компонентом катализаторов для упомянутых процессов служит платина концентрацией около 0.3 мас%. В настоящее время цеолит ZSM-23 производится компанией Zeolyst International (США) и рядом китайских компаний. В России промышленное производство ZSM-23 отсутствует. Одним из важнейших этапов в создании отечественной технологии производства цеолита является выбор метода его синтеза. Прежде всего должны быть учтены технологические, экономические и экологические аспекты использования темплатов разной природы, а также наличие их промышленного производства в России.

Все представленные в научно-технической и патентной литературе варианты синтезов цеолитов структуры MTT предполагают использование азотсодержащих органических соединений в качестве темплатов. Исключение составляют лишь несколько вариантов синтеза с низшими спиртами и гликолями, не позволяющие получать образцы без примеси по-

сторонних фаз [10]. Впервые ZSM-23 был получен с использованием пирролидина [11, 12]. В России этот реагент не производится, а цена его высока. Азотсодержащие соединения, используемые в синтезе цеолитов структуры МТТ, в том числе и ZSM-23, представляют собой малые нейтральные амины, диамины, некоторые циклические амины, четвертичные аммониевые основания, алкилдиаммониевые и алкилтриаммониевые соли, а также соединения имидазолиевого ряда [13–15]. Хотя среди указанного широко круга соединений почти не встречается массивных молекул, а алкилдиаммониевые соединения имеют цепочечное неразветвленное строение C_3 – C_{12} , это, как правило, дорогостоящие соединения. Тем не менее к настоящему времени в специальной литературе приводится несколько вариантов синтезов цеолита данной структуры с использованием относительно недорогих производимых в России соединений: диметиламина [15], изопропиламина [16], алкилформамидов [17]. Существуют и сообщения о получении ZSM-23 в отсутствие органического темплата [18].

Как и в случае других цеолитов, обоснование выбора метода синтеза цеолита ZSM-23 подчинено главной задаче — возможности получения фазово-чистых образцов, обладающих оптимальным для получения конкретного катализатора удельным объемом пор и уровнем кислотности, а также, что не менее важно, морфологией, обеспечивающей достаточную доступность микропористого пространства для молекул реагентов. Сопоставление физико-химических свойств ZSM-23, полученных разными авторами, весьма затруднено, что связано с различиями в исходных реагентах и технологических параметрах, применяемых как непосредственно в синтезе цеолита, так и в ходе постсинтетических обработок. В литературе также отсутствуют данные о влиянии метода и условий синтеза, в том числе типа органического темплата, на выход кристаллической фазы ZSM-23, что нельзя не учитывать при коммерциализации процесса получения этого цеолита.

Целью данной работы являлось изучение влияния типа темплата (пирролидина, диметилформамида и N-метилпирролидона, а также бестемплатного синтеза) на структурные, морфологические и текстурные свойства, а также на количественный выход цеолита ZSM-23. Выбор диметилформамида и N-метилпирролидона, широко используемых в промышленной химии в качестве растворителей, обусловлен главным образом их доступностью и относительно невысокой ценой. Немаловажным фактором является также меньшая токсичность этих темплатов.

Экспериментальная часть

Синтез цеолитов. Цеолиты структуры МТТ были получены с использованием органических темплатов: пирролидина (C_4H_9N , $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) (ПР), N,N-диметилформамида [$(CH_3)_2NC(O)H$, 99% , ч.д.а., ГОСТ 20289–74] (ДМФА) и N-метилпирролидона (C_4H_9NO , $\geq 99\%$, ч.д.а.) (МП). Также был синтезирован образец бестемплатным методом (БТ), т. е. в отсутствие какого-либо органического компонента. В качестве источников кремния и алюминия использовали кремнезоль (30% SiO_2 , Ludox AS30, DuPont) и алюминия сульфат [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich].

Образцы с пирролидином получены по методике [11]. Образцы с ДМФА синтезировали по методике [17], с тем отличием, что гидротермальной кристаллизации подвергали более концентрированный гидрогель в условиях специального режима перемешивания. Это позволило значительно сократить (до 24 ч) время получения фазово-чистых образцов с $SiO_2/Al_2O_3 = 60$ и 100 при $165^\circ C$. Образец ZSM-23-ДМФА-100-NaOH был получен путем постсинтетической обработки цеолита в 0.5 М растворе NaOH при $T = 50^\circ C$ в течение 2 ч. Методика получения цеолита с N-метилпирролидоном была разработана авторами данной работы, а бестемплатного синтеза (индекс БТ) заимствована из работы [18]. Отличие заключалось в использовании периодического режима перемешивания в ходе гидротермальной кристаллизации. Это позволило получить бестемплатные цеолиты без примеси аморфного материала. В ходе получения всех образцов реакционную смесь с мольным соотношением компонентов, указанным в табл. 1, выдерживали в гидротермальных условиях при температурах от 165 до $177^\circ C$ от 10 до 100 ч в герметичном реакторе. Все синтезы выполнялись в реакторе объемом 0.6 л (Parr Instrument, США) с перемешиванием якорной мешалкой со скоростью до 90 об·мин⁻¹. По окончании синтеза твердую фазу отделяли от маточного раствора путем фильтрации, промывали дистиллированной водой, сушили 18 ч при комнатной температуре и 8 ч при $110^\circ C$. В процессе перевода в H^+ -форму цеолиты прокаливали при $550^\circ C$ в течение 3 ч для удаления органического темплата. Далее цеолит подвергали ионному обмену в 1 М растворе NH_4NO_3 с последующей фильтрацией, промывкой водой и сушкой при комнатной температуре в течение 18 ч и при $110^\circ C$ в течение 8 ч. Образцы в NH_4^+ -форме прокаливали при $480^\circ C$ в течение 2 ч. Выход цеолита по кремниевому сырью определяли по формуле

$$Y = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$m_1 = m_{\text{кремнезоль}} \cdot \frac{W_{\text{кремнезоль}}}{100}, \quad (2)$$

где $m_{\text{кремнезоль}}$ — масса раствора кремнезоля (г), $W_{\text{кремнезоль}}$ — массовая доля SiO_2 в коллоидном растворе кремнезоля (%);

$$m_2 = m_{\text{образца}} \cdot 0.98, \quad (3)$$

где $m_{\text{образца}}$ — масса образца цеолита (г), 0.98 — массовая доля SiO_2 в полученном образце после прокаливания при 480°C в течение 2 ч.

Характеризация синтезированных цеолитов. Содержание Al и Na в образцах цеолитов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), используя ICP спектрометр OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в образцах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) путем анализа спектров, полученных на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием немонохроматизированного излучения $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ эВ, 200 Вт).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в диапазоне углов $2\theta = 4\text{--}50^\circ$ (излучение $\text{CuK}\alpha$).

Текстурные характеристики цеолитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°C на установке ASAP 2010 (Micromeritics Corp., США). Перед адсорбцией азота образцы подвергали обработке в вакууме при 250°C в течение 10 ч.

Для исследования кислотных свойств цеолитов использовали метод температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) в адсорбционной установке в полуавтоматическом режиме. 1 г цеолита засыпали в зону реактора с контролируемой температурой. Предварительное прокаливание образца проводили в токе гелия $1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в термопрограммируемом режиме от комнатной температуры до 600°C . После этого образец охлаждали до 100°C в токе гелия и проводили адсорбцию аммиака в течение 5 мин. Измерение ТПД аммиака проводили при линейном разогреве ($10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$) слоя образца и постоянной скорости подачи гелия $1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве детектора использовали масс-спектрометр.

Морфологию образцов оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) (ускоряющее напряжение 200 кВ).

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены условия синтеза образцов, а именно вид органического темплата, состав геля, подвергаемого гидротермальной кристаллизации, и технологические параметры процесса (время и температура). Шифр образцов содержит сведения о типе структуры, виде используемого темплата и мольном отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном геле. Все параметры были установлены и признаны оптимальными для данного типа реагентов в результате предварительного исследования влияния условий синтеза на

Таблица 1
Условия синтеза цеолитов ZSM-23

Образец	Темплат (Т)	Мольное отношение компонентов реакционной смеси				Условия синтеза		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите по данным		Выход цеолита, %
		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	T/ SiO_2	ОН/ SiO_2	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	T, °C	время, ч	АЭС-ИСП	РФЭС	
ZSM-23-ПП-60	Пирролидин	60	0.43	0.05	12–15	177	50	61	71	92 ± 3
ZSM-23-ПП-100	Пирролидин	100	0.46	0.14	46	177	28	101	82	92 ± 3
ZSM-23- ДМФА-60	Диметилформамид	60	0.85	0.72	34	175	100	60	60	>95
ZSM-23- ДМФА-100	Диметилформамид	100	0.7	0.7	35	165	24	96	93	>95
ZSM-23-МП-60	N-Метилпирролидон	60	0.56	0.62	44	165	17	40	40	65 ± 3
ZSM-23-МП-100	N-Метилпирролидон	102	0.56	0.62	44	165	12	63	58	62 ± 3
ZSM-23-БТ-100	Без темплата	100	—	0.6	35	165	10	44	40	44 ± 2

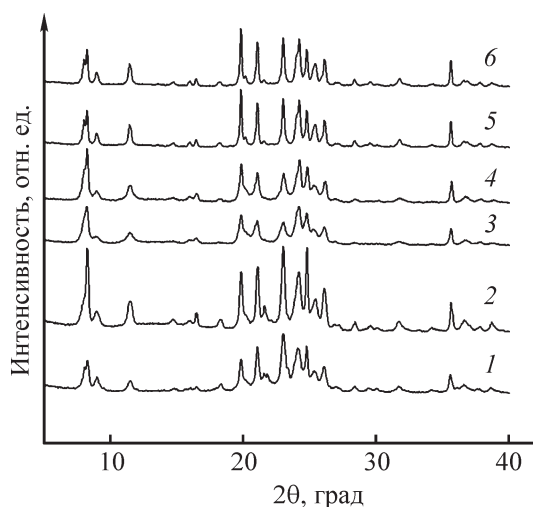


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы цеолитов.
 1 — ZSM-23-PP-60, 2 — ZSM-23-PP-100,
 3 — ZSM-23-DMФА-60, 4 — ZSM-23-DMФА-100,
 5 — ZSM-23-МП-100, 6 — ZSM-23-БТ.

свойства получаемых материалов. В данной области составов реакционной смеси все продукты представляли собой цеолиты структуры МТТ (типа ZSM-23). Для исследования физико-химических характеристик были выбраны образцы, практически не содержащие, по данным РФА, посторонних кристаллических фаз и аморфного материала.

На рис. 1 приведены порошковые дифрактограммы образцов. Как видно, все они имеют характерные для цеолитов структуры МТТ рефлексы [19], т. е. все использованные темплаты при соблюдении оптимальных T и времени проведения процесса позволяют получить фазово-чистые материалы. Силикатный модуль (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) цеолитов, полученных с N-метилпирролидоном и без темплата, оказался значительно ниже (40 и 60 вместо 60 или 100 соответственно) этого отношения в реакционной смеси, что свидетельствует о неполном использовании кремниевого сырья, т. е. низком выходе продукта. Величины выходов цеолитов рассчитаны по формуле (1) и приведены в табл. 1.

Несмотря на общность типа структуры полученных цеолитов, вид используемого органического темплата в значительной степени влияет на их текстурные характеристики. Как показывают данные табл. 2, использование ДМФА позволяет синтезировать образцы, объем микропор ($V_{\text{микро}}$) которых составляет величину 0.08–0.09 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Что касается пирролидина и N-метилпирролидона, то их применение приводит к получению ZSM-23 с несколько меньшим удельным объемом микропор, $V_{\text{микро}}$ около 0.06 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Такая разница (примерно 25%) в $V_{\text{микро}}$ может либо отражать истинное положение вещей, либо говорить о более выраженных диффузионных ограничениях в одномерных каналах цеолита структуры МТТ, полученных с пирролидином и N-метилпирролидоном. Проблему диффузионных ограничений в какой-то степени помогает решить создание иерархичной микро-мезопористой текстуры, в которой доля транспортных мезопор диаметром от 2 до 200 нм достаточно велика, а образуются они без ущерба для микропористого пространства [20–22]. Наиболее распространенным и действенным приемом увеличения мезопористости в цеолите является так называемая деагломерация путем частичного десилилирования в растворе щелочи. Образец ZSM-23-DMФА-100-NaOH был получен путем постсинтетической обработки цеолита ZSM-23-DMФА-100 в 0.5 М растворе NaOH. Действительно, щелочная обработка цеолита позволяет более чем на 30% увеличить общий объем пор ($V_{\text{общ}}$) за счет увеличения доли мезопор и сохранить на прежнем уровне значение удельного объема микропор ($V_{\text{микро}}$).

Фактор иерархичности (FH), введенный Пересом–Рамиресом [23], помогает оценить качество получаемого цеолита с этой точки зрения, вычисляется на основе текстурных характеристик: $\text{FH} = V_{\text{микро}} \cdot S_{\text{мезо}} / V_{\text{общ}} \cdot S_{\text{ВЕТ}}$, его значения для полученных образцов приведены в табл. 2.

Обращает на себя внимание, что по удельным величинам общего объема пор ($V_{\text{общ}}$), объема мезопор ($V_{\text{мезо}}$) и соответственно по величине внешней поверхности ($S_{\text{мезо}}$) и FH полученного цеолита темплаты можно расположить в следующем порядке: ДМФА > ПР > МП > БТ.

Такая характеристика, как отношение $V_{\text{мезо}}/V_{\text{микро}}$ (рис. 2), позволяет оценить степень доступности микропористого пространства для молекул-реагентов, особенно наиболее массивных из них. Для цеолитов с ДМФА и пирролидином эта величина находится в интервале 2.0–2.8, и может быть даже увеличена ($V_{\text{мезо}}/V_{\text{микро}} = 3.4$) путем частичного десилилирования цеолита (образец ZSM-23-DMФА-100-NaOH) в щелочном растворе. Для образцов с N-метилпирролидоном доля наноразмерных пор (мезопор) несколько ниже (табл. 2). Интересно, что бестемплатный цеолит обладает относительно малым удельным $V_{\text{общ}}$, но имеет довольно большую величину $V_{\text{микро}}$ (0.083 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), практически равную $V_{\text{мезо}}$ этого цеолита ($V_{\text{мезо}}/V_{\text{микро}} \approx 1$). Рис. 2 позволяет сделать вывод, что синтезы с ДМФА приводят к получению цеолитов с большим удельным объемом пор за счет увеличенной мезопористости

Таблица 2
Химический состав и текстурные характеристики цеолитов ZSM-23

Образец	Химический состав, мас%		Текстурные характеристики						
	Al	Na	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	$V_{\text{общ}}$	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{микро}}$	$S_{\text{мезо}}$	$V_{\text{мезо}}/V_{\text{микро}}$
			см ³ ·г ⁻¹			м ² ·г ⁻¹			
ZSM-23-ПР-60 FH=0.06	1.33	0.004	0.06	0.124	0.202	204	138	43	2.0
ZSM-23-ПР-100 FH=0.06	0.80	0.004	0.06	0.168	0.249	227	146	56	2.7
ZSM-23-ДМФА-60 FH=0.06	1.35	0.01	0.09	0.255	0.347	298	221	67	2.8
ZSM-23-ДМФА-100 FH=0.06	0.85	0.004	0.086	0.230	0.299	260	207	56	2.7
ZSM-23-МП-60 FH=0.05	2.17	0.03	0.06	0.117	0.169	173	153	23	1.9
ZSM-23-МП-100 FH=0.05	1.50	0.02	0.06	0.087	0.141	167	153	20.4	1.45
ZSM-23-БТ-40 FH=0.04	2.0	0.004	0.083	0.090	0.166	226	216	17	1.1
ZSM-23-ДМФА-100-NaOH FH=0.06	0.98	0.02	0.096	0.331	0.425	345	250	86	3.4

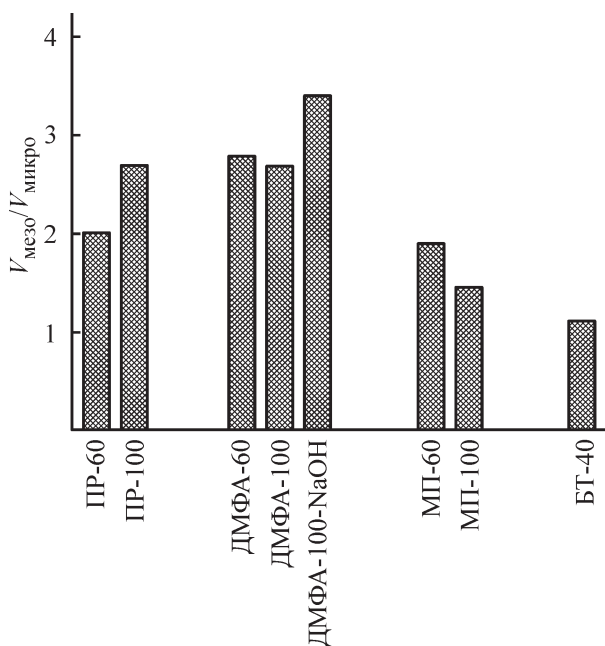


Рис. 2. Отношение $V_{\text{мезо}}/V_{\text{микро}}$ в цеолитах ZSM-23 с разными темплатами.

по сравнению с цеолитами на основе пирролидина, N-метилпирролидона и бестемплатными синтезами.

Кислотные свойства цеолитов МТТ (типа ZSM-23) в значительной мере определяют их каталитические свойства в реакциях изомеризации [24, 25]. Тем не менее в специальной литературе в основном приводятся и анализируются спектры ТПД NH_3 содержащих благородные металлы бифункциональных катализаторов на основе этих цеолитов. Как и другие 10-MR цеолиты, ZSM-23 обладают слабыми [среднетемпературный пик (СТ), температура десорбции NH_3 около 200°C] и сильными кислотными центрами (КЦ) [высокотемпературный пик (ВТ), температура десорбции NH_3 в интервале 400–500°C] (рис. 3). Низкотемпературный (НТ) пик соответствует удалению физически адсорбированного NH_3 .

В ряде работ [26, 27] экспериментально показано, что кислотные свойства ZSM-23, определенные по ТПД NH_3 , близки к свойствам цеолитов ZSM-5. Для образцов с разными темплатами согласно методу ТПД количество сильных кислотных центров (КЦ), рассчитанное из интенсивности высокотемпературного пика, варьируется в пределах 130–160 мкмоль·г⁻¹

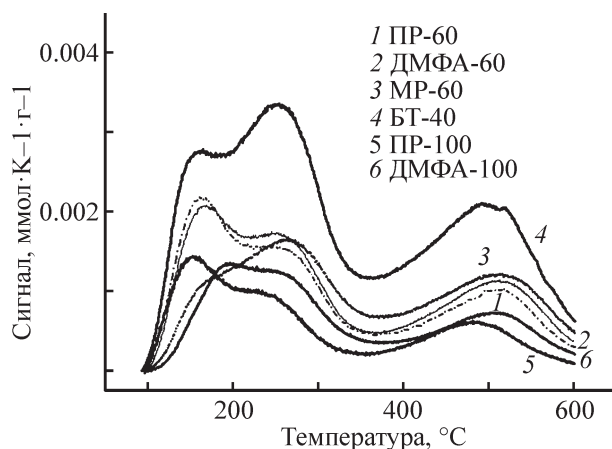


Рис. 3. Спектры термопрограммируемой десорбции аммиака цеолитов ZSM-23.

1 — ZSM-23-PP-60, 2 — ZSM-23-DMFA-60,
3 — ZSM-23-MP-60, 4 — ZSM-23-BT-40,
5 — ZSM-23-PP-100, 6 — ZSM-23-DMFA-100.

для $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ и $175\text{--}375$ $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ для $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 60$ (табл. 3) и изменяется в следующем порядке: $\text{BT} > \text{MP-60} > \text{DMFA-60} \approx \text{PP-60} > \text{DMFA-100} \approx \text{PP-100}$. Такая последовательность говорит о том, что концентрация сильных кислотных центров определяется концентрацией Al в образцах и практически не зависит от вида используемого темплата. Действительно, при сопоставлении общего количества Al в образце с концентрацией в нем же кислотных центров видно (табл. 3), что в разных образцах примерно равная доля Al находится в составе кислотных центров — от 70% для бестемплатного

образца, до 80–90% для образцов с DMFA. Не наблюдается и существенных различий при расчете доли Al в составе сильных кислотных центров, эта величина составляет от 30 до 40%. В работе [28], посвященной использованию цеолита MTT в составе эффективного катализатора изодепарафинизации углеводородного сырья, специально отмечается, что соотношение слабых и сильных кислотных центров должно находиться в интервале 2–3. В нашем же случае количество слабых кислотных центров превышает сильные кислотные центры не более чем в 1.5 раза (табл. 3 — величины $\sum c_{\text{NH}_3}$ СТ/ВТ). Вид темплата не влияет и на силу кислотных центров: $T_{\text{макс}}$ среднетемпературных и высокотемпературных пиков приблизительно равны, т. е. различаются не более чем на 5%.

При выборе метода получения любого цеолита, в том числе и цеолита ZSM-23, нельзя не учитывать влияние природы органического темплата на морфологические характеристики цеолита. Вытянутые в направлении цеолитных каналов игольчатые кристаллы характерны для целого ряда одномерных цеолитов и, в частности, для цеолитов со структурой MTT, при этом наблюдается также и небольшое влияние вида использованного темплата [16–18, 29]. Для ZSM-23, полученных разными методами, имеются различия в отношении длины кристаллов к их диаметру [30] и степени агломерированности игольчатых первичных кристаллов. С учетом того что входы в каналы расположены в торцах игл, доступность кислотных и других активных центров, расположенных в каналах цеолита, будет определяться именно этими особенностями морфологии.

Таблица 3

Данные термопрограммируемой десорбции NH_3 для цеолитов ZSM-23

Цеолит	Среднетемпературный пик		Высокотемпературный пик		c_{Al} , $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$	Доля Al в составе		$\sum c_{\text{NH}_3}$ СТ/ВТ
	$T_{\text{макс}}$, °C	$\sum c_{\text{NH}_3}$, $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$	$T_{\text{макс}}$, °C	$\sum c_{\text{NH}_3}$, $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$		КЦ	КЦ с $T_{\text{макс}} > 480^\circ\text{C}$	
ZSM-23-PP-60	243	238	494	175	493	0.84	0.35	1.4
ZSM-23-PP-100	224	142	474	95	296	0.80	0.32	1.5
ZSM-23-DMFA-60	234	231	482	181	500	0.82	0.36	1.3
ZSM-23-DMFA-100	248	171	492	118	315	0.92	0.37	1.45
ZSM-23-MP-60	256	247	498	243	804	0.61	0.30	1.0
ZSM-23-MP-100	236	206	503	228	556	0.78	0.41	0.9
ZSM-23-BT-40	249	313	487	277	851	0.70	0.33	1.1
ZSM-23-DMFA-100-NaOH	228	146	479	99	363	0.67	0.27	1.5

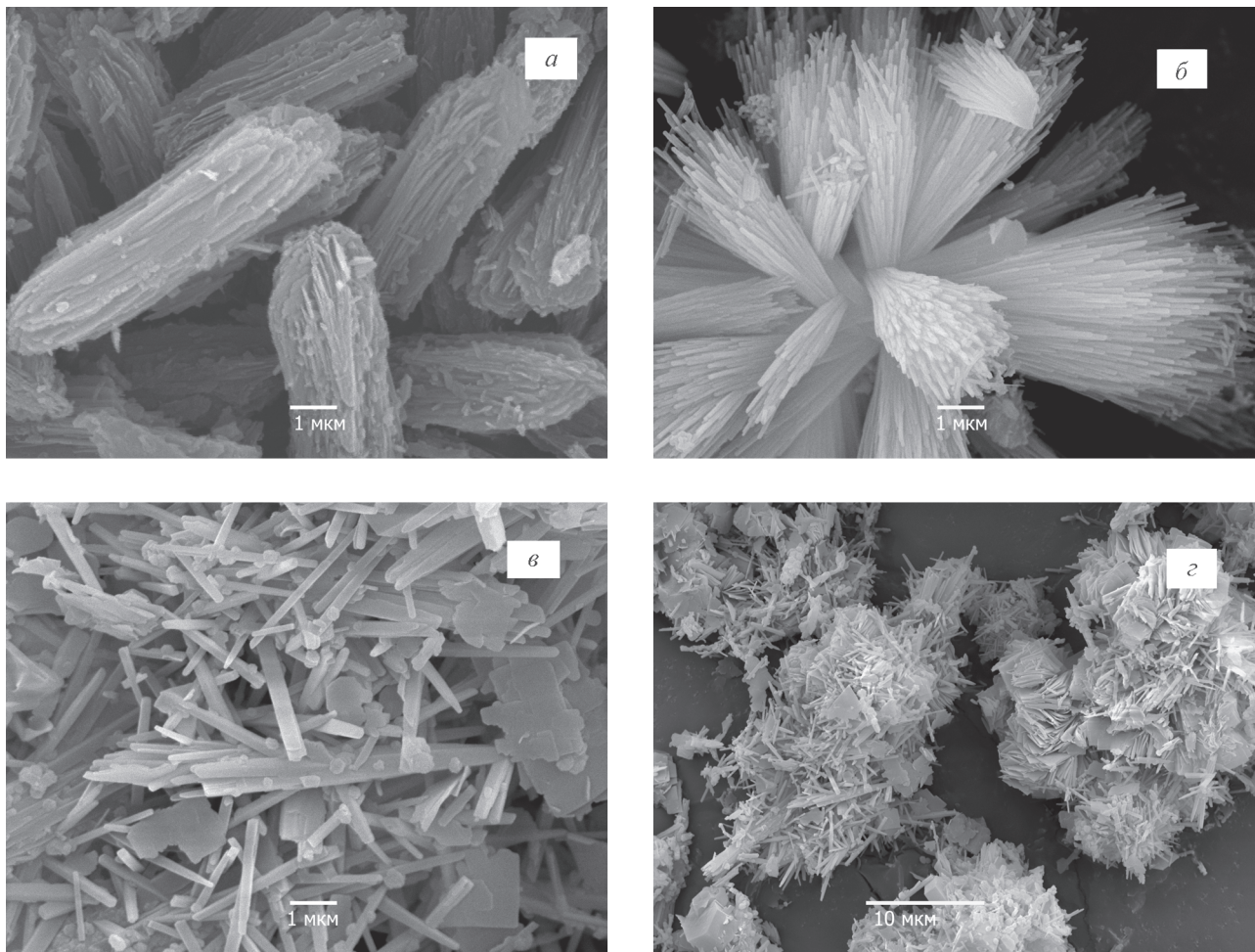


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ цеолитов, полученных с пирролидином, ДМФА и без темплата.

a — ZSM-23-PP-100, *б* — ZSM-23-DMFA-100; *в*, *г* — ZSM-23-БТ-40.

На рис. 4 приведены микрофотографии сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) цеолитов с пирролидином, ДМФА и без темплата. Как видно, замена пирролидина (рис. 4, *a*) на ДМФА (рис. 4, *б*) приводит к образованию более рыхлых агрегатов из игольчатых кристаллов более правильной формы размером 5–10 мкм длиной и менее 0,1 мкм шириной. Эти данные вполне согласуются с текстурными характеристиками этих образцов, в которых весьма велика доля мезопор в общем объеме пор. В то же время бестемплатный образец состоит из более толстых (около 0,5 мкм) и более плотно уложенных в крупные более 20 мкм агрегаты брусков длиной 3–10 мкм (рис. 4, *в*, *г*). Варьирование содержания алюминия ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ или 100) в образцах практически не изменяет их морфологических характеристик.

Как показывают микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (рис. 5), индивидуальные кристаллы образцов цеолитов независи-

мо от вида темплата представляют собой игольчатые частицы шириной 20–50 нм, вытянутые в направлении одномерных каналов. Два образца с ДМФА — с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, обработанный NaOH (рис. 5, *a* и 5, *б*), — состоят из более рыхлых агрегатов тонких нитевидных индивидуальных кристаллов, что подтверждает их более выраженную мезо-микропористую текстуру. Как видно из этих данных, цеолиты с разным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ различаются по своим текстурным характеристикам. В то же время, как уже отмечалось, обработка NaOH готового цеолита также приводит к разрыхлению цеолитных агрегатов за счет коррозионного действия щелочи.

Можно предположить, что подобные особенности морфологии дадут преимущества при получении формованных со связующим катализаторов на основе таких цеолитов. В результате синтезов с МП и без темплата получаются близкие по морфологии образцы: плотные агрегаты из одиночных кристаллов

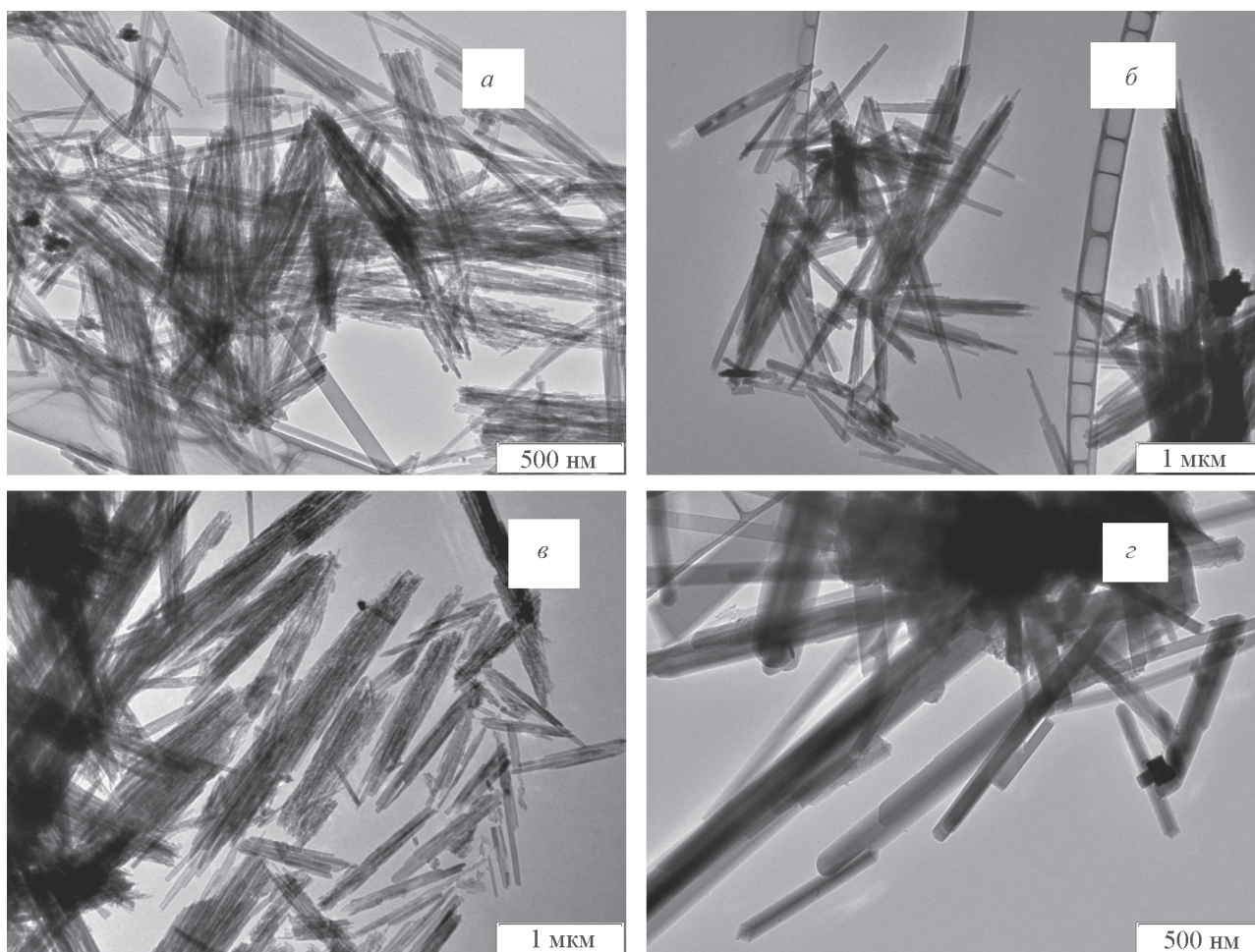


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ цеолитов, полученных с ДМФА и N-метилпирролидоном. *а* — ZSM-23-ДМФА-60, *б* — ZSM-23-ДМФА-100, *в* — ZSM-23-ДМФА-100-NaOH, *г* — ZSM-23-МП-60.

длинной несколько мкм и толщиной до 0.5 мкм. Такая морфология, вероятно, может объяснить и низкую величину $V_{\text{общ}}$ для этих цеолитов, менее $0.17 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 2).

Полученные результаты позволяют провести оценку целесообразности использования того или иного темплата. В табл. 4 приведены физические и экологические свойства относительно дешевых и наиболее часто применяемых для синтеза цеолита ZSM-23 веществ, а также свойства темплатов, использованных в данной работе. Как видно, N-метилпирролидон является наименее опасным веществом с высокой T кипения, что обеспечивает проведение гидротермальной кристаллизации при давлении, создаваемом в автоклаве только парами воды. Однако при этом выход составляет не более 50%, а полученный цеолит характеризуется довольно низкими величинами $V_{\text{микро}}$ и $V_{\text{общ}}$, что может быть серьезным препятствием для использования его в качестве компонен-

та катализаторов. Изопропиламин и диметиламин обладают низкой T кипения, что создает в автоклаве давление, значительно превышающее таковое при использовании высококипящих темплатов. Также ПДК этих соединений в воздухе рабочей зоны составляют около $1\text{--}2 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$, что говорит об их достаточно высокой токсичности. Использование для промышленного процесса классических методов синтеза с пирролидином проблематично не только по экономическим причинам. Цеолиты на основе пирролидина различаются по морфологии, они имеют более плотную упаковку первичных кристаллов по сравнению, например, с цеолитами на основе ДМФА, что также выражается в более низких величинах $V_{\text{микро}}$ и $V_{\text{общ}}$. К преимуществам использования ДМФА можно отнести то, что он является высококипящим веществом, его ПДК составляет достаточно высокую величину ($10 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$), а главное, представляет собой относительно недорогой, широко используемый

Таблица 4
Физико-химические свойства темплатов для синтеза цеолита ZSM-23

Темплат	Формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ПДК, воздух рабочей зоны, $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$	Плотность, $\text{г}\cdot\text{мл}^{-1}$	Класс опасности
Пирролидин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	87	0.1	0.866	3
Диметилформамид	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	153	10	0.944	2
N-Метилпирролидон	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	204	100	1.028	4
Изопропиламин	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	34	2	0.688	3
Диметиламин	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	7	1	0.670	2

в качестве растворителя и производимый в больших количествах в России химический продукт. ДМФА позволяет получать ZSM-23 с более чем 95%-ным выходом по кремниевому сырью, что значительно превышает выход данного цеолита в синтезах с использованием рассматриваемых в табл. 4 темплатов и без темплата.

Цеолит ZSM-23, полученный на основе ДМФА, имеет наилучшие текстурные свойства по сравнению с другими образцами, т. е. характеризуется более высокими величинами $V_{\text{мезо}}$ и $V_{\text{микро}}$ (табл. 2). Такие характеристики присущи материалам с развитой микро-мезопористой структурой. Это достигается за счет особенностей морфологии агломератов, существующих в виде неплотно упакованных пучков тонких единичных игольчатых кристаллов длиной несколько мкм и шириной не более 0.1 мкм (рис. 5). В настоящее время существует тенденция к стремлению использовать в катализаторах цеолиты, состоящие из мелких первичных кристаллов, менее 1 мкм, и даже наноразмерные кристаллы [31]. Тем не менее преимущества применения наноразмерных кристаллов (до 400 нм) в разных катализаторах неоднозначны и должны быть доказаны в каждом конкретном случае. Особое внимание должно быть уделено термической стабильности нанокристаллов. Более того, с точки зрения простоты отделения осадка цеолита от маточного синтетического раствора микрокристаллы более предпочтительны. В изученных условиях синтеза цеолиты на основе ДМФА нельзя отнести к «наноразмерным» цеолитам, но они обладают всеми преимуществами микрокристаллов, а именно высокой фазовой чистотой, кислотными свойствами, обеспечивающими их высокую активность в кислотно-основных превращениях, удовлетворительной технологичностью получения. Благодаря термической устойчивости микрокристаллов цео-

лита их свойства поддаются регулированию путем постсинтетических обработок. Как показано выше, путем десилилирования ZSM-23-ДМФА-100 удастся значительно увеличить $V_{\text{мезо}}$ без ущерба для микропористого пространства.

Выводы

Регулирование текстурных свойств и морфологии цеолита МТТ (типа ZSM-23) может быть осуществлено путем варьирования вида органического темплата. Из ряда исследованных в данной работе соединений (пирролидин, ДМФА, N-метилпирролидон) ДМФА обеспечивает получение цеолита ZSM-23, характеризующегося максимальными значениями объема микропор ($0.08\text{--}0.09 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) и общего объема пор ($0.3\text{--}0.35 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$). Показано, что на основе ДМФА могут быть получены фазово-чистые цеолиты топологии МТТ (типа ZSM-23) с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 60 до 100, кислотные характеристики которых аналогичны цеолитам, полученным с пирролидином. Доля алюминия в составе сильных кислотных центров составила около 37% независимо от силикатного модуля цеолита. Полученные цеолиты имеют типичную для одномерных цеолитов игольчатую морфологию, но по сравнению с цеолитами на основе пирролидина представляют собой более рыхлые агломераты тонких игольчатых кристаллов длиной 2–10 мкм и шириной до 0.1 мкм. Степень агломерации первичных кристаллов может быть снижена путем постсинтетической обработки готового цеолита в растворе неорганического основания. Все эти особенности делают цеолит ZSM-23, полученный с использованием ДМФА, перспективным ключевым компонентом катализаторов гидроизомеризации углеводородов с целью повышения качества различных видов топлива. При этом ДМФА является доступным и относительно не-

дорогим темплатом, так как производится в широких масштабах в России как органический растворитель. Перечисленные выше технологические и экологические аспекты использования ДМФА в качестве темплата делают в перспективе возможной разработку технологического процесса получения цеолита ZSM-23 с целью его дальнейшей коммерциализации. Экологически и экономически привлекательный, на первый взгляд, бестемплатный метод синтеза требует дальнейшего совершенствования по пути изменения текстурных характеристик полученных цеолитов, в частности увеличения общего объема пор бестемплатных цеолитов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.610.21.0009 от 03.10.2017 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61017X0009).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Пирютко Лариса Владимировна, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2842-772X>

Парфенов Михаил Владимирович, к.х.н., н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8015-7627>

Лысков Антон Игоревич, к.х.н., н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-3998-7204>

Герасимов Евгений Юрьевич, к.ф.-м. н., н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3230-3335>

Список литературы

- [1] Vogt E. T. C., Whiting G. T., Chowdhury A. D., Weckhuysen B. M. Zeolites and zeotypes for oil and gas conversion // *Advances Catal.* 2015. V. 58. P. 143–314. <http://doi.org/10.1016/bs.acat.2015.10.001>
- [2] Maxwell I. E., Minderhoud J. K., Stork W. H. J., Veen J. A. R. Hydrocracking and catalytic dewaxing // *Handbook of heterogeneous catalysis* / Eds G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Weinheim: VCH, 1997. P. 2035–2037.
- [3] Герасимов Д. Н., Фадеев В. В., Логинова А. Н., Лысенко С. В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I // *Катализ в пром-сти.* 2015. № 1. С. 27–54. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-1-27-54> [Gerasimov D. N., Fadeev V. V., Loginova A. N., Lysenko S. V. Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part I // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. N 2. P. 128–154. <https://doi.org/10.1134/S2070050415020051>
- [4] Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Appl. Catal. A: General.* 2005. V. 293. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
- [5] Akhmedov V. M., Al-Khowaiter S. H. Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high n-alkanes // *Catal. Rev.* 2007. V. 49. N 1. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
- [6] Kumar R., Ratnasamy P. Isomerization and formation of xylenes over ZSM-22 and ZSM-23 zeolites // *J. Catal.* 1989. V. 116. P. 440–448. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90110-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90110-3)
- [7] Nicholas C. P. Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals // *Appl. Catal. A: General.* 2017. V. 543. P. 82–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.011>
- [8] Пирютко Л. В., Чернявский В. С., Лысков А. И., Харитонов А. С., Носков А. С. Изомеризация оксида этилена в ацетальдегид на цеолите структуры МТТ (типа ZSM-23) // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 12. С. 1768–1777. <https://doi.org/10.1134/S0044461818120113> [Piryutko L. V., Chernyavskii V. S., Lysikov A. I., Kharitonov A. S., Noskov A. S. Isomerization of ethylene oxide into acetaldehyde on zeolite with MTT (ZSM-23 type) Structure // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 12. P. 2030–2039. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120157>].
- [9] Камешков А. В., Гайле А. А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами // *Химия и хим. технология. Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2015. № 29. С. 49–60. <https://doi.org/10.15217/issn998984-9.2015.29.49>
- [10] Giordano G., Renzo F., Remoué F., Fajula F., Schulz P. Synthesis of high-silica zeolites with unidirectional medium pore systems using nitrogen-free templates // *Studies in surface science and catalysis: Zeolites and related microporous materials. Proceedings 10th Int. Zeolite Conf.* 1994. V. 84. P. 141–146. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64107-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64107-5)
- [11] Pat. US 4076842 (publ. 1978). Crystalline zeolite ZSM-23 and synthesis thereof.
- [12] Suzuki K., Kiyozumi Y., Shin S., Fujisawa K., Noguchi K. Zeolite synthesis in the system pyrrolidine-Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O // *Zeolites.* 1986. V. 6. P. 290–298. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(86\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0144-2449(86)90083-7)

- [13] Pat. US 7157075 (publ. 2007). Process for preparing MTT zeolites using nitrogen-containing organic compounds.
- [14] Archer R. H., Zones S., Davis M. E. Imidazolium structure directing agents in zeolite synthesis: Exploring guest/host relationships in the synthesis of SSZ-70 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 130. P. 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.018>
- [15] Rollmann L. D., Schlenker J. L., Kennedy C. L., Kennedy G. J., Doren D. On the role of small amines on zeolite synthesis // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. N 4. P. 721–726. <https://doi.org/10.1021/jp993561p>
- [16] Liu Y., Wang Z., Ling Y., Li X., Liu Y., Wu P. Synthesis of ZSM-23 zeolite using isopropylamine as template // *Chinese J. Catal.* 2009. V. 30. P. 525–530. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60115-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60115-1)
- [17] Wang B., Tian Z., Li P., Lin L. A novel approach to synthesize ZSM-23 zeolite involving N,N-dimethylformamide // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. V. 134. P. 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.06.001>
- [18] Wu Q., Wang X., Meng X., Yang C., Liu Y., Jin Y., Yang Q., Xiao F.-S. Organotemplate-free, seed-directed, and rapid synthesis of Al-rich zeolite MTT with improved catalytic performance in isomerization of m-xylene // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 186. P. 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.043>
- [19] Treacy M. M. J., Higgins J. B. // *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites.* Elsevier. 2007. P. 300.
- [20] Egeblad K., Christensen Cr. H., Kustova M., Christensen Cl. H. Templating mesoporous zeolites // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. N 3. P. 946–960. <https://doi.org/10.1021/cm702224p>
- [21] Ivanova I. I., Kuznetsov A. S., Knyazeva E. E., Fajula F., Thibault-Starzyk F., Fernandez C., Gilson J.-P. Design of hierarchically structured catalysts by mordenites recrystallization: Application in naphthalene alkylation // *Catal. Today.* 2011. V. 168. P. 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.091>
- [22] Holm M. S., Taarning E., Egeblad K., Christensen C. H. Catalysis with hierarchical zeolites // *Catal. Today.* 2011. V. 168. P. 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.007>
- [23] Verboekend D., Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication // *Catal. Sci. Technol.* 2011. V. 1. P. 879–890. <https://doi.org/10.1039/C1CY00150G>
- [24] Yunfeng H., Xiangsheng W., Xinwen G., Silue L., Sheng H., Haibo S., Liang B. Effects of channel structure and acidity of molecular sieves in hydroisomerization of n-octane over bi-functional catalysts // *Catal. Lett.* 2005. V. 100. N 1–2. P. 59–65. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3086-9>
- [25] Guisnet M. «Ideal» bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // *Catal. Today.* 2013. V. 218–219. P. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.028>
- [26] Герасимов Д. Н., Фадеев В. В., Логинова А. Н., Лысенко С. В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть II // *Катализ в пром-сти.* 2015. Т. 15. № 2. С. 30–45. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-30-45> [Gerasimov D. N., Fadeev V. V., Loginova A. N., Lysenko S. V. Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part II // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. N 3. P. 198–213. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030058>
- [27] Пирютко Л. В., Лазарева С. В., Чернявский В. С., Харитонов А. С., Носков А. С. Влияние топологии и химического состава цеолитов структуры МТТ и MFI на каталитические свойства в реакции изомеризации оксида этилена в ацетальдегид // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 4. С. 445–452. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040142> [Piryutko L. V., Lazareva S. V., Chernyavskii V. S., Kharitonov A. S., Noskov A. S. Influence of topology and chemical composition of MTT and MFI zeolites on catalytic properties in the isomerization reaction of ethylene oxide to acetaldehyde // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 7. P. 726–732. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070144>
- [28] Пат. РФ 2560157 С1 (опубл. 2015). Катализатор изодепарафинизации дизельных фракций и способ его получения.
- [29] Moller K., Bein T. Crystallization and porosity of ZSM-23 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 143. P. 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.019>
- [30] Zhai M., Li L., Ba Y., Zhu K., Zhou X. Fabricating ZSM-23 with reduced aspect ratio through ball-milling and recrystallization: synthesis, structure and catalytic performance in N-heptane hydroisomerization // *Catal. Today.* 2019. V. 329. P. 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.039>
- [31] Tosheva L., Valtchev V. Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism and applications // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. N 10. P. 2494–2513. <https://doi.org/10.1021/cm047908z>