

УДК 542.97.661

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ
НА ПРИМЕРЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА***доц., к.х.н Ибадова Севиндж Ядулла кызы**Асадов Шамиль Идрис оглы**Азербайджанский Государственный Университет Нефти и
Промышленности**sevinc2206@mail.ru, shamil2020322@gmail.com*

Аннотация: Основной целью исследования является повышение эффективности цеолитов в различных каталитических процессах в результате их модификации путем кислотной обработки и крекинга. Статья исследует влияние модификационных процессов на каталитические свойства цеолитов, на примере минерала клиноптилолита, а именно рассматриваются методы термического крекинга и кислотной обработки, их влияние на изменение структуры и пористости клиноптилолита, а также на его каталитическую активность в химических реакциях. Полученные результаты показали, что крекинг и кислотная обработка значительно улучшают каталитические свойства клиноптилолита, повышая его активность, селективность и устойчивость при высоких температурах.

Ключевые слова: Цеолиты; модификация; каталитические свойства цеолитов; клиноптилолит; кислотная обработка; крекинг.

Açar sözlər: Seolitlər; modifikasiya; seolitlərin katalitik xüsusiyyətləri; klinoptilolit; turşu emal; krekinq.

Key words: Zeolites; modification; catalytic properties of zeolites; clinoptilolite; acid treatment; cracking.

Введение

Актуальность работы. Исследование каталитических свойств модифицированных цеолитов, включая клиноптилолит, имеет важное значение для развития современных технологий в химической и нефтехимической промышленности. Природные цеолиты, благодаря своей доступности, высокой термической стабильности и возможности модификации, являются перспективными материалами для использования в каталитических процессах. Однако природные формы цеолитов часто имеют ограниченные каталитические свойства из-за узкопористой структуры и недостаточной активности активных центров. Модификация цеолитов, направленная на улучшение их текстурных и химических характеристик, позволяет расширить их функциональность и повысить селективность в сложных реакциях, включая процессы с участием крупных молекул. Клиноптилолит, как один из наиболее доступных и широко распространенных природных цеолитов, представляет особый интерес благодаря возможности регулировать его свойства посредством кислотной активации и ионного обмена. В условиях растущего спроса на эффективные, устойчивые и экономически доступные катализаторы исследование влияния методов модификации на структуру и каталитические свойства клиноптилолита является актуальной задачей, способной

внести значительный вклад в оптимизацию промышленных процессов и разработку экологически безопасных технологий.

Цеолиты – это пористые алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой, которая содержит каналы и полости, где могут удерживаться молекулы различных соединений. Благодаря этим свойствам, природные цеолиты широко применяются в очистке воды, промышленной адсорбции и катализе. Однако для повышения их эффективности и специфичности проводят модификацию цеолитов. Модифицированные цеолиты — это материалы, полученные путем изменения природных или синтетических цеолитов с целью улучшения их свойств для применения в различных областях, таких как катализ, очистка воды и газа, а также в нефтехимической и экологической промышленности. Основное преимущество цеолитов заключается в их пористой структуре, которая позволяет им эффективно адсорбировать молекулы определённых веществ, что делает их ценными для процесса очистки и фильтрации. Модификация цеолитов может включать химические, физические или термические методы, которые изменяют их химический состав, поровую структуру или поверхность. Например, добавление различных металлов или их оксидов может значительно улучшить катализаторные свойства цеолитов, а изменение pH поверхности позволяет повысить их сорбционные характеристики для удаления загрязнителей, таких как органические соединения, металлы или даже нефтяные углеводороды.

Одним из популярных применений модифицированных цеолитов является очистка сточных вод от нефтепродуктов. Природные цеолиты часто имеют ограниченную эффективность в таких задачах из-за их специфической структуры, но после модификации, например, с помощью гидрофобных групп или ионного обмена, их способности к адсорбции углеводородов и других загрязнителей существенно увеличиваются. Модифицированные цеолиты могут также использоваться в качестве катализаторов в процессах переработки нефти, где их способность к выборочному адсорбированию определённых молекул способствует повышению эффективности таких процессов, как крекинг и десульфурация. В данной статье мы рассмотрим клиноптилолит.

Природный цеолит клиноптилолит (Na) представляет собой минерал, обладающий выдающимися физико-химическими свойствами, что привлекает огромное внимание научного сообщества. Он относится к группе цеолитов, который представляет собой природный алюмосиликат с уникальной пористой структурой, имеет кристаллическую решетку, состоящую из тетраэдров кремния и алюминия, которые соединены кислородными атомами. Эта структура создает каналы и поры, которые могут связывать молекулы воды и другие ионы. Это свойство делает клиноптилолит отличным адсорбентом-он может поглощать различные вещества, включая тяжелые металлы, аммонийные ионы, органические загрязнители и другие вредные компоненты. Из-за своей пористой структуры клиноптилолит обладает высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью. Это означает, что он может эффективно удалять различные загрязнители из воды, воздуха или почвы.

Данный цеолит применяется в различных ионообменных, адсорбционных и хроматографических процессах. Это объясняется не только специфическими свойствами самого вещества, но и наличием крупных месторождений этого высококремнистого минерала. Одним из таких месторождений является Ай-Даг в

Азербайджане, в котором добывают Са-клиноптилолит. Это месторождение считается одним из самых перспективных и имеет важное промышленное значение в республиках Закавказья. Результаты дериватографических (ДТА), термогравиметрических (ДТГ) и рентгенографических исследований клиноптилолита (Na) и его модификаций с добавлением щелочных и щелочноземельных катионов показывают, что температура фазового перехода этого материала зависит от природы обменного катиона и наступает в температурном интервале от 753 до 993 К. Это можно наблюдать на дериватограммах, приведенных на рисунке 1, где на графике представлены данные о температурных изменениях для образцов клиноптилолита из Ай-Дагского месторождения.

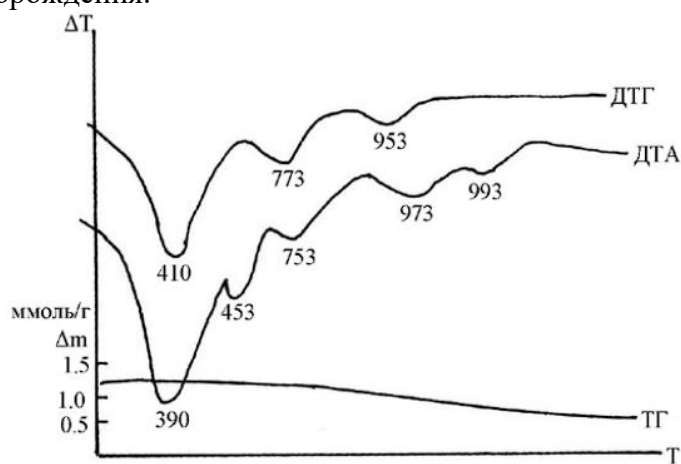


Рис.1. Дериватограмма начального клиноптилолита Na-форм Ай-Дага.

Кривая ДТА для начального клиноптилолита (Na) почти не отличается от его модифицированных форм, а слабосвязанная адсорбционная и капиллярно-конденсированная вода в образцах теряется при температуре 390, 453 и 478 К [3]. Согласно термогравиметрическому анализу, адсорбционная емкость ионнообменных форм клиноптилолита по воде (ммоль/г) определяется в зависимости от типа обменного катиона. Экспериментальные данные подтверждают, что исходный клиноптилолит из Ай-Дагского месторождения характеризуется высокой термостабильностью (выше 973 К).

Модификационный процесс природного клиноптилолита был тщательно изучен. Для обработки поверхности исходных цеолитов предложено использовать в качестве модификаторов тетраэтоксисилан (ТЭОС, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) и гексаметилдисилазан (ГМДС, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$). Условия модификации были выбраны таким образом, чтобы молекулы модификаторов прочно закрепились на поверхности цеолита, создавая материал с гидрофобными свойствами.

Оптимальные параметры модификации подбирались экспериментально, и было установлено, что обработка цеолита ТЭОС или ГМДС увеличивает его нефтеемкость в статических условиях в 1,2 раза по сравнению с природным материалом. Максимальная адсорбционная способность по отношению к нефтепродуктам наблюдается у цеолита, модифицированного ТЭОС, что делает его перспективным для применения в технологиях очистки сточных вод.

В динамических условиях были проведены испытания цеолита, модифицированного ТЭОС. Результаты показали, что нефтеемкость смеси цеолитовых частиц фракций 2 мм и 5 мм составляет 2,2 мг/г, что в 1,5 раза превышает аналогичный показатель для немодифицированного цеолита.

Были также изучены термодинамические закономерности модификационных процессов. Константа скорости сорбции K определялась на основе уравнения скорости реакции первого порядка, которое в дифференциальной форме имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = KC$$

В интегральной форме оно принимает вид:

$$K = \frac{1,202 \cdot \lg \left(\frac{C_0}{C} \right)}{t},$$

где: C_0 — начальная концентрация нефтепродуктов в растворе, мг/л ($C_0=64$);
 C — равновесная концентрация нефтепродуктов в растворе, мг/л;

Уравнение также может быть представлено как:

$$\lg(C_0/C) = 0,323Kt; \lg C = \lg C_0 - 0,323Kt, \operatorname{tg} K \alpha = 0,323K$$

где α - угол наклона касательной к кинетической кривой относительно положительного направления оси абсцисс.

Таблица 1 содержит результаты расчета компонентов скорости реакции на основе приведенных уравнений.

Таблица 1.

Температура T, K	$K, \text{сек}^{-1}$	
	цеолит Ай-дагского месторождения, модифицированный ГМДС	цеолит Ай-дагского месторождения, модифицированный ТЭОС
270	0,31	0,36
278	0,48	0,58
286	1,03	1,16
297	1,10	1,64
310	1,81	1,82

Табличные данные показывают, что с повышением температуры скорость адсорбции ККК возрастает. Это связано с усилением движения молекул, что ускоряет их взаимодействие с поверхностью адсорбента, другими словами усиливается внешняя диффузия.

Известно, что кислотная обработка может значительно изменить эти характеристики, приближая адсорбционные свойства природных цеолитов к их синтетическим аналогам. В данной работе предпринята попытка анализа изменений адсорбционной активности природных цеолитов, модифицированных в разной степени кислотной активацией, а также связи этих изменений с их составом и кристаллической структурой [3]. Для кислотной активации образцы обрабатывались соляной кислотой (0,1, 0,5, 1,0, 1,5 н) при температуре 374 К, при этом концентрация кислоты поддерживалась постоянной. Адсорбционная активность измерялась при температуре

284 K на вакуумных весах Мак-Бэна с предварительным нагревом цеолитов до 586 K и выдержкой перед записью изотерм. В качестве адсорбатов использовались водяной пар, бензол и диоксид азота. Содержание кристаллических фаз в образцах оценивали с помощью дифрактограмм, снятых на установке ДРОН-1,5, а ИК-спектры получали с использованием спектрометра UR-20. Среди изученных клиноптилолитов наибольшую практическую ценность показал клиноптилолит из месторождения Ай-Даг, характеризующийся статической активностью 8,5/100 г при $P/P_s = 0,1$. Результаты исследования помогают определить оптимальные условия активации в зависимости от природы адсорбата и типа адсорбентов. Кислотная активация заметно улучшает адсорбционные свойства цеолитов по отношению к парам бензола [3].

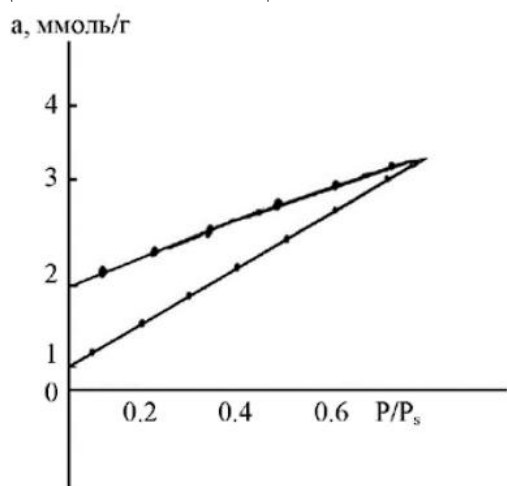


Рис.2. Изотермы адсорбции бензольных паров на природном клиноптилолите месторождения Ай-Даг при температуре 284 K.

Полученные результаты указывают на возможность использования клиноптилолита в различных модифицированных вариантах в роли активных и избирательно действующих катализаторов. Известно, что природные цеолиты, такие как фожазит, клиноптилолит и морденит, характеризуются высоким содержанием кремнезема. Однако крупные залежи фожазита встречаются редко, поэтому основные исследования каталитических свойств природных цеолитов сосредоточены на клиноптилолите и мордените, несмотря на их узкопористую структуру, которая затрудняет катализ с участием крупных молекул.

Изучены каталитические характеристики природных цеолитов в важных промышленных процессах, таких как крекинг [4]. Для исследований был взят тот же природный клиноптилолит из месторождения Ай-Даг, который подвергся декатионированию с помощью 1-н раствора соляной кислоты. Крекирующую активность образцов оценивали в процессе крекинга изопропилбензола, используя микрореактор высокого давления в режиме импульсной хроматографии. Объем слоя катализаторов составлял 0,10 см³, размер частиц — 0,35–0,6 мм. Крекинг проводили при температуре 746 K с водородом в качестве газа-носителя со скоростью потока 30 см³/мин; температура реакции — 586–792 K, давление — 20 кгс/см².

Скоростные константы крекинга изопропилбензола, приведенные в таблице, демонстрируют ситовый эффект по отношению к изопропилбензолу в большинстве образцов. Только обработанный кислотой клиноптилолит, видимо, обеспечивает

доступ субстрата к внутрикристаллическим активным центрам, что значительно повышает его крекирующую активность, превосходящую активность аморфного алюмосиликата.

Таблица 2.

Образец	Марка	Константы скорости крекинга изопропилбензола, моль/атм.г. сек
Природный Na клиноптилолит	K-1	0,078
Na клиноптилолит (1 н HCl)	K-2	2,46

Примечательно, что при крекинге каталитическая активность образцов изменяется. Это обусловлено тем, что клиноптилолит при повышенном давлении реакции переходит во внутридиффузионный режим [6]. Как показывают полученные данные (таблица 2), кислотная обработка способствует увеличению размеров вторичных пор образцов (средний радиус вторичных пор: K-1 — 20 Å, M-2 — 34 Å), что, устраняя диффузионные ограничения, значительно повышает крекирующую активность катализаторов на основе природных цеолитов. В результате, катализатор на основе природного клиноптилолита широко используется в промышленности для процессов гидроизомеризации и гидрокрекинга.

Вывод

Исследование каталитических свойств цеолитов на примере клиноптилолита показало, что модификация значительно улучшает его адсорбционные и каталитические характеристики. Установлено, что изменения структуры и текстурных параметров клиноптилолита после обработки способствуют повышению его активности и селективности в реакциях. Оптимальные условия модификации позволяют увеличить эффективность цеолита, делая его перспективным материалом для использования в химической промышленности. Эти результаты подчеркивают важность выбора подходящих методов обработки для повышения функциональных свойств природных цеолитов и их конкурентоспособности в технологических процессах. Полученные результаты подтверждают перспективность применения клиноптилолита, подвергнутого модификации, в качестве активного и экономически выгодного катализатора для промышленных процессов, требующих высокой термостойкости и устойчивости к различным химическим воздействиям.

Литература

1. Челинцев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. М.: Наука, 1976.
2. Природные цеолиты. Тбилиси. 1979. Section 10. Chemistry 84
3. Rustamova Jeyran Teymur. Study of phenol adsorption on natural and modified forms of by analsime./2nd International Scientific conference “European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches”. Stuttgart, Germany. 18–19th February 2013. Volume 1.
4. Farreia Daniel, Magalhacs Roberto, Taveira Pedro, Mendes Adelio. Effective adsorption equilibrium isotherms and breakthroughs of water vapor and carbon dioxide on different adsorbents.//Ind. and Eng. Chem. Res. 2011. V.50. No17.

5. Rustamova Jeyran T. Study of phenol adsorption on natural and modified forms of by analsima. Ph.D. 2nd International Scientific conference "European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches. 18–19th February 2013, v.1, Stuttgart, Germany.

6. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ.М.: Химия, 1985.

KLİNOPTİLOLİT NÜMUNƏSİNDƏ SEOLİTLƏRİN KATALİTİK XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ MODİFİKASIYA PROSESLƏRİNİN TƏSİRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

İbadova Sevinc Yadulla qızı, Əsədov Şamil İdris oğlu

Xülasə

Tədqiqatın əsas məqsədi seolitlərin müxtəlif katalitik proseslərdə turşu müalicəsi və çatlama yolu ilə modifikasiyası nəticəsində effektivliyini artırmaqdır. Məqalədə klinoptilolit mineralının nümunəsindən istifadə edərək seolitlərin katalitik xüsusiyyətlərinə modifikasiya proseslərinin təsiri, yəni krekinq və turşu emalı üsulları, klinoptilolit quruluşunun və gözenekliliyinin dəyişməsinə təsiri, həmçinin kimyəvi reaksiyalarda katalitik aktivliyi araşdırılır. Nəticələr göstərdi ki, krekinq və turşu emalı klinoptilolit katalitik xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırır, yüksək temperaturda aktivliyini, seçiciliyini və müqavimətini artırır.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF MODIFICATION PROCESSES ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITES ON THE EXAMPLE OF CLINOPTILOLITE

İbadova Sevinc Yadulla, Asadov Shamil Idris oglu

Summary

The main purpose of the study is to increase the efficiency of zeolites in various catalytic processes as a result of their modification by acid treatment and cracking. The article examines the influence of modification processes on the catalytic properties of zeolites, using the example of the mineral clinoptilolite, namely, the methods of thermal cracking and acid treatment, their effect on changes in the structure and porosity of clinoptilolite, as well as on its catalytic activity in chemical reactions. The results showed that cracking and acid treatment significantly improve the catalytic properties of clinoptilolite, increasing its activity, selectivity and stability at high temperatures.

Rəyçi: Məmmədova Rəna İsgəndər qızı

Neft Kimya texnologiyası və sənaye ekologiyası kafedrasının 04 dekabr 2024-cü il tarixli iclasın 04 sayılı protokolu

Daxil olma tarixi 06 dekabr 2024-cü il