

УДК 544.032: 544.227: 546.03: 546.04: 548.313

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.6

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПАРОВОЙ И КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО МОРДЕНИТА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

© Р. З. Куватова¹, О. С. Травкина^{1,3}, И. Е. Алехина^{2*}, Б. И. Кутепов^{1,3}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

³Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов 1.

Тел.: +7 (347) 229 97 08.

Email: AlekhinaIE@list.ru

В данной работе проведены исследования, направленные на изучение влияния постсинтетических обработок в среде водяного пара и водных растворах лимонной кислоты гранулированного морденита высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, и определены условия, позволяющие увеличить модуль с 10.0 до 17.0 при неизменной степени кристалличности. Обнаружено, что за счет уменьшения объема микропор увеличивает объем мезопор в цеолите с 0.20 до 0.23 см³/г. Установлено, что постсинтетические обработки приводят к уменьшению концентрации кислотных центров, однако, сила их увеличивается.

Ключевые слова: морденит, гранулы, деалюминирование, кислотная обработка, термопаровая обработка, пористая структура, кислотные свойства.

Морденит нашел широкое применение в качестве катализатора для таких промышленных процессов, как гидроизомеризация n-парафинов, бензола, алкилирование и диспропорционирование ароматических углеводородов, изомеризация ксилолов [1–7]. Традиционный способ приготовления цеолитсодержащего катализатора на основе морденита предусматривает синтез самого цеолита с различным мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в требуемых катион-декаатионированных формах и последующую его грануляцию в смеси со связующим материалом. Гранулы имеют диаметр 1.6–2.0 мм и длину 3–6 мм. В качестве связующего компонента используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке превращается в γ-Al₂O₃. Содержание связующего материала в катализаторе варьируется от 20 до 30% мас. В работах [8–9] приводятся сведения о синтезе морденита высокой степени кристалличности в Na-, NH₄- и H-формах, гранулы которого представляют собой единые сростки кристаллов различной дисперсности (MORmmm). Данный материал имеет следующие преимущества по сравнению с катализаторами, полученными грануляцией со связующим материалом: концентрация адсорбционных и каталитически активных центров выше на 20–25%; механическая прочность на раздавливание по торцу больше в 1.3–1.5 раза.

Известно [10–14], что одним из способов модифицирования пористой структуры, кислотных и каталитических свойств порошкообразного морденита в NH₄- и H-формах является деалюминирование его кристаллической решетки с помощью постсинтетических обработок в среде водяного пара

(ТПО) в интервале температур от 400 до 600 °С и водными растворами органических и неорганических кислот. В результате изменения условий ТПО можно получить порошкообразный морденит в H-форме с различным модулем и обеспечить формирование транспортной системы мезопор. Последующая химическая обработка растворами кислот может привести к дополнительному модифицированию указанного цеолита. Информация о влиянии постсинтетических обработок на физико-химические свойства цеолита MORmmm весьма ограничена. Поэтому данная статья посвящена изучению возможности модифицирования его физико-химических свойств за счет частичного деалюминирования кристаллической решетки цеолита.

Экспериментальная часть

Цеолит NaMORmmm (Si/Al = 5.0) синтезировали по методике, описанной в работе [8]. NH₄-форму цеолита MORmmm получали трехкратным ионным обменом в водном растворе нитрата аммония при T = 80–90 °С, соотношении катионов NH₄⁺ в растворе и катионов Na⁺ в цеолите 1.5 г-экв/г-экв, pH = 5.5–7.0 и продолжительности 1 ч.

Постсинтетическим обработкам подвергали NH₄-форму упомянутого цеолита. В результате предварительных исследований были выбраны следующие условия: кислотная обработка – 0.1÷0.9 н водные растворы лимонной кислоты, 85–90 °С, 1 ч; термопаровая обработка – 100% водяной пар при 550 °С, 3 ч. После кислотной обработки образцы промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали на воздухе при 540 °С в течение 3 ч. Для сравнения таким же обработкам был подвергнут

образец порошкообразного морденита в NH_4 -форме. Условия приготовления образцов и их обозначения приведены в *табл. 1*.

Химический состав полученных образцов анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Исходя из полученного химического состава исследуемых образцов вычисляли их степени деалюминирования.

Степень деалюминирования (α_{Al}) определялась по следующей формуле:

$$\alpha_{\text{Al}} = (C_1 - C_2) / C_1,$$

где C_1 – содержание Al_2O_3 в образце, подвергающемся обработке, % мас.; C_2 – содержание Al_2O_3 в образце после деалюминирования, % мас.

Фазовый состав и степень кристалличности (СК) определяли с помощью методов рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Фазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2. Степень кристалличности рассчитывали по отно-

шению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз.

Координационное окружение атомов алюминия в прокаленных образцах оценивали по спектрам ВМУ ЯМР ^{27}Al . Спектры получали на ЯМР-спектрометре Avance – 400 “Bruker” с многоядерным датчиком SD4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом (~104 Гц) в роторах из диоксида циркония. Внешний стандарт – водный раствор AlCl_3 с концентрацией 1 моль/л.

Удельную поверхность БЭТ, объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности по БЭТ проводили при относительном парциальном давлении P/P_0 от 0.05 до 0.2. Объем мезопор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЈН (Barrett-Joyner-Halendy) по ветви десорбции.

Термопрограммированную десорбцию аммиака проводили по методике, описанной в [15]. Концентрацию «сильных» кислотных центров оценивали по количеству десорбированного аммиака в интервале температур от 350 до 550 °С.

Таблица 1

Условия приготовления и обозначения образцов

Условное обозначение образца	Условия кислотной обработки образца до ТПО	Условное обозначение образца	Условия кислотной обработки образца после ТПО
микро-НМОР	микропористый морденит до обработки		
микро-НМОР-0.9н	микро-НМОР обр. 0.9 н лим. кислотой	микро-НМОР-US-0,9н	микро-НМОР после ТПО и обр. 0.9 н лим. кислотой
НМОРmmm	НМОРmmm до обработки	НМОРm-US	НМОРmmm после ТПО
НМОРm-0.1н	НМОРmmm после обр. 0.1 н лим. кислотой	НМОРm-US-0.1н	НМОРmmm-US после обр. 0.1 н лим. кислотой
НМОРm-0.3н	НМОРmmm после обр. 0.3 н лим. кислотой	НМОРm-US-0.3н	НМОРmmm-US после обр. 0.3 н лим. кислотой
НМОРm-0.5н	НМОРmmm после обр. 0.5 н лим. кислотой	НМОРm-US-0.5н	НМОРmmm-US после обр. 0.5 н лим. кислотой
НМОРm-0.9н	НМОРmmm после обр. 0.9 н лим. кислотой	НМОРm-US-0.9н	НМОРmmm-US после обр. 0.9 н лим. кислотой

Таблица 2

Концентрации оксидов кремния и алюминия в растворах лимонной кислоты после обработки цеолитов НМОРmmm и НМОРm-US, α_{Al} , степени кристалличности (СК), модуль кристаллической решетки (М) полученных образцов

Образец	Концентрация, г/л		α_{Al} , %	СК, %	М
	Al_2O_3	SiO_2			
НМОРmmm	-	-	-	92	5.0
НМОРm-0.1н	0	0	0	92	5.0
НМОРm-0.3н	1.47	0	4.8	92	5.2
НМОРm-0.5н	2.13	0	10.8	92	5.6
НМОРm-0.9н	3.44	0	22.8	85	6.5
НМОРm-US	-	-	-	92	5.0
НМОРm-US-0.1н	1.82	0	5.90	92	5.3
НМОРm-US-0.3н	3.44	0	13.9	92	5.8
НМОРm-US-0.5н	4.75	0	25.1	92	6.7
НМОРm-US-0.9н	5.58	0	40.1	92	8.5
микро- НМОР	-	-	-	98	5.0
микро-НМОР-0.9н	5.02	0	29.1	74	7.1
микро-НМОР-US-0.9н	8.38	0	50.0	80	10.0

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты определения содержания оксидов кремния и алюминия в фильтрах после обработки растворами лимонной кислоты различной концентрации.

Из представленных данных видно, что в растворах с концентрацией кислоты 0.3 н и выше присутствует алюминий, содержание которого возрастает с увеличением концентрации кислоты. Концентрация алюминия в растворе после обработки образца цеолита MORmmm в Н-форме 0.3, 0.5 и 0.9 н растворами лимонной кислоты составляет 1.47, 2.13 и 3.44 г/л соответственно, т.е. увеличивается более чем в 2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке растворами лимонной кислоты происходит заметное деалюминирование цеолита. Степень деалюминирования цеолита HMORmmm при обработке 0.3 н раствором кислоты составляет 4.8% (см. табл. 2) и достигает 22.8% при увеличении концентрации до 0.9 н. Однако после обработки образца HMORm-US раствором лимонной кислоты той же нормальности степень деалюминирования выше, чем у образца HMORmmm (см. табл. 2). Ее максимальное значение в исследованных условиях составляет 40.1%.

Повышение степени деалюминирования образца HMORm-US связано с тем, что в процессе термопаровой обработки цеолита происходит частичное деалюминирование его кристаллического каркаса и выход части алюминия в каналы. Поэтому при последующей кислотной обработке эта часть алюминия удаляется из цеолита быстрее, чем непосредственно из кристаллической решетки.

Сравнение результатов деалюминирования образцов порошкообразного и гранулированного морденита (см. табл. 2) показало, что в первом случае степень удаления алюминия выше из-за большей поверхности взаимодействия твердой фазы с раствором, чем во втором случае.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа образцов цеолита HMORmmm до и после кислотной обработки были рассчитаны значения их степеней кристалличности (см. табл. 2). Видно, что при обработке 0.5 н раствором лимон-

ной кислоты степень кристалличности цеолита не изменяется. Повышение концентрации кислоты до 0.9 н приводит к снижению степени кристалличности до 85%. Частичная аморфизация образца HMORmmm связана с тем, что атомы алюминия из кристаллической решетки удаляются быстрее, чем атомы кремния успевают «залечить» освободившиеся места.

Следует отметить, что в тех же условиях обработки степень кристалличности порошкообразного образца снижается до 74%, т.к. удаляется больше алюминия.

При деалюминировании образца HMORm-US 0.9 н раствором лимонной кислоты степень кристалличности не изменяется (образец HMORm-US-0.9н). Полученные результаты объясняются тем, что при обработке образца HMORm-US удаляется, в первую очередь, внеклеточный алюминий и деалюминированная кристаллическая решетка становится более устойчивой к обработке растворами лимонной кислоты.

Для атомов алюминия, находящихся в силикатной решетке, характерно тетраэдрическое окружение по кислороду с сигналом в спектре ВМУ ЯМР ^{27}Al от 50 до 60 м.д. Атомы алюминия, не входящие в кристаллическую решетку, могут формировать внеструктурные микрофазы Al_2O_3 . Для них характерен сигнал в спектре ВМУ ЯМР ^{27}Al от 0 до 10 м.д. На рис. 1 приведены спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов микро-HMOR, HMORmmm, HMORm-US и HMORm-US-0.9н. Видно, что на спектре образца микро-HMOR присутствует только один сигнал в интервале от 50 до 60 м.д., который указывает на высокую степень кристалличности образца и отсутствие алюминия вне кристаллической решетки.

Для образца HMORmmm, кроме основного сигнала от 50 до 60 м.д., наблюдается слабый сигнал от 0 до 10 м.д., который свидетельствует о наличии небольшой части атомов алюминия вне кристаллической решетки. По данным рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности этого образца составляет 92% отн.

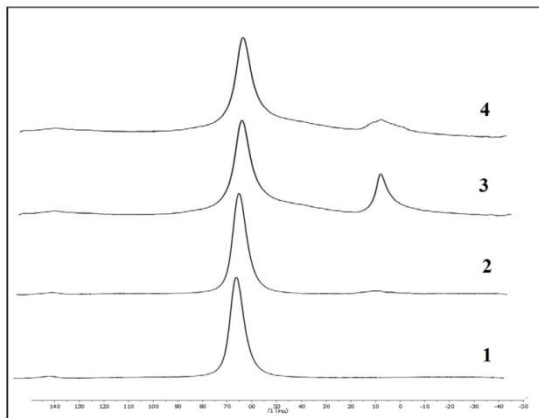


Рис. 1. Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al синтезированных образцов: 1 – микро-HMOR; 2 – HMORmmm; 3 – HMORm-US; 4 – HMORm-US-0.9 н.

Таблица 3

Характеристики пористой структуры изученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
HMORmmm	430	0.15	0.18
HMORm-0.5н	398	0.14	0.21
HMORm-0.9н	378	0.13	0.21
HMORm-US	387	0.12	0.21
HMORm-US-0.5н	372	0.13	0.22
HMORm-US-0.9н	362	0.12	0.23
микро-HMOR	456	0.16	0.04
микро-HMOR-0.9н	389	0.10	0.18
микро-HMOR-US-0.9н	392	0.09	0.20

Таблица 4

Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах по данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака

Образец	«Слабые»* кислотные центры	«Сильные»** кислотные центры	Σ	T_{max}^{***} «сильных» кислотных центров
HMORmmm	408	332	740	420
HMORm-0.5н	254	295	549	422
HMORm-0.9н	203	219	422	428
HMORm-US	358	204	562	420
HMORm-US-0.5н	315	250	565	423
HMORm-US-0.9н	246	199	445	440
микро-HMOR	415	357	754	422
микро- HMOR-0.9н	302	180	482	428
микро- HMOR-US-0.9н	298	159	476	430

* – количество NH_3 , десорбируемое в интервале температур 100–350 °С.

** – количество NH_3 , десорбируемое в интервале температур 350–500 °С.

*** – температура максимума на части десорбтограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров.

В образце HMORm-US интенсивность сигнала в интервале 0 до 10 м.д. возрастает за счет выхода части атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита. После дополнительной обработки образца раствором лимонной кислоты данный сигнал резко уменьшается. Таким образом, ТПО приводит к эффективному удалению части алюминия из кристаллической решетки гранулированного цеолита без существенной потери степени кристалличности.

В табл. 3 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Видно, что образец HMORmmm характеризуется удельной поверхностью по БЭТ 430 $\text{м}^2/\text{г}$, объемами микро- и мезопор 0.15 и 0.18 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. При кислотной обработке 0.9 н раствором лимонной кислоты (образец HMORm-0.9н) объем микропор уменьшается до 0.13 $\text{см}^3/\text{г}$ за счет их частичного разрушения, и формируются дополнительные мезопоры (0.21 $\text{см}^3/\text{г}$). При термопаровой обработке (образец HMORm-US) также появляются мезопоры за счет частичного разрушения микропор. Максимальный объем мезопор, равный 0.23 $\text{см}^3/\text{г}$, формируется при комбинированной обработке (образец HMORm-US-0.9н).

Образец микро-HMOR является микропористым, объем мезопор составляет всего 0.04 $\text{см}^3/\text{г}$. После его кислотной обработки объем микропор образца уменьшается с 0.16 до 0.10 $\text{см}^3/\text{г}$ из-за их

частичного разрушения с образованием мезопор, поэтому объем последних увеличивается до 0.18 $\text{см}^3/\text{г}$. В результате комбинированной обработки наблюдается еще большее уменьшение микропор и увеличение объема мезопор. Так, у образца микро-HMOR-US-0.9н объем мезопор составляет 0.10 $\text{см}^3/\text{г}$.

По данным ТПД предварительно адсорбированного аммиака (табл. 4), максимальная концентрация «сильных» кислотных центров для образца HMORmmm составляет 332 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$. При его кислотной обработке наблюдается снижение концентрации «сильных» кислотных центров (см. табл. 4) до 219 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ у образца HMORm-0.9н из-за удаления атомов алюминия из решетки цеолита.

В результате термопаровой обработки (образец HMORm-US) концентрация «сильных» кислотных центров также уменьшается почти на ту же величину. Такое резкое снижение нельзя объяснить только удалением большего количества атомов алюминия из решетки цеолита, чем при кислотной обработке. Можно предположить, что образующиеся при ТПО оксидные кластеры алюминия блокируют оставшиеся кислотные центры. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке, когда эти кластеры растворяются и переходят в раствор, концентрация «сильных» кислотных центров возрастает (см. табл. 4) и составляет 250 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ у об-

разца HMORm-US-0.5n. Обработка образца HMORm-US 0.9 н раствором лимонной кислоты приводит снова к уменьшению концентрации «сильных» кислотных центров 199 мкмоль NH₃/г уже за счет частичного удаления атомов алюминия из кристаллической решетки образца.

Следует отметить, что величина T_{max} (температура максимума на части десорбтограммы, характеризующей десорбцию аммиака с «сильных» кислотных центров) характеризует силу кислотных центров морденита [11]. Она максимальна для образца HMORm-US-0.9н и составляет 440 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для этого образца характерны наиболее сильные кислотные центры.

Для порошкообразного образца (микро-НМОР) концентрация «сильных» кислотных центров чуть выше, чем у гранулированного образца (НМОРmmm). Она равна 357 мкмоль NH₃/г. В то же время после кислотной и комбинированной обработок их значения у порошкообразных образцов ниже, чем у гранулированных, т.к. происходит более глубокое деалюминирование кристаллической решетки порошкообразного цеолита и соответственно аморфизация, приводящая к разрушению «сильных» кислотных центров.

Выводы

Определены условия постсинтетических обработок в среде водяного пара и водном растворе лимонной кислоты гранулированного морденита высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, которые позволяют за счет его деалюминирования увеличить модуль с 5.0 до 17.0 при неизменной степени кристалличности. Интервал, характеризующий распределение пор по размеру, расширяется, и наблюдается увеличение объема мезопор в цеолите с 0.20 до 0.23 см³/г за счет уменьшения объема микропор. При этом концентрация кислотных центров уменьшается, но их сила возрастает.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290006-2).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного за-

дания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290004-8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Крупина Н. Н. Применение синтетических морденитов в адсорбции, ионном обмене и катализе. Тематический обзор. Вып. 8. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. 60 с.
2. Патент US №5198595 / Guo shuh J., Juan M., Garmt R., Matheus J. Alkylation of aromatic compounds.
3. Патент RU №2075467 / Гуо Шух Дж., Хуан М., Гармт Р., Матеус Дж. Способ получения этилбензола или кумола.
4. Isakov Ya. I. Use of zeolite catalysts in petroleum chemistry and organic synthesis// Petroleum Chemistry. 1998. Т. 38. №6. С. 372–405.
5. Патент RU №2457030 / Дитцель Э., Сейпкес А., Санли Дж. Способ карбонилирования диметилового эфира.
6. Агабеков В. Е., Сеньков Г. М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности. 2006. №5. С. 31–41.
7. Патент RU №2477177 / Пирытко Л. В., Харитонов А. С., Чернявский В. С. и др. Способ приготовления катализатора для разложения закиси азота и процесс обезвреживания газовых выбросов, содержащих закись азота.
8. Travkina O. S., Agliullin M. R., Kuvatova R. Z., Pavlova I. N., Nama Narender, Kutepov B. I. New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroisomerization of benzen-n-heptan mixture // Journal of Porous Material. 2019. Vol. 26. No 4. Pp. 995–1004.
9. Travkina O. S., Khazipova A. N., Pavlova I. N., Akhmetov A. F., Galyautdinova L. S., Kutepov B. I. Physicochemical and Catalytic Properties of Granular Mordenites of High Crystallinity Degree with a Hierarchical Porous Structure: Influence of Post-synthetic Treatment // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. 2018. Vol. 17. No 1. Pp. 1–9.
10. Sawa M., Niwa M., Murakami Y. Change of pore-opening structure of mordenite upon dealumination by hydrochloric acid // Zeolites. 1992. Vol. 12. No 2. Pp. 175–179.
11. Мишин И. В. Регулирование структурных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов путем изменения состава каркаса: дис. ...д-ра хим. наук. М., 1995. 375 с.
12. Beyerlein R. A., Choi-Feng C., Hall J. B., Huggins B. J., Ray G. J. Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites // Topics in Catalysis. 1997. No. 4. Pp. 27–42.
13. Viswanadham N., Kumar M. Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. Vol. 92. No. 1–3. Pp. 31–37.
14. Viswanadham N., Lalji Dixit, Gupta J. K., Garg M. O. Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenites on n-hexane isomerization // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. Vol. 258. No. 1–2. Pp. 15–21.
15. Yushchenko V. V. Calculation of the acidity spectra of catalysts from temperature-programmed ammonia desorption data// Russian Journal of Physical Chemistry A. 1997. Vol. 71. No. 4. Pp. 547–550.

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

**INFLUENCE OF THERMO-STEAM AND ACID TREATMENTS
ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GRANULATED
HIGH CRYSTALLINE MORDENITE**

© **R. Z. Kuvatova¹, O. S. Travkina^{1,3}, I. E. Alekhina^{2*}, B. I. Kutepov^{1,3}**

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrskaya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 97 08.

*Email: alekhinaie@list.ru

In this work, studies were carried out aimed at studying the effect of post-synthetic treatments in an environment of water vapor and aqueous solutions of citric acid of granular mordenite with a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure, and conditions were determined that make it possible to increase in the Si/Al atomic ratio from 10.0 to 17.0 with a constant degree of crystallinity. The physicochemical properties of the obtained materials were determined using the methods of flame photometry, X-ray fluorescence, X-ray phase and X-ray structural analyses, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, and thermoprogrammed desorption of ammonia. It was found that due to a decrease in the volume of micropores, the volume of mesopores in the zeolite increases from 0.20 to 0.23 cm³/g. During acid treatment, a decrease in concentration of “strong” acid sites to 219 μmol NH₃/g was observed, the degree of crystallinity of the samples decreased as well. Thermocouple treatment also led to a decrease in the concentration of “strong” acid sites to 199 μmol NH₃/g, but without a significant change in the structural characteristics. It should be noted that the temperature of the maximum in the part of the desorbogram characterizing the desorption of ammonia from “strong” acid sites characterizes the strength of the acid sites of the zeolite. The results obtained indicate that the granular sample after combined treatment is characterized by the strongest acid centers.

Keywords: mordenite, granules, dealumination, acid treatment, thermocouple treatment, porous structure, acidic properties.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Krupina N. N. *Primenenie sinteticheskikh mordenitov v adsorbtsii, ionnom obmene i katalize. Tematicheskii obzor [Application of synthetic mordenites in adsorption, ion exchange and catalysis. Thematic overview]*. No. 8. Moscow: TsNIITeneftkhim, 1990.
2. Patent US No. 5198595 / Guo shuh J., Juan M., Garnt R., Matheus J. Alkylation of aromatic compounds.
3. Patent RU No. 2075467 / Guo Shukh Dzh., Khuan M., Garnt R., Mateus Dzh. Sposob polucheniya etilbenzola ili kumola.
4. Isakov Ya. I. *Petroleum Chemistry*. 1998. Vol. 38. No. 6. Pp. 372–405.
5. Patent RU No. 2457030 / Dittsel' E., Seipkes A., Sanli Dzh. Sposob karbonilirovaniya dimetilovogo efira.
6. Agabekov V. E., Sen'kov G. M. *Kataliz v promyshlennosti*. 2006. No. 5. Pp. 31–41.
7. Patent RU No. 2477177 / Piryutko L. V., Kharitonov A. S., Chernyavskii V. S. i dr. Sposob prigotovleniya katalizatora dlya razlozheniya zakisi azota i protsess obezvrezhvaniya gazovykh vybrosov, soderzhashchikh zakis' azota.
8. Travkina O. S., Agliullin M. R., Kuvatova R. Z., Pavlova I. N. *Journal of Porous Material*. 2019. Vol. 26. No 4. Pp. 995–1004.
9. Travkina O. S., Khazipova A. N., Pavlova I. N., Akhme-tov A. F., Galyautdinova L. S., Kutepov B. I. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. 2018. Vol. 17. No 1. Pp. 1–9.
10. Sawa M., Niwa M., Murakami Y. *Zeolites*. 1992. Vol. 12. No 2. Pp. 175–179.
11. Mishin I. V. *Regulirovanie strukturnykh, adsorbtsionnykh i kataliticheskikh svoistv tseolotov putem izmeneniya sostava karkasa: dis...d-ra khim. nauk. Moscow, 1995.*
12. Beyerlein R. A., Choi-Feng C., Hall J. B., Huggins V. J., Ray G. J. *Topics in Catalysis*. 1997. No. 4. Pp. 27–42.
13. Viswanadham N., Kumar M. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. Vol. 92. No. 1–3. Pp. 31–37.
14. Viswanadham N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 258. No. 1–2. Pp. 15–21.
15. Yushchenko V. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1997. Vol. 71. No. 4. Pp. 547–550.

Received 12.08.2021.