

## Вплив катіонного складу цеолітів Y, одержаних *in situ*, на розподіл продуктів крекінгу кумолу

А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, Р.В. Ліхнівський, К.І. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

На основі вітчизняного каоліну *in situ* синтезовано ряд мікросферичних і гранульованих цеолітвмісних каталізаторів, вивчено їх властивості імпульсним методом крекінгу кумолу у зіставленні з властивостями зразків, одержаних на основі порошкоподібного цеоліту. Досліджено вплив вмісту цеолітної фази та її катіонного складу на активність каталізаторів і розподіл основних продуктів крекінгу кумолу – пропілену та бензолу. На зразку CaNaY виявлено аномальний розподіл компонентів з переважанням пропілену зі значним відхиленням від стехіометрії, тоді як на більшості зразків мають місце відхилення на користь бензолу. Одержані результати трактуються з позицій різних кількості і сили кислотних центрів Бренстеда та Льюїса у синтезованих зразках, що спричиняється до різного перебігу процесів хемосорбції компонентів, їх первинних і вторинних перетворень.

Сучасні каталізатори крекінгу та алкілювання у товарному вигляді складаються з двох компонентів: активної – цеолітної та матричної, або в'язучої. Існує два принципово відмінних способи одержання цеолітних каталізаторів [1], які спираються на кремній та алюміній різного походження. У першому з них джерелом цих елементів служать відповідні реагенти – силікат і алюмінат натрію, у другому – мінерал каолін. Другим способом цеоліт синтезують безпосередньо в матриці, *in situ* [2].

Для одержання каталізатора крекінгу цеоліт модифікують декатіонуванням, іноді додатково вводять рідкісноземельні елементи (РЗЕ), зокрема лантан [3, 4]. Катіонне наповнення каталізатора алкілювання складніше, оскільки він додатково вміщує кальцій. У підсумку його склад виражається формулою  $\text{HPZECaNa}$  [9].

Безпосередня мета даної роботи – вивчення залежності каталітичних властивостей зразків, приготованих різними способами, від їх хімічного, зокрема катіонного складу. Кінцева мета – створення технології синтезу каталізаторів алкілювання та крекінгу *in situ* на основі каоліну Просянівського родовища Дніпропетровської обл. [5–8].

Цеолітвмісні гранули розміром від 40–100 мкм (мікросфера) до 3–4 мм (циліндри) одержували на основі попередньо сформованого каоліну, керуючись літературними даними [10–13] та спираючись на власний досвід [6, 14]. Декатіонування цеолітвмісних гранул здійснювали обробкою їх 3М розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при температурі 85–90 °С з перемішуванням протягом 2–6 год. Аналогічно, але з використанням 1М розчинів, вводили в цеоліт катіони кальцію та лантану. Деякі зразки для порівняння готували на основі чистого порошкоподібного цеоліту Y ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ ) з подальшим пресуванням готових форм до таблеток, подріб-

ненням останніх та розсіюванням.

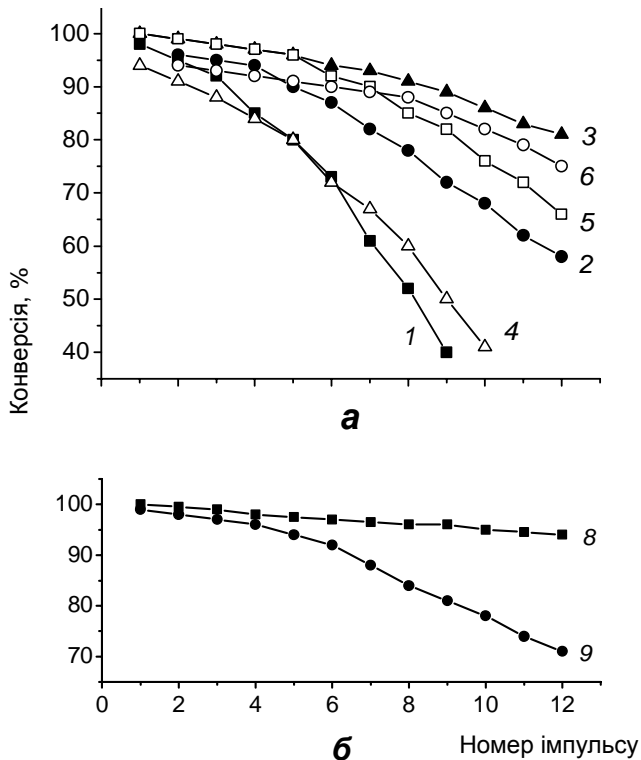
Кислотність та активність синтезованих зразків вивчали з використанням мікроімпульсного методу крекінгу кумолу. Незважаючи на певні недоліки [15], даний метод широко застосовують для тестування зразків кислотних каталізаторів, оскільки він дає змогу оцінювати не тільки активність залежно від кількості імпульсів, а й розподіл продуктів крекінгу, передусім пропілену та бензолу (інші продукти – толуол і етилбензол – виступають лише у вигляді домішок).

У табл.1 наведено найхарактерніші зразки різного катіонного складу, різних способів приготування та різного вмісту цеолітної фази: шість – це одержані *in situ* мікросферичні каталізатори крекінгу HNaY та HLaNaY з вмістом цеоліту 21; 25 і 39 %; чотири – гранульовані каталізатори алкілювання та їх проміжні форми, причому один (зразок 9) одержано *in situ* з вмістом цеолітної фази 60 %, а решта (зразки 7, 8 і 10) являють собою чистий цеоліт у сформованому пресуванням вигляді.

Таблиця 1. Характеристика досліджуваних зразків

Номер зразка	Катіонний склад цеолітної фази	Вміст цеолітної фази, % (мас.)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
1	0,95HNaY	21	4,5
2	0,95HNaY	25	4,6
3	0,95HNaY	39	4,6
4	0,94H0,06LaNaY	21	4,5
5	0,87H0,07LaNaY	25	4,6
6	0,97H0,02LaNaY	39	4,6
7	0,55LaNaY	100	4,7
8	0,10H0,69La0,18CaY	100	4,7
9	0,14H0,58La0,21CaY	60	4,6
10	0,70CaNaY	100	4,7

На рис. 1 показано зміну конверсії кумолу для кожного зразка залежно від кількості імпульсів. Як і слід було очікувати, зі збільшенням вмісту цеолітної фази конверсія кумолу зростає, що особливо чітко проявляється зі зростанням кількості імпульсів кумолу. Це саме стосується і каталізаторів алкілювання, хоча в даному разі різниця у конверсії є не такою великою, а її падіння з кількістю імпульсів – теж менш значним.



**Рис. 1.** Залежність активності каталізаторів крекінгу та алкілювання від кількості імпульсів кумолу: *a* – каталізатори крекінгу різного катіонного складу (1–3 – HNaY; 4–6 – HLaNaY) з різним вмістом цеолітної фази (1,4 – 21%; 2, 5 – 25%; 3, 6 – 39%); *б* – каталізатори алкілювання (HLaCaNaY): 8 – 100% цеоліту (пресування); 9 – 60% цеоліту (in situ)

Як видно з порівняння серій HNaY та HLaNaY, явно вираженого позитивного впливу лантану у разі каталізаторів крекінгу не помічено, що цілком зрозуміло: адже перебіг крекінгу забезпечується передусім кислотними центрами Бренстеда, а введення лантану призводить до зменшення кількості останніх.

Особливий інтерес становить розподіл продуктів крекінгу. За теорією, в результаті розщеплення однієї молекули кумолу повинно утворюватися по одній молекулі пропілену та бензолу. Показовим є молярне співвідношення пропілену та бензолу для каталізаторів крекінгу (рис. 2): зі зростанням вмісту цеолітної фази у зразках від 21 до 39% воно в цілому теж збільшується від 0,7 до одиниці.

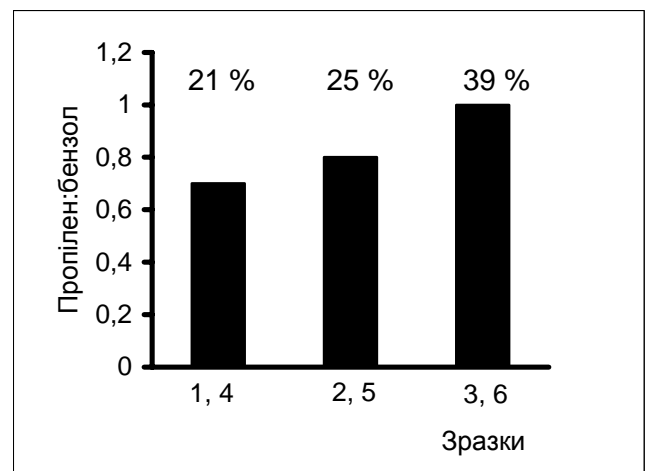
Для каталізаторів алкілювання та проміжної форми LaNaY це співвідношення загалом також є меншим за

одиницю (табл. 2), але виділяються сильно збагачені пропіленом продукти крекінгу на CaNaY (зразок 10).

**Таблиця 2.** Вплив катіонного складу зразків на величину молярного співвідношення пропілен:бензол у продуктах крекінгу кумолу

Номер зразка	Катіонний склад цеолітної фази	Співвідношення пропілен:бензол в окремих імпульсах		
		1	3	5
7	0,55LaNaY	0,87	0,80	0,90
8	0,10H0,69La0,18CaY	0,83	0,70	0,65
9	0,14H0,58La0,21CaY	0,74	1,04	0,95
10	0,70CaNaY	2,70	1,30	1,50

Аналізовані каталітичні системи являють собою складне поєднання бренстедової та льюїсової кислотностей. Для крекінгу важливими є, як зазначалось, бренстедові кислотні центри. Але останні є не лише активними центрами каталізатора – вони виступають одночасно в ролі центрів хемосорбції як вихідного кумолу, так і продуктів його перетворення: бензолу, толуолу, етилбензолу та пропілену, причому хемосорбція перелічених компонентів, особливо пропілену на бренстедових кислотних центрах – це перша стадія подальших його перетворень у кокс.



**Рис. 2.** Молярне співвідношення пропілен:бензол для каталізаторів крекінгу з різним вмістом цеолітної фази

На підставі сказаного може здатися, що при такій кількості діючих факторів розшифрувати експериментальні дані в поєднанні з уявленнями про природу кислотності каталізатора неможливо. Але серед одержаних результатів є такі, які можна трактувати як ключові: систематичне зростання співвідношення пропілен:бензол зі збільшенням вмісту цеолітної фази у каталізаторах крекінгу та сильне переважання пропілену в продуктах крекінгу на кальцієвій формі цеоліту.

Якщо кислотними центрами Бренстеда є поверхневі кислотні гідроксили, то в ролі центрів Льюїса у наших системах може виступати кілька інгредієнтів, і насам-

перед координаційно ненасичений алюміній [16–19], якого практично немає у катіонообмінних чистих цеолітах, але який може бути у глибоко декатіонованих цеолітних формах і якого є багато у матричній частині каталізаторів, синтезованих *in situ*. Іншим інгредієнтом, який виступає у ролі льюїсових кислотних центрів, є катіони лантану [9, 16–19].

А тому чим більше у каталізаторі матричної фази, тим більше у ньому координаційно ненасиченого алюмінію, що хемосорбуватиме продукти реакції, одним з яких є передусім пропілен як найсильніша серед усіх продуктів основа Льюїса. Та чи інша полімеризація пропілену на бренстедових кислотних центрах залежно від їх сили теж, безумовно, проходитиме, але експериментальні дані свідчать, що хемосорбція на координаційно ненасиченому алюмінії переважає. У разі каталізаторів алкілування ми не бачимо такої однозначності з тієї причини, що тут додається лантан як кислотний центр Льюїса. Так, у зразку 8, як у чистому цеоліті, координаційно ненасиченого алюмінію менше, зате лантану більше, ніж у зразку 9, одержаному *in situ*.

Унікальним в цьому відношенні є зразок 10 – CaNaY. Як чистий цеоліт, він не вміщує координаційно ненасиченого алюмінію, а катіони кальцію, хоча і є льюїсовими кислотними центрами [16–19], але вони значно слабші за катіони лантану, тобто даний зразок вміщує лише слабку різновидність льюїсових кислотних центрів. Особливою кислотністю Бренстеда даний зразок теж, як відомо, не відзначається. Цілком закономірно, що утворений внаслідок крекінгу пропілен в подальшому не хемосорбується і не полімеризується. Незрозумілим є лише низький вміст бензолу в продуктах реакції. Гадаємо, що бензол продовжує утримуватися тими відносно слабкими бренстедовими центрами, на яких крекуються молекули кумолу.

Таким чином, з використанням імпульсного методу крекінгу кумолу проведено систематичне дослідження свіжих каталізаторів крекінгу, одержаних *in situ*, залежно від вмісту цеолітної фази та катіонного складу зразків, а також порівняльне дослідження зразків алкілування, синтезованих як *in situ*, так і на основі чистого цеоліту.

Виявлено систематичне зростання співвідношення пропілен:бензол у продуктах крекінгу зі збільшенням вмісту цеолітної фази, а також аномальне співвідношення пропілену та бензолу на кальційовій формі цеоліту типу Y.

Дано трактування експериментальним фактам з позицій різного співвідношення льюїсової та бренстедової кислотностей у зразках, а також з точки зору поєднання процесів крекінгу кумолу та хемосорбції компонентів реакційної суміші.

## Література

1. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.
2. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
3. Avidan A.A., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Akzo Chem. Div., Amersfort, Netherlands, 1991, 43.
4. Roelofsen J.W., *Akzo Catalysts Symposium. Fluid Catalytic Cracking*, B. van Keulen (Ed.), Akzo Chem. Div., Amersfort, Netherlands, 1991, 235.
5. Патриляк К., *Вісн. Держ. ун-ту «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 55.
6. Патриляк К.И., Назарок В.И., Патриляк Л.К. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
7. Бартош П.И., Выпирайленко В.И., Яковенко А.В., Патриляк К.И., *Материалы II Укр. науч.-техн. конф. по катализу*, Северодонецк, 2000, 27.
8. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Бартош П.И., Храновская В.И., Патриляк К.И., *Там же*, 28.
9. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
10. Ищенко Л.М., Мегедь Н.Ф., Мирский Я.В., Митяева Л.П., *Цеолитные катализаторы и адсорбенты*, Сб. науч. тр. ГрозНИИ, Вып. 33, ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1978, 37.
11. Тахтамышева А.В., Коновальчиков Л.В., Нефедов Б.К., *Химия и технология топлив и масел*, 1990, (8), 10.
12. Pat. 3647718 USA, IC<sup>5</sup>VO1j 11/40, CO1b 33/28.
13. Pat. 5023220 USA, IC<sup>5</sup>VO1j 29/08, VO1j 21/16.
14. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.И. та ін., *Патент України* 28551А, від 16.10.2000, пріоритет від 26.06.97.
15. Ліхнівський Р.В., Яковенко А.В., Патриляк Л.К. та ін., *Катализ та нефтохімія*, 2001, (7), 1–4.
16. Патриляк Л., Тарануха О., *Вісн. Держ. ун-ту «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 235.
17. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., *Доп. НАН України*, 1999, (6), 163.
18. Patrylak L.K., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
19. Патриляк Л.К., Бартош П.И., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.

Надійшла до редакції 19 лютого 2001 р.

## Влияние катионного состава цеолитов Y, полученных *in situ*, на распределение продуктов крекинга кумола

*А.В. Яковенко, Л.К. Патриляк, Р.В. Лихневский, К.И. Патриляк*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

На основе отечественного каолина *in situ* синтезирован ряд микросферических и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов, изучены их свойства импульсным методом крекинга кумола в сопоставлении со свойствами образцов, полученных на основе порошкообразного цеолита. Исследовано влияние содержания цеолитной фазы и ее катионного состава на активность катализаторов и распределение основных продуктов крекинга – пропилена и бензола. На образце CaNaY выявлено аномальное распределение компонентов в пользу пропилена со значительным отклонением от стехиометрии, тогда как на большинстве образцов имеют место отклонения с преимуществом бензола. Полученные результаты трактуются с позиций разного числа и разной силы кислотных центров Бренстеда и Льюиса в синтезированных образцах, что вызывает различное протекание процессов хемосорбции компонентов, их первичных и вторичных превращений.

## The Influence of the Cation Composition of the *in situ* Synthesized Zeolites Y on the Cumene Cracking Products Distribution

*A.V. Yakovenko, L.K. Patrylak, R.V. Likhnyovskyi, K.I. Patrylak*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine; 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

On the basis of home kaolin *in situ* a range of microspherical and granulated zeolite-containing catalysts has been synthesized as well as their properties have been studied by means of pulse cumene cracking method as compared with the properties of samples obtained on the base of powdery zeolite. The impact of the zeolite phase content and its cation composition on the catalyst activity as well as on the distribution of the main cracking products – benzene and propylene – have been investigated. Over the CaNaY sample an anomalous distribution of the components in favour of propene under the considerable deviation from stoichiometry has been revealed, whereas for the majority of samples the deviations in favour of benzene have been observed. The obtained results have been treated from the position of different number and different strength of Brønsted and Lewis acid sites in the samples synthesized what gives rise to the different proceeding of the chemisorption processes of the components, their primary and secondary conversion.