

активніший при температурах 613 — 643 К, особливо при тривалому часі контакту (3.6 с). Так, на попередньому контакті (K₅) при 613 К і часі контакту $\tau_k = 3.6$ с $X_{EB} = 3.0$ %, а в присутності контакту з додатком Ві в цих же умовах $X_{EB} = 23.0$ %. При 673 К вони мають приблизно однакову активність (за ступенем перетворення ЕБ). Якщо розрахувати швидкість реакції перетворення ЕБ, віднесено до питомої поверхні катализаторів, то очевидно, що на катализаторі, який не має Ві і має меншу питому поверхню $S_p = 2.9$ м²/г в порівнянні з 4.7 м²/г на Ві-вмісному контакті, вона буде більшою на першому контакті. Таким чином, Ві в присутності фосфору дещо гальмує реакцію окислювального дегідрування ЕБ. Можливо, що в присутності молібденофосфорної ГПК хімічна сполука, яка містить атоми Fe, Ві і Мо, не утворюється або її утворюється менше, ніж у Fe–Ві–Мо–О катализаторі (K₄).

Вплив збільшення концентрації Ві в катализаторі — 2 атоми Ві і один атом Fe (атомний склад FeP₁Ві₂Мо₁₂О_x) наведено в таблиці (катализатор K₇). Видно, що Ві гальмує реакцію окислювального дегідрування ЕБ. Якщо на катализаторі, який містить один атом Ві на 12 атомів Мо (K₆) при температурі 703 К і $\tau_k = 3.6$ с, $X_{EB} = 82$ % (таблиця), то на катализаторі, який містить два атоми Ві на 12 атомів Мо (K₇) в ідентичних умовах реакції, $X_{EB} = 37$ %. Але селективність за СТ значно вища на катализаторі з більшим вмістом Ві. Так, максимальна селективність за СТ в присутності K₇ складає 88 % (таблиця), а в присутності K₆ — 73 %.

Нами досліджено також вплив оксиду телуру на каталітичні властивості катализатора складу FeTe₁Ві₂Мо₁₂О_x (K₈). Каталітичні властивості цього катализатора наведені в таблиці. Видно, що катализатор такого складу має малу каталітичну активність в реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ. При найтривалішому з досліджених часів контакту (3.6 с) конверсія ЕБ при 703 К складає лише 5 %, але селективність за стиролом на цьому

контакті порівняно висока, при 643 К — 78 % і вона значно знижується з підвищенням температури реакції — при 703 К $S_{CT} = 48$ %.

Таким чином, виконані дослідження показують, що із серії випробуваних Fe–Мо–О катализаторів реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ, промотованих домішками Ві, Р і Те, найкращим за виходом СТ є контакт складу Fe:Ві:Мо = 1:3:2, на якому в оптимальних умовах реакції (температура 643 К, час контакту — 3.6 с) ступінь перетворення ЕБ при його концентрації в повітрі 5 % (мол.), складає 87 %, а селективність за СТ — 94 %, вихід СТ на поданий ЕБ — 81.8 %. Продуктивність оптимального катализатора за стиролом становить 126 г/кг·год.

РЕЗЮМЕ. Исследованы каталитические свойства Fe–Мо–О_x-содержащих катализаторов с различным соотношением активных компонентов и с добавлением окислов Ві, Р и Те в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. Определён оптимальный состав катализатора Fe:Ві:Мо = 1:3:2, а также оптимальные условия процесса — температура 643 К, $\tau_k = 3.6$ с, при которых степень превращения этилбензола составляет 87 %, селективность образования стирола — 94 %.

SUMMARY. Catalytic properties of Fe–Мо–О_x-catalysts with different ratio of active components and with dope of Ві, Р, and Те oxides in reaction of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene were investigated. It was found optimal composition of the catalyst Fe:Ві:Мо = 1:3:2 and optimal conditions of carrying out the process — temperature 643 К, $\tau_k = 3.6$ sec, in which ethylbenzene conversion is 87 %, selectivity of styrene formation — 94 %.

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1988.
2. Алхазов Т. Г., Лисовский А. Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. -М.: Химия, 1980.
3. Хотерман Т., Келкс Дж., Скляр А. В. и др. // Кинетика и катализ. -1976. -17. -Вып. 3. -С. 758—764.
4. Аджамов К. Ю. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Баку, ИНХП АН АзССР, 1981.
5. Жизневский В. М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982.
6. Староверова И. Н., Розентуллер Б. В., Кутырев М. Ю. // Кинетика и катализ. -1986. -27. -Вып. 3. -С. 698—702.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 15.03.99

УДК 549.67 : 541.128.36

Л. К. Патриляк, Р. В. Ліхнівський, А. В. Кукушкіна, П. І. Бартош,
В. Й. Випирайленко, К. І. Патриляк

ДО ПИТАННЯ ПРО СТАБІЛЬНІСТЬ Н-ФОРМ ЦЕОЛІТІВ

Вивчено стабілізуючий вплив матриці на водневу форму цеоліту типу У. Показано, що за однакових умов декатайонування воднева форма на основі чистого цеоліту У по активності в модельній реакції крекінгу кумолу поступається формі НУ на основі цеоліту, синтезованого в каоліновій мікросфері способом "in situ", тобто безпосередньо з матричного матеріалу — каоліну, коли цеолітна фаза не втрачає генетичного зв'язку з матричною. Зроблено висновок, що спосіб "in situ" для одержання

© Л. К. Патриляк, Р. В. Ліхнівський, А. В. Кукушкіна, П. І. Бартош, В. Й. Випирайленко, К. І. Патриляк, 2000

За останні десятиріччя широкого поширення в адсорбції та каталізі набули цеоліти, а тому великої ваги надають вивченню факторів, що є визначальними для їх стабільності за умов термічної чи паротермічної дії, оскільки ці фактори зумовлюють ефективність використання та довговічність цеолітів. Наприклад, цеолітвісний катализатор крекінгу працює при температурах до 700—750 °С та значних парціальних тисках водяної пари. Зрозуміло, що тільки великий стійкий матеріал може зберігати пористу структуру та каталітичну активність за таких умов.

Основна маса цеолітних катализаторів призначена для реалізації карбоній-іонних реакцій перетворення вуглеводнів, в тому числі реакції крекінгу, на кислотних центрах Бренстеда. Активна компонента таких катализаторів представляє собою декатіоновані до тої чи іншої глибини, так звані водневі форми (Н-форми) цеолітів, які одержують переважно заміщенням початкових цеолітних катіонів натрію катіонами амонію з наступним термічним розкладом останніх до аміаку та протонів — основи бренстедових кислотних центрів. Однак процес глибокого декатіонування тягне за собою значне зниження термічної стабільності цеолітів, а тому вивченню термостабільності Н-форм приділяють значну увагу. Серед основних чинників, що її визначають, називають ступені декатіонування та деалюмініування цеолітів, природу та співвідношення елементів, що створюють кристалічну цеолітну ґратку, катіонну щільність кристалів та вміст у них структурних дефектів [1].

Перелічені чинники є важливими, оскільки, наприклад, надмірне декатіонування веде до повного руйнування кристалічної структури низькомодульних цеолітів, але, якщо абстрагуватись від таких крайніх випадків, то той чи інший чинник в розумних діапазонах його варіювання спричиняє зміну термостабільності Н-форм в межах кількох сотень (до 400 °С) [1] при верхньому значенні даного показника 900—1200 °С.

Однак цеоліти у реальних катализаторах використовують не у вигляді синтезованих чистих кристаликів з середніми розмірами 1—2 мкм [2], а сформованими до гранул тої чи іншої величини (від десятків мікрметрів до кількох міліметрів) із застосуванням відповідних в'язучих матеріалів. А тому реальний катализатор, крім цеолітної компоненти, вміщує ще матричну, в ролі якої використовують Al_2O_3 , суміші Al_2O_3 , MgO , CaO або ZrO_2 з SiO_2 , $AlPO_4$, глини (бентоніт, каолін) тощо [3—8]. Катализатор готують, як правило, змішуванням (гомогенізацією) цеолітної та матричної компонент.

Встановлено, що остання, хоч і відіграє в катализаторі допоміжну роль з точки зору його активності та селективності, є важливим фактором підвищення термостабільності катализатора. Так,

чистий цеоліт НУ з додатково введеними катіонами рідкісноземельних елементів при початковій активності у крекінзі газойлю 67.8 % після жорсткої термообробки (850 °С, 48 год, неосушене повітря) показує залишкову активність лише 6.3 % [9]. Цей же цеоліт у суміші з алюмосилікатною матрицею за початкової активності 67.5 % після аналогічної термообробки має залишкову активність 58.2 %. Позитивну роль матриці пов'язують з поглинанням нею залишкового натрію [10—12], який, на думку авторів цитованих робіт, є дестабілізуючим фактором. Однак декатіонування позитивно позначається на термостабільності цеоліту лише до тих пір, поки не починає переважати негативна роль дефектів кристалічної структури, супутніх процесів декатіонування, тобто лише при порівняно невисоких ступенях декатіонування [1].

Таким чином, матриця є чи не найважливішим серед усіх стабілізуючих факторів для Н-форм цеолітів, однак дослідженню даного питання присвячено мало уваги. Нам не відомі, зокрема, роботи з вивчення стабілізуючої ролі матриці, яка перебуває в генетичному зв'язку з цеолітною фазою, коли катализатор готують не змішуванням готового цеоліту з матричною компонентою, а синтезують цеоліт у попередньо сформованому матричному матеріалі, наприклад, каоліновій мікросфері (спосіб "in situ").

Метою роботи було вивчення кислотності та каталітичної активності водневих форм чистого цеоліту типу У та цього ж цеоліту у вигляді мікросферичного катализатора, одержаного способом "in situ".

Вихідними матеріалами слугували порошокподібний цеоліт типу У ($SiO_2/Al_2O_3 = 4.7$) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) та цеолітвісна (40 % цеоліту У, $SiO_2/Al_2O_3 = 4.5$) мікросфера розміром 50—100 мкм. Останню готували шляхом розпилювальної сушки каолінової суспензії на основі каоліну Просянівського родовища та наступного синтезу цеоліту способом "in situ" [13]. Декатіонування проводили шляхом шестикратного обміну зразків 5 N розчином NH_4NO_3 при температурі 85 ± 2 °С та співвідношенні рідкої та твердої фаз 2:1 протягом 3 год з наступними промивками до нейтральної реакції та прожарюваннями після кожного обміну при температурі 550—560 °С протягом 2 год. Кількість залишкового натрію у синтезованих зразках не перевищувала 2—5 % від обмінної ємності (0.1—0.2 % від маси цеоліту). Порошкоподібний зразок на основі чистого цеоліту (зразок 1) перед дослідженням таблетували пресуванням під тиском 15 МПа, таблетки подрібнювали і відсіювали фракцію 50—100 мкм. Зразок на основі цеолітвісної мікросфери (зразок 2) подальшим механічним діям не піддавали.

Для порівняння брали також мікросферичні (50—100 мкм) цеолітвмісні каталізатори виробництва фірм Engelhard (спосіб "in situ") та Grace (спосіб змішування), у яких основна маса цеолітної фази перебуває у Н-формі — зразки 3 та 4 відповідно.

Досліджували як свіжі, так і термопарооброблені зразки при температурі 800 ± 5 °С протягом 2 год в атмосфері чистої водяної пари.

Каталізатори характеризували кислотністю за методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку та активністю в модельній реакції крекінгу кумолу.

ТПД-спектрограми знімали [14] шляхом дегідратації зразка (0.1 г) в потоці гелію з термопрограмованим підйомом температури (8 °С/хв) до 500 °С, охолодження до 200 °С, контрольованого насичення аміаком з наступним програмованим (8 °С/хв) підйомом температури в потоці гелію від 200 до 500 °С. Після досягнення 500 °С програма автоматично вимикалась, і зразок витримували при цій температурі до виходу самописця на нульову або горизонтальну лінію. На всіх стадіях дослідження використовували детектор по теплопровідності.

Для вивчення крекінгу кумолу використовували мікрокаталітичний реактор (0.1 г каталізатора), в який, після дегідратації наважки в потоці гелію при 500 °С протягом 1 год і охолодження до температури реакції, імпульсними дозами по 2 мкл подавали кумол в потік гелію. Продукти перетворення кумолу після подачі кожної дози разом з неперетвореним кумолом виморожували рідким азотом у петлі з нержавіючої сталі, яку відтак різко нагрівали до температури 300—350 °С, в результаті чого вміст петлі (теж компактним імпульсом) надходив у хроматографічну колонку, а розділені компоненти — у полум'яно-іонізаційний детектор. Крекінг здійснювали при 320 °С на свіжих каталізаторах та при 400 °С — на термопарооброблених.

На рис. 1 представлено ТПД-спектрограми синтезованих зразків та каталізаторів порівняння. Спектри сильно відрізняються один від одного. Якщо ТПД-спектр зразка 1 мінімальний за площею, то такий же спектр зразка 2 — максимальний: різниця площ більш, ніж триразова. Така різниця вражає тим більше, що зразок 1 готували на основі чистого (100 %) цеоліту У, а зразок 2 — на основі мікросфери, в якій вміст цеоліту сягав, як уже сказано, лише 40 %. Наведені дані свідчать про масштаб руйнування цеолітної структури при декатіонуванні чистого цеоліту та про ефективну протидію процесу руйнування з боку матриці. Спектри зразків 3 та 4 є проміжними, але і тут помітно більшу площу ТПД-спектра зразка 3, який, як і наш зразок 2, готували способом "in situ".

Зразки 1 та 2 ще разочіше відрізняються за величиною конверсії кумолу (рис. 2). Зате практично однаковою конверсією (при деякому переважанні зразка 4) та однаковою її залежністю від числа

імпульсів характеризуються зразки 3 та 4, незважаючи на різницю площ ТПД-спектрів майже удвічі на користь зразка 3. Істотно змінюється характер залежностей та їх взаємне розташування після термопарообробки зразків (рис. 2, відповідні номери зразків зі штрихами). Найвищу конверсію та найнижчий темп її падіння в залежності від числа імпульсів продовжує утримувати зразок 2, тоді як зразки 3 та 4 помінялись місцями (зразок 1 залишається різко відмінним за своїми показниками).

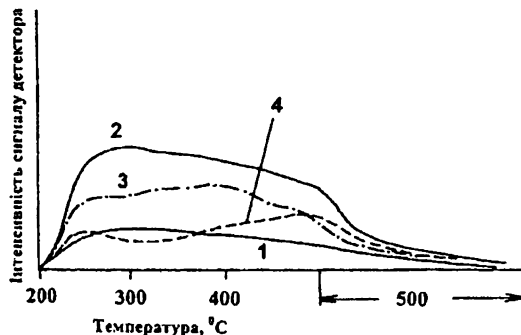


Рис. 1. Спектри ТПД аміаку для зразків каталізаторів різного приготування: 1 — на основі чистого цеоліту У; 2 — на основі цеолітвмісної мікросфери, спосіб "in situ"; 3 — зразок фірми Engelhard, спосіб "in situ"; 4 — зразок фірми Grace, спосіб змішування.

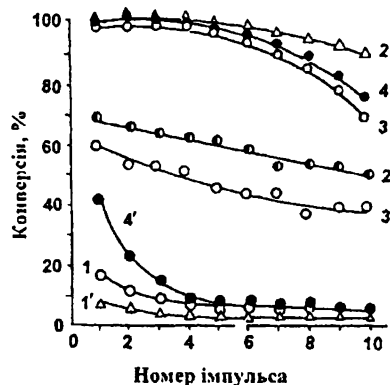


Рис. 2. Залежності конверсії кумолу від числа імпульсів на свіжих (1—4) та термопарооброблених (1'—4') зразках при температурах 320 та 400 °С відповідно.

Одержані результати становлять значний науковий та практичний інтерес. З них випливає, що стабілізуючий ефект матриці по відношенню до Н-форм цеоліту У визначається не лише її природою та питомою часткою в складі каталізаторної гранули, але і характером зв'язку з цеолітною фазою. Очевидно, у випадку приготування каталізатора способом "in situ", коли частина матричного матеріалу витрачається на синтез цеоліту, а друга частина у вигляді матриці залишається у генетичному зв'язку з цеолітною фазою, стабілізуюча роль матриці особливо ефективна. Спосіб же змішування з наступними гомогенізацією

та термообробками не може дати того ефекту, що його забезпечує синтез цеоліту безпосередньо з матричного матеріалу. Завдяки цьому зразки 2 та 3, одержані способом "in situ", краще витримують умови жорсткої термopарообробки за зразок 4, синтезований способом змішування.

Автори висловлюють подяку І. А. Манзі та О. М. Яковенку за допомогу у вивченні кислотності зразків, а також О. М. Таранусі та В. І. Назарку за плідну дискусію.

РЕЗІОМЕ. Изучено стабилизирующее влияние матрицы на водородную форму цеолита типа Y. Показано, что при одинаковых условиях декатионирования водородная форма на основе чистого цеолита по активности в модельной реакции крекинга кумола уступает форме HУ на основе цеолита Y, синтезированного в каолиновой микросфере способом "in situ", т.е. непосредственно из матричного материала — каолина, когда цеолитная фаза не теряет генетическую связь с матричной. Сделан вывод, что способ "in situ" для получения цеолитсодержащих катализаторов предпочтительнее способа смешения, когда катализатор готовят через предварительную гомогенизацию чистого цеолита и матричного материала.

SUMMARY. The stabilizing influence of the matrix on the properties of H-form of the Y zeolite is investigated. It's shown that under similar conditions of decationization the hydrogen form on the base of the pure zeolite by its activity in the model reaction of the cumene cracking is greatly inferior to the HУ form on the base of zeolite Y which is synthesized in the kaolin microsphere by the "in situ" method, i.e. immediately from the matrix material — kaolin, when the zeolitic and matrix phases don't lose the genetic link. One arrives at the conclusion of the advantages of the

obtainment of the zeolite-containing catalysts by the "in situ" method as compared with the "mixing" method when the catalyst is prepared through the preliminary homogenization of the pure zeolite and matrix material.

1. Бобонич Ф. М. // Химия, физика и технология поверхности. -1997. -Вып. 2. -С. 32—41.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Перевод с англ. -М.: Мир, 1976.
3. Hayward C.-M., Winkler W. S. // Hydrocarbon Processes. -1990. -69, № 2. -С. 55—56.
4. Чукин П. Д., Сергиенко С. А., Маслова А. А. и др. // Тез. докл. 3 Всесоюз. конф. по применению цеолитов в катализе. -М., 1985. -С. 143—144.
5. Otterstedt J.-E., Yan-Ming Zhu, Sterte J. // Appl. Catal. -1988. -38, № 1. -P. 143—155.
6. Tomnesend R. P., Franklin K. R., O'Connor J. F. // Adsorp. Sci. and Technol. -1984. -1, № 4. -P. 269—283.
7. Паренго О. О., Фионов А. В., Лунина Е. В. и др. // Тез. докл. 4 Всесоюз. конф. по применению цеолитов в катализе. -М., 1989. -С. 23—25.
8. Шарифова Э. В., Аскерова А. И., Зейналова Ф. А. и др. // Журн. прикл. химии. -1986. -59, № 7. -С. 1574—1579.
9. Eastwood S. C., Plank C. J., Weisz P. W. // World Petroleum Congress. -PD, 1972. -14, № 2. -P. 245—254.
10. Яковс П. А. Карбонийонная активность цеолитов / Пер. с англ. -М.: Химия, 1983.
11. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С. Н. Хаджиева. -М.: Химия, 1982.
12. Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алшев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. -М.: Химия, 1992.
13. Pat. 4581341 USA. IC5 BOI J, 29/08 // F. L. Himpls. -Publ. 8.04.86.
14. Patrylak K. I., Bobonych F. M., Voloshyna Yu. G. et al. // Appl. Cat. -1998. -174, № 1-2. -P. 187—198.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшла 21.12.98

УДК 541.183:547.96

Т. И. Денисова, Г. Ф. Карпенко, Т. А. Халявка, Д. И. Швец

АДСОРБЦИЯ ТРИПСИНА НА СИЛИКО-ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАХ

Исследована адсорбция—десорбция трипсина в водно-солевых растворах органокремнеземным сорбентом и его модифицированными Si (II) формами. Показано, что модифицирование не влияет на параметры пористой структуры сорбента. Определено, что наличие Si (II) в составе сорбента увеличивает адсорбцию и замедляет десорбцию трипсина в водно-солевых растворах.

Повышенный интерес к адсорбции ферментов на различных сорбционных материалах, в том числе кремнеземсодержащих, связан не только с решением проблем по очистке и разделению белков, моделированию биомембранных систем, но и с актуальностью создания новых биоспецифических сорбентов, аппликационных материалов. Несмотря на многочисленные исследования по адсорбции ферментов на твердых носителях [1, 2] многие вопросы, связанные с получением количественных кинетических и равновесных характеристик в системе фермент—адсорбент остаются невыясненными или ди-

скуSSIONными. Это связано со сложностью изучаемых систем и разнообразием типов взаимодействия белковых макромолекул на границе раздела фаз, обусловленных как особенностями пористой структуры и химией поверхности адсорбента, наличием гидрофильных и гидрофобных групп, pH нулевого заряда поверхности, так и природой белковой молекулы, ее способностью к ассоциации в растворе, pH изоэлектрической точки белка, его стабильностью, возможностью конформационных изменений в растворе и в адсорбционном слое на поверхности твердого носителя и др.

© Т. И. Денисова, Г. Ф. Карпенко, Т. А. Халявка, Д. И. Швец, 2000