

Про деякі особливості ІЧ-спектрів полікатион-декатіонованих форм фожазитів

П.І. Бартош, Л.К. Патриляк, І.А. Манза, К.І. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 537-25-52

Приготовано каталізатори HLaCaNaY на основі порошкоподібного NaY (зразок 1) та NaY, синтезованого *in situ* у гранулах попередньо сформованого каоліну (зразок 2). Зразок 1 піддавали термопаровій обробці. Кислотність каталізаторів вивчали методами термопрограмованої десорбції аміаку та ІЧ-спектроскопії. Виявлено значні відмінності між спектрами термопрограмованої десорбції аміаку зразка 1 залежно від умов термопарової обробки. Одночасно в ІЧ-спектрі поглинання з'явилась смуга при 3610 см^{-1} , яка характеризує кислотні гідроксильні групи, яку вважають властивою лише ІЧ-спектру каталізатора HLaCaNaX. Зразок 2 дає цю смугу поглинання без жодної термопарової обробки. Висловлено припущення, що наявність смуги при 3610 см^{-1} у ІЧ-спектрі HLaCaNaY свідчить про поєднання в межах одного зразка достоїнств каталізаторів на основі цеолітів X та Y.

Полікатион-декатіоновані форми фожазитів широко вивчаються, оскільки вони є носіями кислотних властивостей і каталізують реакції карбоній-іонного типу, в тому числі найважливіші з них – крекінг та алкілування. Одним з найбільш використовуваних методів дослідження кислотних властивостей цеолітів є інфрачервона спектроскопія: кислотні форми фожазитів інтенсивно поглинають в області валентних коливань гідроксильних груп ($3500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) та хемосорбованого піридину ($1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). ІЧ-спектри полікатион-декатіонованих форм фожазитів HLaCaNaX та HLaCaNaY дають дві найінформативніші смуги поглинання при 3550 та 3650 см^{-1} . Разом з тим ІЧ-спектр HLaCaNaX має додаткову смугу при 3610 см^{-1} [1, 2]. На противагу добре відомій смузі при 3600 см^{-1} , яка характеризує гідроксильні групи лужної природи [3], смуга при 3610 см^{-1} представляє кислотні OH-групи, важливі з точки зору перебігу реакції алкілування ізобутану бутенами, яка лежить в основі виробництва високооктанового компонента бензину. Вважають [1, 2], що дана смуга властива лише ІЧ-спектрам полікатион-декатіонованих форм цеоліту типу X. Не виключено, що завдяки певній специфічній кислотності останні мають деякі переваги перед своїми аналогами типу Y, наприклад щодо продуктивності каталізатора та тривалості його роботи до регенерації. Однак з точки зору самої регенерації привабливішою є полікатион-декатіонована форма цеоліту типу Y як більш термовологостійка. А тому поєднання специфічної кислотності зразків HLaCaNaX з термовологостійкістю їх аналогів HLaCaNaY було б дуже привабливим.

Мета даної роботи – спроба змінити кислотний спектр полікатион-декатіонованої форми цеоліту Y шляхом термопарової обробки (ТПО) останньої у вигляді чистої цеолітної фази, а також шляхом синтезу цеолітної фази в суміші з матрицею *in situ* на основі

каолінових гранул [4] без ТПО як завершальної операції.

Вихідним матеріалом для синтезу чистого HLaCaNaY слугували цеоліт NaY (Si/Al = 2,35) АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) та звичайний набір реагентів [5]. Для іонного обміну використовували порошкоподібний вихідний зразок, який при $85\text{ }^\circ\text{C}$ та постійному перемішуванні 4 рази піддавали півторагодинній обробці нітратом кальцію, двічі – нітратом лантану і 1 раз – нітратом амонію, внаслідок чого виходили на зразок 1 оптимального з точки зору алкілування катіонного складу [5, 6]. Зразок таблетували пресуванням при 15 МПа, дробили та відсівали фракцію 1–2 мм, яку піддавали ТПО в діапазоні $200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ за описаною методикою [7]. Зразок 2, синтезований *in situ* на основі гранульованого каоліну [4], вміщував 75 % цеоліту Y в суміші з каоліновою матрицею. Обмін вихідного натрію на кальцій, лантан та амоній здійснювали так, як і для порошкоподібного NaY, але зі збільшенням часу процедури кожного обміну до 3 год. Зразок 2 за катіонним складом з точністю до 2–3 % від обмінної ємності був аналогічний зразкові на основі порошкоподібного NaY. Зразок 2 термопарообробці не піддавали. Кислотність каталізаторів вивчали методом термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку у варіанті, описаному в роботі [8]. ІЧ-спектри зразків знімали за методикою [9].

Характер спектрів ТПД аміаку синтезованих каталізаторів (рис. 1) залежить як від природи зразка, так і від умов його активації. Свіжий HLaCaNaY, будучи активним до $380\text{ }^\circ\text{C}$ перед подачею на нього аміаку, характеризується трикомпонентним спектром кислотності (рис.1, 1) з максимумами при 297 ; 378 і $478\text{ }^\circ\text{C}$. Починаючи з $500\text{ }^\circ\text{C}$, ТПО свіжого зразка 1 протягом 2 год діє на нього надзвичайно руйнівно, внаслідок чого у кілька разів зменшується площа ТПД-спектра.

Навіть термопрограмована активація зразка до 500 °С в потоці сухого гелію дає дуже видозмінений спектр (рис.1, 2) зі значним зниженням інтенсивності смуг, особливо високотемпературної, при помітному зміщенні максимумів перших двох. Зовсім відмінні спектри ТПД одержано після ТПО зразка 1 протягом 2 год при 250 °С з наступною термопрограмованою активацією до 380 °С (рис.1, 3) та після ТПО протягом 3 год при 200 °С у такому ж режимі термоактивації (рис.1, 4). На кривих 3 і 4 не спостерігається середньотемпературного максимуму, але якщо ТПД-спектр 3 сильно "перекошений" у високотемпературну область, то спектр 4 демонструє дві смуги при 300 і 478 °С з деяким переважанням інтенсивності першої. Цими ж смугами характеризується ТПД-спектр зразка 2 (рис.1, 5), знятий після термоактивації до 380 °С. Однак для нього ширина другої смуги є дещо більшою, а за висотою вона дещо переважає смугу при 300 °С.

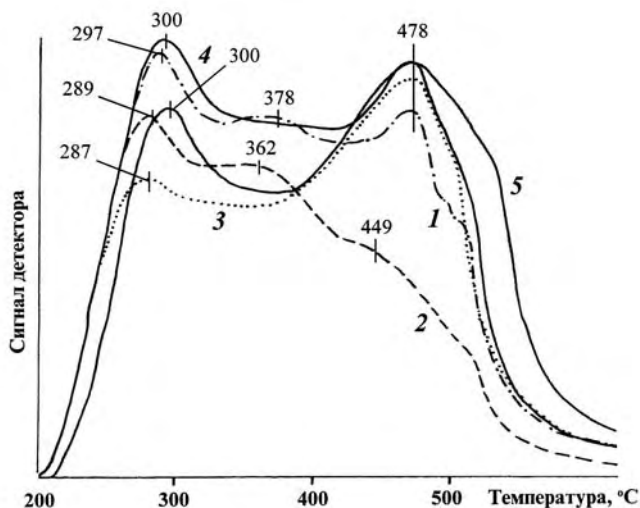


Рис.1. Спектри ТПД аміаку: 1 – зразок 1 (термоактивація – 380 °С), 2 – зразок 1 (термоактивація – 500 °С), 3 – зразок 1 (ТПО, 2 год, 250 °С; термоактивація – 380 °С), 4 – зразок 1 (ТПО, 3 год, 200 °С; термоактивація – 380 °С), 5 – зразок 2 (термоактивація – 380 °С)

В області 3400–3800 cm^{-1} свіжий зразок 1 характеризується типовим спектром поглинання (рис. 2, а). Від одержуваних раніше спектрів аналогічних зразків [2, 10] він помітно відрізняється лише шириною відповідних смуг поглинання: розширеною смугою при 3550 cm^{-1} та звуженою смугою при 3650 cm^{-1} , що, очевидно, слід віднести на рахунок проведення іонного обміну не при кімнатній температурі [2, 10], а при 85 °С. Відчутно змінюється спектр після ТПО зразка при 250 °С протягом 2 год (рис. 2, б): інтенсивність цих основних смуг в результаті ТПО суттєво падає, зате явно проявляється смуга поглинання при 3610 cm^{-1} . Намітилась ця смуга також у спектрі зразка 2 (рис. 2, в), який не піддавали, як уже говорилося, жодній ТПО.

Загалом інтенсивність смуги при 3610 cm^{-1} для обох зразків є значно нижчою за таку для HLaCaNaX [1, 2]. Після хемосорбції піридину смуга при 3610 cm^{-1} зникає (рис. 2, г), як і смуга при 3650 cm^{-1} , тобто вони обидві характеризують кислотні гідроксили у великих порожнинах цеолітів. Можна припустити, що смугою поглинання при 3610 cm^{-1} характеризуються гідроксили підвищеної кислотності, оскільки ТПО, що має своїм результатом передусім деалюмінівання [11], сприяє видаленню слабких кислотних центрів [12] і звуженню кислотного спектра зразка.

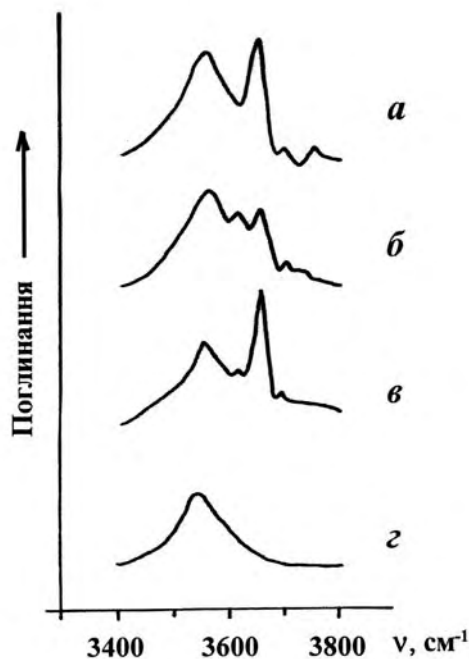


Рис. 2. ІЧ-спектри спектри поглинання в області валентних коливань ОН-груп: а – зразок 1, б – зразок 1 (ТПО, 2 год, 250 °С), в – зразок 2, г – зразок 2 після хемосорбції піридину

Таким чином, одержано зразки HLaCaNaY двома принципово різними способами, ІЧ-спектри яких характеризуються наявністю смуги поглинання при 3610 cm^{-1} , яка до цих пір вважалась характерною прикметою спектрів поглинання полікатион-декатіонованих форм цеоліту типу X [1, 2]. Одержаний результат відкриває перспективу суміщення достоїнств полікатион-декатіонованих форм обох типів цеолітів в межах одного катализатора.

Література

1. Тельбиз Г.М., Галич П.Н., Гутьєря В.С., Докл. АН СССР, 1982, **262** (1), 256.
2. Тельбиз Г.М., Дис. канд. хим. наук, Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев, 1984.

3. Corma A., Nieman J., *Akzo Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, ed. by B. van Keulen, Amersfoort, The Netherlands, Akzo Chem. Div., 1991, 217.
4. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 16.
5. Патриляк К.И., Цуприк И.Н., Галич П.Н. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1983, (25), 51.
6. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (4), 247.
7. Patrylak L., *Adsorp. Sci. Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
8. Patrylak L., *Adsorp. Sci. Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
9. Патриляк Л.К., Бартош П.И., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
10. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Цуприк И.Н. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **283** (2), 384.
11. Jacobs P.A. *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier, 1977.
12. McDaniel C.V., Maher P.K., *Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites, in Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. by J.A. Rabo, Washington, Amer. Chem. Soc., 1976, 285.

Надійшла до редакції 31 січня 2001 р.

О некоторых особенностях ИК-спектров поликатион-декатенированных форм фожазитов

П.И. Бартош, Л.К. Патриляк, И.А. Манза, К.И. Патриляк

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

Приготовлены катализаторы HLaCaNaY на основе порошкообразного NaY (образец 1) и NaY, синтезированного *in situ* в гранулах предварительно сформированного каолина (образец 2). Образец 1 подвергали термopарообработке. Кислотность катализаторов изучали методами термopрограммированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии. Обнаружены значительные различия между спектрами термopрограммированной десорбции аммиака образца 1 в зависимости от условий термopаровой обработки. Одновременно в ИК-спектре появилась полоса поглощения при 3610 см^{-1} , характеризующая кислотные гидроксилы и считающаяся свойственной лишь для ИК-спектра катализатора HLaCaNaX. Образец 2 дает эту полосу поглощения без термopарообработки. Высказано предположение, что наличие полосы при 3610 см^{-1} в ИК-спектре HLaCaNaY свидетельствует о сочетании в пределах одного образца достоинств катализаторов на основе цеолитов X и Y.

Some Peculiarities of IR Absorption Characteristics of Polication-Decationized Faujasite

P.I. Bartosh, L.K. Patrylak, I.A. Manza, K.I. Patrylak

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

HLaCaNaY catalysts on the basis of powdery NaY (sample 1) and NaY, synthesized *in situ* in the granules of previously moulded kaolin (sample 2), have been prepared. Sample 1 has been subjected to the steaming. Acidity of the catalysts has been studied by ammonia TPD and IR methods. Valuable differences between ammonia TPD spectra of sample 1 depending on the steaming conditions have been revealed. Simultaneously in the IR spectrum appeared the absorption band at 3610 cm^{-1} , which characterizes the acid hydroxyls and is considered to be proper to IR spectrum of HLaCaNaX catalyst only. Sample 2 gives this absorption band without any steaming. A supposition has been expressed that the band at 3610 cm^{-1} in IR spectrum of HLaCaNaY evidences the combination of advantages of the catalysts on the basis of zeolites X and Y within the same sample.