

Порівняльні властивості цеолітних кислотних катализаторів різного приготування

Л.К. Патрисяк, В.О. Іонін, П.І. Бартош, Р.В. Ліхнівський

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

Показано, що на додаток до вищої термовологостабільності катализаторів, одержаних *in situ*, у порівнянні зі зразками змішування, перші характеризуються істотно вищою селективністю у реакції алкілування ізобутану бутенами. Модифікування цирконієм синтезованого *in situ* катализатора крекінгу теж сприяє зростанню його стабільності та селективності.

Цеоліти є, як відомо, активною фазою сучасних катализаторів карбоній-іонних процесів, передусім крекінгу, алкілування, диспропорціонування. Не менш важлива фаза цеолітних катализаторів – матрична компонента. Остання є не лише механічною несучою конструкцією цеоліту у формованому катализаторі, але й дуже істотним хімічним фактором підвищення термовологостабільності цеолітної компоненти [1–5]. Цеоліт, що не інкорпорований у матрицю, дуже чутливий до руйнівної дії високих температур і води [6, 7]. Що ж до самої матриці, то ефективність її стабілізуючої дії теж залежить від способу приготування катализатора: механічне змішування (гомогенізація) цеолітної та матричної фаз з подальшою їх термообробкою для посилення взаємного контакту чи синтез цеолітної фази *in situ* у порожнинах матриці та безпосередньо з матеріалу останньої. Порівняння мікросферичного товарного катализатора крекінгу, одержаного способом змішування, з товарним і лабораторним зразками, синтезованими *in situ*, показало [6, 7] явні переваги зразків другого способу приготування.

Метою цієї роботи є одержання гранульованих цеолітних катализаторів обома способами, а також додаткове хімічне модифікування цеолітвмісного мікросферичного катализатора крекінгу приготування *in situ*, рівно як і порівняльне вивчення кислотних і каталітичних властивостей синтезованих зразків.

Для приготування формованих зразків способом змішування використовували порошокподібний цеоліт NaY (Si/Al = 2,35) виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38 102168-85, партія П-729, силікатне натрійове скло за ГОСТом 13078-81 (SiO₂/Na₂O = 2,85), гідроксид натрію (ГОСТ 11078-78) і каолін Просянівського родовища (Дніпропетровська обл., Україна). Мінералогічний та хімічний склад каоліну подано у роботах [8, 9]. Рідке силікатне скло змішували з дистильованою водою (масове співвідношення компонентів 1:5). В одержаній суспензії за інтенсивного перемішування розчиняли кристалічний гідроксид натрію (мас. доля 10 %). Розчин приливали до гомогенізованої суміші цеоліту та каоліну (співвідношення останніх у твердій фазі становило 5:1) з одержанням в'язкої однорідної маси зі

співвідношенням твердої (Т) і рідкої (Р) фаз 7:6. Одержану пластичну суміш ділили на частини та сушили при 80–100 °С протягом 24 год. Затвердлу масу подрібнювали, відбирали фракцію 1–2 мм. Гранули прожарювали протягом 2 год при 740 °С з метою надання їм міцності завдяки переходу каоліну у метакаолін. Вміст мас. долей цеолітної та матричної фаз у приготованому зразку становив 75 і 25 % відповідно.

Для синтезу зразка *in situ* змішували каолін з попередньо одержаними метакаоліном і шпінеллю (прожарювання каоліну впродовж 2 год при 740 і 1000 °С відповідно), а також водним розчином силікатного скла з наступним формуванням в'язкої маси на екструдері. При цьому одержували передсинтезні гранули циліндричної форми діаметром 4 мм і висотою 6–8 мм. Їх сушили при 100 °С протягом 12 год і прожарювали при 740 °С упродовж 2 год для переводу каоліну в метакаолін. Кристалізацію фожазиту в одержаних гранулах здійснювали в межах поля кристалізації цеоліту типу Y, що описується такими молярними співвідношеннями активних оксидів: Na₂O/SiO₂ = 0,4–0,6, SiO₂/Al₂O₃ = 8–14, H₂O/Na₂O = 20–35. Для приготування реакційної суміші використовували водні розчини силікатного скла та гідроксиду натрію, а також алюмокремнегелеву рентгеноаморфну затравку (Na₂O/SiO₂ = 1,1; SiO₂/Al₂O₃ = 19; H₂O/Na₂O = 19), що сприяла кристалізації цеоліту типу Y у метакаолін-шпінелевій матриці. Всі реагенти брали у таких кількостях, щоб забезпечити вказане вище необхідне для синтезу молярне співвідношення активних оксидів. Цеоліт кристалізували у титанових реакторах при 110–120 °С протягом 5–30 год, після чого гранули промивали гарячою водою до рН 9, сушили, подрібнювали до 1–2 мм й використовували як основу для приготування катализатора. Вміст мас. долей цеолітної фази у цьому зразку за адсорбцією води був рівним 72 %, тобто зразки обох способів приготування були дуже близькими за цим показником.

Частину цеолітвмісних гранул, одержаних змішуванням та *in situ*, переводили у полікатион-декатіоновані HCaLaNa-форми, а частину лише декатіонували.

Полікатион-декатіоновані кислотні форми одержували шляхом триразового іонного обміну вихідного

цеолітного натрію на катіони кальцію, дворазового обміну на лантан і одноразового – на амоній. При цьому обмін проводили при 85–90 °С протягом 2 год з використанням 1 М розчинів солей відповідних нітратів (співвідношення Т:Р = 1:3). Таким чином приготовано зразки 1 і 2.

Декатіоновані форми зразків (3 і 4) одержували шляхом триразового іонного обміну натрію на амоній (3 М розчин NH_4NO_3 , Т:Р = 1:4, 85–90 °С, 3 год) з подальшим розкладанням останнього під час ультрастабілізації проміжних обмінних форм при 550–560 °С на повітрі впродовж 2 год.

Модифікування мікросферичного цеолітвмісного каталізатора лабораторного приготування *in situ* [9, 10] хлористим цирконієм здійснювали як останню стадію активації зразка. Методика модифікування зводилась до попереднього диспергування наважки каталізатора в дистильованій воді (Т:Р = 0,16), наступного додавання 0,06 М розчину хлористого цирконію до співвідношення Т:Р = 0,032 та витримання суспензії при 35 °С протягом 1 год при постійному перемішуванні. Після цього тверду фазу відфільтрували і промивали до повної відмивки іонів хлору. Немодифікований та модифікований зразки позначено як 5 і 6 відповідно.

Кислотність зразків 1 і 2 вивчали методом ІЧ-спектроскопії [11], а зразків 3–6 – з використанням термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку у варіанті, описаному в роботі [12].

Зразки 3 і 4 піддавали термopарообробці при 700 °С в атмосфері водяної пари [13], в результаті чого одержували зразки 3' і 4'. Каталітичні властивості свіжосинтезованих гранульованих зразків 1 і 2 досліджували в реакції алкілування ізобутану бутенами за методикою, описаною в роботі [14], а мікросферичних – у модельній реакції крекінгу кумолу мікроімпульсним методом [13].

ІЧ-спектри зразків 1 і 2 (рис. 1) в області хемосорбції піридину є дуже подібними, що свідчить про подібність кислотних фаз обох каталізаторів.

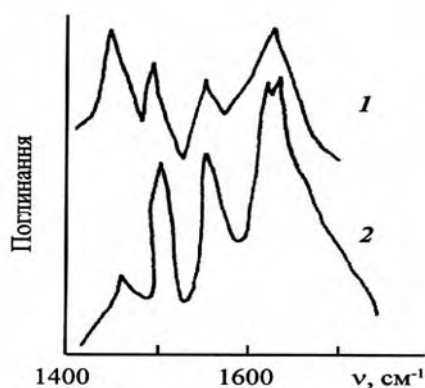


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання зразків 1 і 2 в області хемосорбції піридину

На рис. 2 подано ТПД-спектри ультрастабільних водневих форм гранульованих зразків 3 і 4. Вони є пологоспадаючими на відміну від явно виражених дво- та трикомпонентних спектрів свіжосинтезованих полікатион-декатіонованих зразків, одержаних без проміжних ультрастабілізацій [15, 16]. Незважаючи на дуже відмінні способи приготування, спектри обох зразків виявились дуже подібними за характером як результат приблизно однакового фазового складу зразків, близького катіонного складу цеолітної фази та близького алюмосилікатного модуля цеоліту заводського приготування і синтезованого нами *in situ*. Звернемо увагу на те, що зразок змішування характеризується дещо вищим загальним числом кислотних центрів і помітно більшою часткою сильних кислотних центрів.

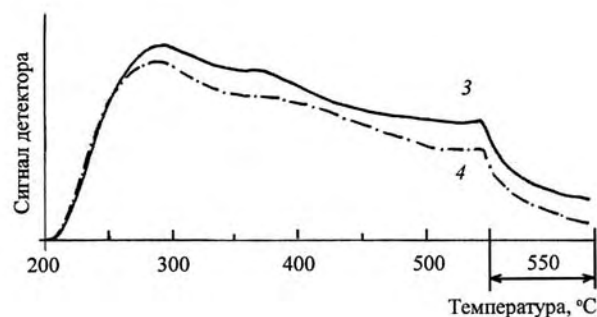


Рис. 2. Спектри ТПД аміаку свіжих зразків 3 і 4

Термопарообробка зразків зумовлює радикальну зміну характеру кислотних спектрів (рис. 3). В обох зразках різко зменшується число слабких кислотних центрів, але основна відмінність спектрів полягає у великій різниці їх площ, причому тепер зразок 3' за площею ТПД-спектру у 3 рази поступається зразкові 4', тоді як для свіжих зразків спостерігалось деяке переважання зразка 3 за цим показником.

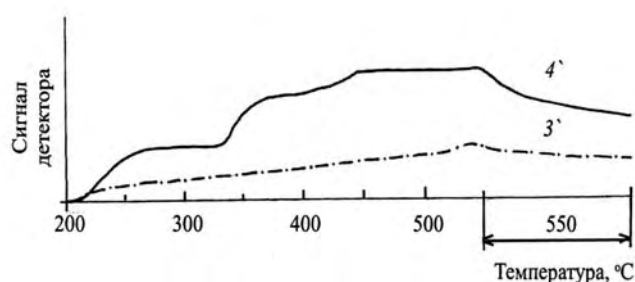


Рис. 3. Спектри ТПД аміаку термопарооброблених зразків 3' і 4'

Модифікування мікросферичного каталізатора хлористим цирконієм теж призводить до значної зміни ТПД-спектру (рис. 4): має місце явно виражене зменшення кількості кислотних центрів середньої сили.

Таблиця 1. Показники алкілювання ізобутану бутенами на каталізаторах 1 і 2 приготування змішуванням та *in situ*, а також каталізаторах 7а–7д [17] на основі відповідних порошкоподібних Na-форм цеолітів при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1,3\text{ МПа}$

Номер зразка	Вихід мас. долей алкілату, %	Вміст мас. долей ненасичених вуглеводнів, %	Мас. доля насиченої частини алкілату, %										Диметилгексани	ΣC_8	C_{9+}
			$C_5 - C_7$	Триметилпентани (ТМП)											
				на алкілат				на Σ ТМП							
				2,2,4 -	2,3,4 -	2,3,3 -	2,2,3 -	2,2,4 -	2,3,4 -	2,3,3 -	2,2,3 -				
1	187	4,0	6,30	20,50	25,70	36,00	3,20	24,00	30,10	42,20	3,70	3,40	88,80	4,90	
2	197	1,4	14,90	16,90	23,20	33,50	3,30	22,0	30,20	43,60	4,30	3,50	80,40	4,70	
7а	192,5	4,98	10,32	48,29	11,99	18,03	3,86	58,76	14,60	21,94	4,70	3,06	85,24	4,45	
7б	143,4	17,3	9,88	14,61	21,65	28,25	3,53	21,47	31,82	41,52	5,19	4,39	72,43	17,69	
7в	158,1	26,0	12,2	32,39	6,70	6,23	1,81	68,73	14,21	13,22	3,84	8,74	55,87	31,93	
7г	177,5	9,4	12,81	14,50	21,66	26,49	3,10	22,05	32,94	40,29	4,72	3,56	69,31	17,89	
7д	173,0	10,3	13,40	13,62	21,37	26,86	2,62	21,19	33,12	41,62	4,07	3,96	68,43	18,17	

Примітка: 1–2 – $v = 0,4\text{ год}^{-1}$ (суміш бутенів); активація зразків при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 6\text{ год}$;

7а – $v = 0,23\text{ год}^{-1}$ (бутен-1); активація зразка при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 12\text{ год}$;

7б – $v = 0,21\text{ год}^{-1}$ (бутен-2); активація зразка при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 8\text{ год}$;

7в – $v = 0,27\text{ год}^{-1}$ (ізобутен); активація зразка при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ у потоці неосушеного повітря; $\tau = 10\text{ год}$;

7г – $v = 0,2\text{ год}^{-1}$ (суміш бутенів); активація зразка при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ у потоці азоту; $\tau = 8\text{ год}$;

7д – $v = 0,2\text{ год}^{-1}$ (суміш бутенів); активація зразка при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ у потоці гелію; $\tau = 8\text{ год}$.

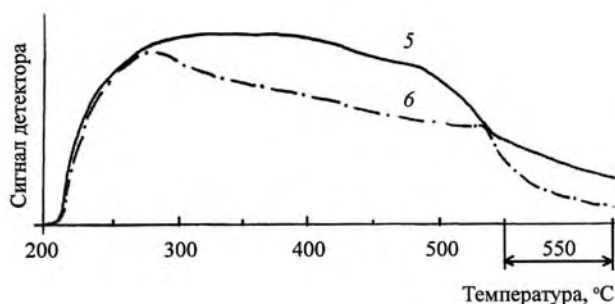


Рис. 4. Спектри ТПД аміаку мікросферичного немодифікованого (5) і модифікованого цирконієм (6) зразків

У табл. 1 подано показники алкілювання зразків 1 і 2 у порівнянні з відомими з літератури [17] найкращими даними з алкілювання на каталізаторах чистої порошкоподібної цеолітної основи за різних умов активації зразків та з використанням бутенів різної природи. З даних табл. 1 помітні переваги зразка, синтезованого *in situ*, передусім у відношенні селективності процесу.

Так само позитивно впливає на селективність зразка 5 по бензолу та пропілену модифікування цирконієм (табл. 2): приблизно у 3 рази зменшився вміст толуолу в продуктах реакції, що має наслідком істотне зменшення суми толуол+етилбензол у каталізаті. Крім того, помічено [18] стабілізуючу роль цирконію по відношенню до цеолітної фази при термопаробробці. Спо-

луки цирконію позитивно виділяються серед інших сполук в ролі фрагментів каталізатора крекінгу, при цьому привнесені ними достоїнства пов'язують як з активною [19], так і з матричною [20] фазами каталізатора. Можливо, саме у спорідненості до обох цих компонент полягає позитивна роль цирконію. Не виключено, що він сприяє додатковій зшивці оксидів цеолітної та матричної фаз, посилюючи стабілізуючу дію матриці по відношенню до цеолітної фази.

Таблиця 2. Вміст толуолу та етилбензолу в продуктах крекінгу кумолу на немодифікованому зразку 5 і модифікованому цирконієм зразку 6

Продукт	Номер імпульсу						Середнє значення
	1	2	3	4	5	6	
<i>Зразок 5</i>							
Толуол	11,62	10,90	10,40	9,43	7,94	6,57	9,48
Етилбензол	4,89	4,73	4,90	6,20	5,75	5,93	5,40
Разом	16,51	15,63	15,3	15,63	13,69	12,5	14,88
<i>Зразок 6</i>							
Толуол	3,87	3,53	3,00	2,80	2,31	2,07	2,93
Етилбензол	3,59	3,61	4,52	5,10	5,25	5,70	4,63
Разом	7,46	7,14	7,52	7,90	7,55	7,77	7,56

Таким чином, зразки, синтезовані *in situ*, не лише характеризуються більш високою термовологостійкістю у порівнянні зі зразками способу змішування, але й вищими активністю та селективністю в реакції алкілу-

вання ізобутану бутенами, ніж зразки способу змішування. Додаткове поліпшення зразків, синтезованих *in situ*, може бути досягнуте їх хімічним модифікуванням хлористим цирконієм.

Література

1. Якобс П., *Карбонийонная активность цеолитов*, Москва, Химия, 1983.
2. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.
3. Bremer H., Wendlandt K.-P., Vogt F. et al., *Proc. Int. Symp. on Zeolite Catalysis*, Shiofok (Hungary), 1985, 369.
4. Roelofsen J.W., *AKZO Catal. Symp. 1991. Fluid Catal. Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherlands), AKZO Chem. Div., 1991, 235.
5. Alerasool S., Doolin P.K., Hoffman J.F., *Fluid Cracking Catal.*, Ed. by M.L. Occelli, P. O'Connor, New York, Marcel Dekker, Inc., 1997, 99.
6. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranookha O.M., *Book of Abstracts of 4th Eur. Cong. on Catalysis (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.
7. Патриляк Л.К., Ліхнівський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 100.
8. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 16.
9. Patrylak L., Likhnyovskiy R., Vupryaylenko V. et al.,

Adsorpt. Sci. and Technol., 2001, **19** (7), 525.

10. Патриляк К.И., Назарок В.И., Выпирайленко В.И. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (5), 798.
11. Патриляк Л.К., Бартош П.И., Кукушкіна А.В., *Доп. НАН України*, 1999, (7), 145.
12. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
13. Patrylak L., *Ibid.*, 2000, **18** (5), 399.
14. Манза И.А., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А. и др., *Журн. прикл. химии*, 1986, **59** (6), 1365.
15. Бартош П. И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 13.
16. Яковенко А.В., Автореф. дис. ... кан. хім. наук, Київ, 2001.
17. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.
18. Патриляк Л.К., Автореф. дис. ... кан. хім. наук, Київ, 2001.
19. Скарченко В.К., *Алюмосиликатные катализаторы в свете современной теории гетерогенно-каталитических процессов*, Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
20. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., *Катализаторы процессов глубокой переработки нефти*, Москва, Химия, 1992.

Надійшла до редакції 26 лютого 2002 р.

Сравнительные свойства цеолитных кислотных катализаторов разного приготовления

Л.К. Патриляк, В.А. Ионин, П.И. Бартош, Р.В. Лихневский

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

Показано, что в дополнение к более высокой термовлагодостойности катализаторов, полученных *in situ*, по сравнению с образцами смешения, первые характеризуются существенно более высокой селективностью в реакции алкилирования изобутана бутенами. Модифицирование цирконием синтезированного *in situ* катализатора крекинга также способствует возрастанию его стабильности и селективности.

Comparative properties of the zeolite acid catalysts of different preparation

L.K. Patrylak, V.O. Ionin, P.I. Bartosh, R.V. Likhnyovskiy

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

In addition to the higher hydrothermal stability of the *in situ* synthesized catalysts in comparison with the mixing samples, the first ones are characterized by considerable higher selectivity in alkylation of isobutane with butenes. Modification of the *in situ* synthesized cracking catalyst by zirconium also favours the increase of its stability and selectivity.