

Вплив $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ як в'язучого компонента на каталітичні властивості та механічну міцність висококремнеземного цеоліту

В.У. Шевчук, Л.В. Баб'як, О.М. Мацяк, С.С. Абаджев

*Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 39-81-66*

Вивчено вплив добавок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на каталітичну активність та механічну міцність висококремнеземного цеоліту ЦВМ + 2 % Zn. Показано, що 30 % оксиду алюмінію є його оптимальною кількістю, за якої забезпечується як необхідна механічна міцність каталізатора, так і достатньо високі активність і селективність в реакції ароматизації вуглеводневих газів.

Під час перетворення вуглеводневих газів на висококремнеземних цеолітах, модифікованих металами, в інтервалі температур 400–600 °С утворюються рідкі вуглеводні, переважно нижчі арени $\text{C}_6\text{--C}_8$ [1–3]. Активність і селективність таких каталізаторів залежать від фізико-хімічних характеристик цеоліту (і, відповідно, від методу його приготування) та природи модифікатора. У працях [4, 5] доведено, що як основу для одержання каталізаторів такого типу можна використовувати цеоліт марки ЦВМ, який випускають у промисловому масштабі на Ангарському заводі каталізаторів (Росія).

ЦВМ – висококремнеземний цеоліт, одержаний кристалізацією алюмокремнегелів за гідротермальних умов без застосування органічних компонентів. Каталізатори на його основі відзначаються високою термічною стійкістю, гідрофобністю та каталітичною активністю [6]. Нижче наведено характеристику вихідного цеоліту марки ЦВМ:

Алюмо-силікатний модуль ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)	– 23
Питома поверхня	– 400–450 м ² /г
Статична адсорбційна ємність	
за парами води	– 0,08 см ³ /г
за парами гептану	– 0,16–0,18 см ³ /г
Вміст Na_2O	– мас. частка < 0,10 %

Проведені нами дослідження з модифікації вказаного цеоліту різними металами (Zn, Ni, Ga, Co, Cu, Mg, Cd) показали, що при перетворенні як алканів, так і алкенів найбільші виходи аренів $\text{C}_6\text{--C}_9$ досягаються у разі використання каталізатора, модифікованого масовою часткою цинку 2 % (далі – ЦВМ+2 % Zn) [6, 7]. Однак висококремнеземні цеоліти, у тому числі ЦВМ + 2 % Zn, мають низьку механічну міцність, практично не піддаються пресуванню, а тому безпосередньо не застосовуються як промислові каталізатори. Під час здійснення промислових процесів у реакторах із стаціонарним і рухомих шарами використовують гранульо-

вані каталізатори з достатньою механічною міцністю, яка характеризується питомим руйнуючим зусиллям для цього каталізатора.

Для забезпечення необхідної механічної міцності промислові цеолітові каталізатори виготовляють з додаванням в'язучого компонента: оксиду алюмінію, оксиду кремнію, алюмосилікатів та ін. Природа і кількість цього компонента впливають на активність і селективність висококремнеземних цеолітових каталізаторів [8, 9].

У цій праці наведено результати досліджень впливу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ як в'язучого компонента на каталітичні властивості і механічну міцність висококремнеземного цеоліту ЦВМ + 2 % Zn. Зразки каталізатора з різним вмістом оксиду алюмінію виготовляли в лабораторних і заводських умовах методом змішування водних суспензій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і цеоліту ЦВМ + 2 % Zn з наступним випарюванням води при 100 °С і прожарюванням сумішей при 600–700 °С. Після прожарювання каталізатор пресували до таблеток з наступними подрібненням і відбором відповідної фракції.

Питоме руйнуюче зусилля $P_{\text{пт}}$ (Н/см²) отриманих зразків каталізатора визначали стандартним методом [10]. Нижче наведено вплив вмісту $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в каталізаторі ЦВМ + 2 % Zn на його механічну міцність:

Масова частка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в каталізаторі, %	$P_{\text{пт}}$, Н/см ²
0	1,8
10	2,4
30	3,2
50	3,9
90	5,5
100	6,1

Цілком закономірно, що зі збільшенням вмісту в'язучого компонента в каталізаторі його механічна міцність зростає.

Для порівняльної оцінки активності й селективності цеоліту ЦВМ + 2 % Zn з різним вмістом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на установці проточного типу визначали ступінь конверсії

n-бутану та пропілену і вихід рідкого каталізатору. Дослідження проводили в реакторі діаметром 4,0 мм, завантаженому каталізатором із розміром зерен 0,315–0,500 мм. Вибрано такі значення температури і об'ємної швидкості, за яких досягається достатньо високий ступінь конверсії вихідних вуглеводнів і разом з тим спостерігається різниця величин ступеня конверсії при використанні каталізаторів з різним вмістом γ - Al_2O_3 . При заданій температурі за швидкістю перетворення газоподібні алкани значно поступаються алкенам, тому ароматизацію *n*-бутану проводили при 520 °С, а пропілену – при 450 °С. Об'ємну швидкість визначали як відношення об'єму газу за нормальних умов, пропущеного в одиницю часу через об'єм каталізатора. Склад продуктів реакції аналізували хроматографічним методом.

Під час перетворення вищезазначених вуглеводнів на досліджуваних зразках отримували газоподібні продукти, до складу яких входили водень, алкани і алкени та рідкий каталізатор. Останній містив в основному арени C_6 – C_8 з масовою часткою 92–98 %. Масове співвідношення бензол:толуол:ксилоли = 1:2:1. Результати каталітичних досліджень наведено в таблиці.

Вплив масової частки γ - Al_2O_3 в каталізаторі ЦВМ + 2% Zn на його каталітичну активність ($t = 520$ °С, об'ємна швидкість подачі сировини 600 год⁻¹)

[γ - Al_2O_3] в каталізаторі, мас. частка, %	Ступінь перетворення вуглеводню, мас. частка, %	Вихід рідкого каталізатору, мас. частка, %
<i>n</i> – Бутан		
0	96,3	35,6
10	94,7	32,1
30	82,1	28,1
50	72,3	12,6
90	53,8	4,8
100	47,3	3,0
Пропілен		
0	98,7	68,9
10	98,0	67,3
30	97,9	64,4
50	86,2	48,7
90	61,5	30,4
100	56,0	18,6

Як видно з даних таблиці, за вибраних умов *n*-бутан і пропілен на каталізаторі ЦВМ + 2 % Zn (без додавання оксиду алюмінію) конвертували майже повністю. На чистому γ - Al_2O_3 швидкість перетворення вказаних вуглеводнів була значно меншою, і, відповідно, не досягалися високі ступені їх перетворення (47,3 і 56,0 %). Вихід рідкого каталізатору під час перетворення *n*-бутану на γ - Al_2O_3 був приблизно в 10 разів менший, ніж на чистому цеоліті ЦВМ + 2 % Zn.

Зі збільшенням вмісту оксиду алюмінію в каталізаторі ступінь конверсії *n*-бутану зменшувалася, що кількісно узгоджується з правилом адитивності. Селектив-

ність утворення рідкого каталізатору (і, відповідно, нижчих аренів) не підлягала правилу адитивності при зміні вмісту γ - Al_2O_3 . Для зразків каталізатора з масовою часткою γ - Al_2O_3 0, 10, 30 % селективність утворення рідкого каталізатору була практично однаковою при 520 °С і становила 34–35 %. При масовій частці γ - Al_2O_3 50 і 90 % вихід рідкого каталізатору істотно зменшувався, селективність утворення аренів була нижчою, ніж мала бути за правилом адитивності (на 4 і 0,5 % відповідно).

Під час перетворення пропілену на чистому цеоліті ЦВМ + 2 % Zn вихід рідкого каталізатору становив 68,9 %. Аналогічно як і для *n*-бутану у разі використання зразків каталізатора з масовою часткою γ - Al_2O_3 до 30 % вихід каталізатору та селективність утворення аренів практично не зменшувалися. За масової частки оксиду алюмінію 50 % і більше знижувалися ступінь перетворення пропілену та селективність утворення аренів.

Згідно з сучасними уявленнями, загальна схема перетворення вуглеводнів на висококремнеземних цеолітах, у тому числі на цеолітах, модифікованих металами, залучає реакції, які відбуваються за карбоній-іонним механізмом. Активність і селективність каталізатора в реакціях олігомеризації й ароматизації залежать від загальної кислотності каталізатора, співвідношення кислотних центрів Бренстеда (В-центри) і Льюїса (L-центри). Оксид алюмінію як в'язучий компонент вносить певний внесок у кислотність каталізатора як класична кислота Льюїса. Очевидно, за масової частки γ - Al_2O_3 в каталізаторі до 30 % зберігаються оптимальне значення кислотності та співвідношення льюїсових і бренстедових кислотних центрів, забезпечуючи вищу каталітичну активність і селективність реакції ароматизації.

Таким чином, додавання масової частки γ - Al_2O_3 30 % як в'язучого компонента до модифікованого цинком висококремнеземного цеоліту забезпечує належну механічну міцність каталізатора, який проявляє достатньо високі активність і селективність у реакції ароматизації вуглеводневих газів, а тому має перспективу використання в промисловості.

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А., *Успехи химии*, 1990, **59** (9), 1522.
2. Devries L., *Pat*, 4709108 USA, *Publ.* 24.11.87.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Харсон М.С. и др., *Нефтехимия*, 1992, **32**, 3.
4. Мацяк О.М., Дзіх І.П., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 1994, (5/6), 24.
5. Дзіх І.П., Мацяк О.М., Баб'як Л.В. та ін., *Тези доп. наук.-практ. конф. УНГА "Нафта і газ України"*, Київ, 1994, **2**, 97.
6. Баб'як Л.В., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1999.

7. Мацяк О.М., Дис. ... канд. техн. наук, Львів, 2000.
8. Лафер Л.И., Дых Ж.Л., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1989, 2, 259.
9. Guisnet M., Gner N.S., *Sci. and Technol.*, 1994, 571.

10. *Технология катализаторов*, Под ред. Л.М. Мухленова, Ленинград, Химия, 1989.

Надійшла до редакції 30.08.2004 р.

Влияние γ - Al_2O_3 как вяжущего компонента на каталитические свойства и механическую прочность высококремнеземного цеолита

В.У. Шевчук, Л.В. Бабяк, А.М. Мацяк, С.С. Абаджев

*Национальний университет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, ул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 39-81-66*

Исследовано влияние добавок γ - Al_2O_3 на каталитическую активность и механическую прочность высококремнеземного цеолита ЦВМ + 2 % Zn. Показано, что 30 % окиси алюминия является оптимальным его количеством, при котором обеспечивается как необходимая механическая прочность катализатора, так и достаточно высокая активность и селективность в реакции ароматизации углеводородных газов.

The effect of γ - Al_2O_3 as a binder on the catalytic properties and mechanical strength of high-silica zeolite

V.U. Shevchuk, L.V. Babyak, A.M. Matsyak, S.S. Abadjev

*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandery 12, Lviv 79013, Ukraine, Fax: (0322) 39-81-66*

The γ - Al_2O_3 admixtures influence on the catalytic activity and mechanical strength of ZSM + 2 wt. % Zn high-silica zeolite has been investigated. It has been shown that 30 % alumina content is optimal one for high catalyst mechanical strength as well as for high activity and selectivity of the catalyst in aromatization of hydrocarbon gases.