

УДК 544.723:543.272.71:543.272.72:549.67:536.629

АДСОРБЦИЯ ИЗОБУТАНА И ИЗОБУТЕНА НА ЦЕОЛИТАХ ЦВМ, БЕТА, Y

© 2015 г. М. А. Кипнис, О. А. Сухороброва, И. М. Герзелиев,
Л. И. Родионова¹, М. В. Белова¹, А. С. Коротков²

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет*

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

E-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11.07.2014 г.

Методом проточно-адсорбционной калориметрии (использована разность температур слоя адсорбента и газа над ним) исследована адсорбция изобутана и изобутена (смеси 2% об. в азоте) на катализаторах, синтезированных на основе промышленных партий цеолитов типа ЦВМ, Бета и Y. Адсорбция изобутана для цеолитов, подвергнутых прокаливанию при 500°C, растет в ряду NaY > HЦВМ > > HБета > CaLaHY и коррелирует с удельной поверхностью. В противоположность изобутану, адсорбция изобутена существенно более продолжительна по времени и зависит от кислотности цеолитов. Установлено, что при адсорбции изобутена наблюдается длительный временной лаг, который линеаризуется при использовании времени в степени 0.5. Найдено влияние температуры дегидратации CaLaHY на характер адсорбции изобутена: снижение температуры дегидратации с 500 до 130°C приводит к росту начального скачка температуры при адсорбции и исчезновению временного лага.

Ключевые слова: цеолиты, адсорбция, изобутан, изобутен.

DOI: 10.7868/S0028242115020148

В последние годы получили развитие исследования по адсорбции (десорбции) реагентов – участников каталитического процесса на соответствующих катализаторах. Такого типа исследования применены к катализаторам реакций алкилирования изобутана на основе цеолитов или кислотных оксидов [1, 2], дегидрирования изобутана в изобутен [3], скелетной изомеризации бутана [4, 5].

В связи с перспективностью твердокислотного катализа в процессе алкилирования изобутана бутенами, актуально исследование адсорбции изобутана и бутенов на гетерогенных катализаторах. В отличие от существующих процессов сернокислотного и фтористоводородного алкилирования, такая технология является экологически чистой и важной, как в практическом, так и в научном плане [6].

Интерес, видимо, представляет исследование адсорбции изобутена на твердокислотных катализаторах в связи с перспективной реакцией получения стирола при взаимодействии изобутена с формальдегидом [7], а также в связи с развитием в последние годы процессов разделения нефтяных газов и смесей углеводородов [8, 9].

Известен метод проточно-адсорбционной калориметрии, основанный на оценке температурных изменений в слое адсорбента, происходящих при адсорбции [10, 11]. Соответствующая методика с некоторыми дополнениями применена нами

ранее для исследования адсорбции изобутана на цеолите HЦВМ [12]. В настоящей работе исследована адсорбция изобутана и изобутена при комнатной температуре на ряде модифицированных или исходных промышленных цеолитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были использованы цеолиты отечественного производства: ЦВМ и Бета в аммонийной форме (ОАО “АЗК и ОС”), NaY (ООО “Салаватский катализаторный завод”), CaLaHY (опытно-промышленная партия, модификация NaY). Состав цеолитов, в пересчете на оксиды, представлен в табл. 1. (Данные по размеру каналов цеолитов взяты

Таблица 1. Характеристика используемых цеолитов

Цеолит	Na ₂ O, мас. %	La ₂ O ₃ , мас. %	CaO, мас. %	Размер каналов, нм
ЦВМ*	0.14	Отс.	Отс.	0.55
Бета*	0.2			0.64
Na-Y	12.5			0.75
CaLaHY	0.8	9	2.5	

* Использована аммонийная форма.

из [13]: для ЦВМ использованы данные зарубежного аналога – ZSM-5).

В случае ЦВМ и Бета, выпускаемых в виде тонкодисперсного порошка, для получения необходимой для загрузки в реактор фракции (0.2–0.4 мм), порошок цеолита смешивали с гидроксидом алюминия (в весовом соотношении 2 : 1, в расчете на Al_2O_3), формовали в гранулы, которые после сушки дробили до нужной фракции и прокаливали в токе азота при 500°C непосредственно в реакторе. Цеолиты типа Y получены в виде гранул и после их дробления соответствующую фракцию загружали в реактор и дегидратировали при 500°C ; при проклке аммонийная форма цеолита переходит в H-форму.

В качестве основного образца выбран цеолит CaLaHY, проявляющий, по нашим данным, заметную каталитическую активность в алкилировании изобутана бутенами. Измерения удельной поверхности образцов проведены на автоматическом порозиметре ASAP 2000 Micromeritics по адсорбции азота при -196°C . Температура предобработки образцов составляла 350°C (4–6 ч).

Кислотность определяли по термопрограммированной десорбции аммиака, обычно используемой для характеристики кислотности цеолитов [14] по методике [15]. Аммиак на образец, предварительно прокаленный при 500°C в атмосфере гелия, адсорбировали при 60°C , затем после нагрева до 100°C охлаждали до 60°C и вели линейный нагрев в токе гелия до 800°C со скоростью 8 град/мин.

Схема установки описана в [12]. В реактор помещали 0.5 г образца цеолита и вводили две тонкие термопары (диаметр чехла 1 мм): одну на выходе из слоя катализатора, вторую в газ над слоем. Показания термопар, датчиков расхода газа и давления в реакторе с помощью специальной программы выводились на монитор и записывались в файл. Разница показаний термопар при адсорбции углеводорода связана с тепловым эффектом адсорбции. В качестве интегральной характеристики теплового эффекта процесса адсорбции мы использовали площадь под пиком разностной температурной кривой ($S_{\text{адс}}$).

Используя данные хроматографических анализов (ПВД), рассчитывали количество адсорбированного углеводорода ($n_{\text{адс}}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные физико-химических исследований. Результаты термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака представлены на рис. 1.

Спектр NaY характеризуется одним пиком десорбции с максимумом при $\sim 190^\circ\text{C}$. В то же время, спектры остальных цеолитосодержащих образцов четко выражены двумя максимумами, что характерно для цеолитов кислотного типа [14]. С помощью

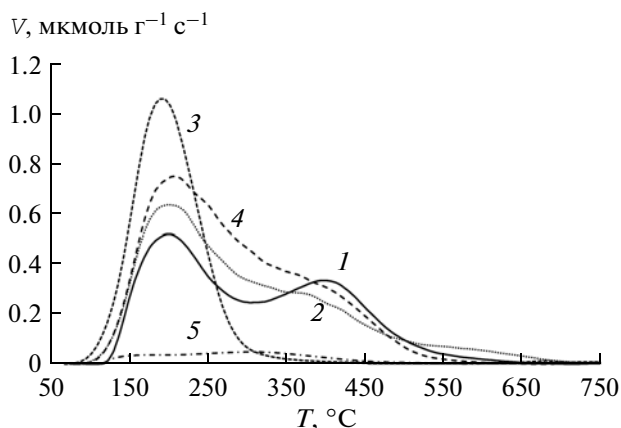


Рис. 1. Термопрограммированная десорбция аммиака (1 — ЦВМ/ Al_2O_3 , 2 — Бета/ Al_2O_3 , 3 — NaY, 4 — CaLaHY, 5 — Al_2O_3).

программы PeakFit проведена деконволюция спектров: спектры разлагали на три пика (максимумы при ~ 180 , 225 – 239 , 342 – 387°C), что позволило рассчитать распределение центров адсорбции по силе (табл. 2).

В случае цеолита NaY наблюдаются только слабые кислотные центры. Поскольку в случае оксида алюминия сильные кислотные центры отсутствуют, с учетом содержания Бета и ЦВМ в образцах, можно расположить цеолиты по содержанию центров сильной кислотности в ряд Бета > ЦВМ > CaLaHY.

Следует отметить, что ТПД аммиака позволяет различить центры адсорбции по силе, но не позволяет сделать выводы о структуре и типе центра (бренстедовский или льюисовский) [14].

Адсорбция изобутана. На рис. 2 представлен ход разностной температурной кривой адсорбции–десорбции изобутана на цеолите CaLaHY при комнатной температуре (кривая 1).

Как видно из рис. 2, ход пиков на адсорбционной и десорбционной ветвях кривой близок к зеркальной симметрии, но площадь десорбционного пика несколько меньше. Видимо, это связано с частичной хемосорбцией изобутана, тогда как, в основном, он адсорбируется физически. Действительно, при нагреве до 250°C в токе азота наблюдается появление на выходе из реактора небольшого количества изобутана.

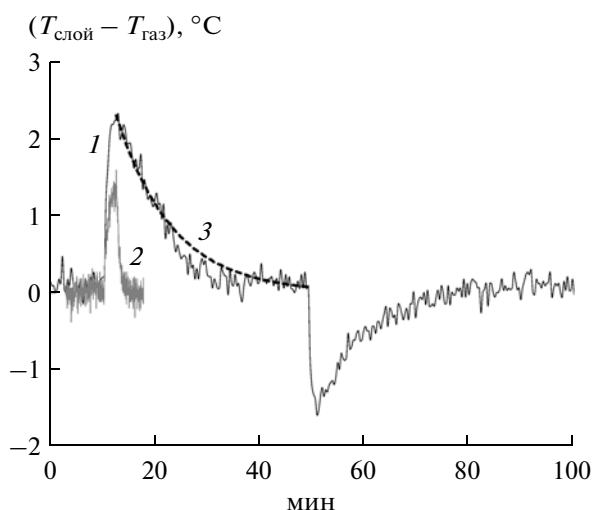
В [16] рассмотрена природа и математическое описание спадающей ветви разностной температурной кривой процесса адсорбции. Согласно [16], вид ветви определяется, как непосредственно выделением тепла при адсорбции реагента, так и процессом теплопереноса (унос тепла потоком газа, отвод тепла через стенки реактора).

Для оценки вклада теплопереноса в настоящей работе использовали следующий прием. Смесь 2%

Таблица 2. Распределение кислотных центров по силе для образцов

Образец	Кислотность центров, мкмоль/г		
	слабые	средние	сильные
ЦВМ (66%)/Al ₂ O ₃	141	272	457
Бета (67%)/Al ₂ O ₃	169	244	583
NaY	769	Отс.	
CaLaHY	233	407	500

изобутана в азоте подавали в реактор кратковременно (примерно 2 мин), после чего переходили на ток азота. Замена смеси 2% изобутана в азоте на азот привела к быстрому (ок. 3 мин) падению температуры в слое (рис. 2, кривая 2). То есть тепло, выделяющееся при адсорбции этой порции изобутана из смеси достаточно быстро отводится из слоя. При этом отсутствие отрицательного пика говорит о том, что именно первая порция изобутана, попадающая на цеолит, прочно хемосорбируется. В то же время, при длительном токе смеси 2% изобутана в азоте процесс снижения температуры существенно затянут (рис. 2, кривая 1). Следовательно, основной вклад в ход спадающей ветви температурной кривой дает именно процесс адсорбции изобутана по слою, который, согласно [16], может быть описан кинетикой первого порядка по изобутану. Расчетная кривая, полученная в предположении описания адсорбции кинетикой первого порядка и при пренебрежении вклада теплопереноса, близка к экспериментальной (рис. 2, кривая 3).

**Рис. 2.** Температурные эффекты на цеолите CaLaHY при адсорбции (положительные пики) и десорбции изобутана (отрицательный пик). Проток последовательно: азот, 2% изобутана в азоте, азот. 1 — смесь с 10 до 47 мин, далее азот; 2 — смесь с 10 до 12 мин; 3 — расчетная кривая согласно [16].

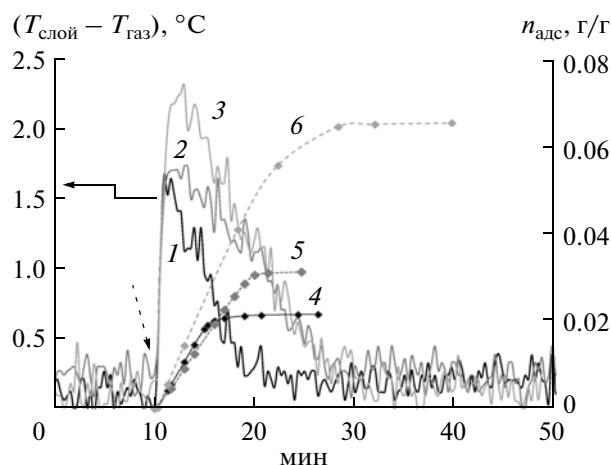
Для сравнения адсорбции изобутана на трех цеолитсодержащих образцах (ЦВМ/Al₂O₃, Бета/Al₂O₃, CaLaHY) использовали, как данные температурных измерений, так и данные по изменению во времени содержания изобутана на выходе из реактора (рис. 3).

Как видно, скачок температуры при адсорбции изобутана максимален для CaLaHY. Количество адсорбированного изобутана также максимально для этого цеолита. Изменение температуры при адсорбции, при прочих равных условиях, зависит от теплоты адсорбции и числа центров, на которых она происходит. Видно, что количество адсорбированного изобутана и тепловой эффект адсорбции коррелируют с удельной поверхностью образцов (рис. 4): чем больше удельная поверхность, тем больше адсорбируется изобутана и тем больше тепловой эффект. Отметим, что проведенные эксперименты по адсорбции изобутана на оксиде алюминия показали, что адсорбция носит полностью обратимый характер, а количество адсорбированного изобутана на порядок ниже, чем на цеолитах.

Адсорбция изобутана. Данные по адсорбции изобутана на цеолитах представлены на рис. 5.

Как видно из рисунка, температурный эффект при адсорбции изобутана больше, чем при адсорбции изобутана (рис. 3). Продолжительнее и время адсорбции (4–6 ч против 40 мин).

Температурный пик адсорбции с растянутым во времени “хвостом” наблюдали в [17] при адсорбции пропилена при 323K на MoO_x/SBA-15. По мнению авторов [17], длительный временной лаг адсорбции углеводорода на цеолите может

**Рис. 3.** Влияние типа цеолита на характер адсорбции изобутана. 1, 2, 3 — температурные эффекты при адсорбции изобутана, 4, 5, 6 — динамика адсорбции изобутана. 1, 4 — ЦВМ/Al₂O₃, 2, 5 — Бета/Al₂O₃, 3, 6 — CaLaHY. Пунктирной стрелкой обозначена смена азота на смесь 2% изобутана/азот.

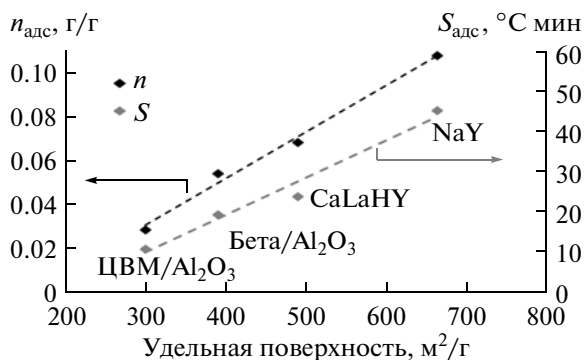


Рис. 4. Корреляционные зависимости для адсорбции изобутана.

быть связан с протеканием реакций, приводящих к образованию углеводородов, накапливающихся в структуре цеолита.

Количество адсорбированного изобутена (рис. 6а) существенно выше, чем в случае изобутана. Наибольшие температурный эффект и количество адсорбированного изобутена наблюдаются на образце Бета/ Al_2O_3 . Поскольку, как показали исследования, величиной адсорбции изобутена на оксиде алюминия можно пренебречь, адсорбцию изобутена можно отнести только к цеолитной составляющей.

В [18] проведено исследование адсорбции пропана и пропилена на цеолитах (Si—СНА). Найдено, что имеется линейная зависимость адсорбированного углеводорода от корня квадратного из времени, что может свидетельствовать, по мнению автора, о процессе диффузии углеводородных молекул в структуре цеолита.

Нами на основании полученных данных по адсорбции были построены аналогичные зависимости, представленные на рис. 6б, из которых видно, что имеет место линейность зависимости адсорбированного изобутена от корня квадратного из времени адсорбции.

Таким образом, вопрос о природе длительного временного лага при адсорбции изобутена (диффузия в структуре цеолита [18] или протекание побочных реакций [17]) в определенной степени остается открытым.

Известно, что температура прокаливания цеолита влияет на его поверхностную кислотность (количество и силу кислотно-основных центров цеолита) [14], что должно сказаться на адсорбции углеводородов. Рассмотрим влияние температуры дегидратации на адсорбционное поведение цеолита CaLaHY. В случае изобутана температура прокаливания (130 или 500°C) не играет существенной роли, однако, на адсорбцию изобутена температура предобработки влияет существенно (рис. 7).

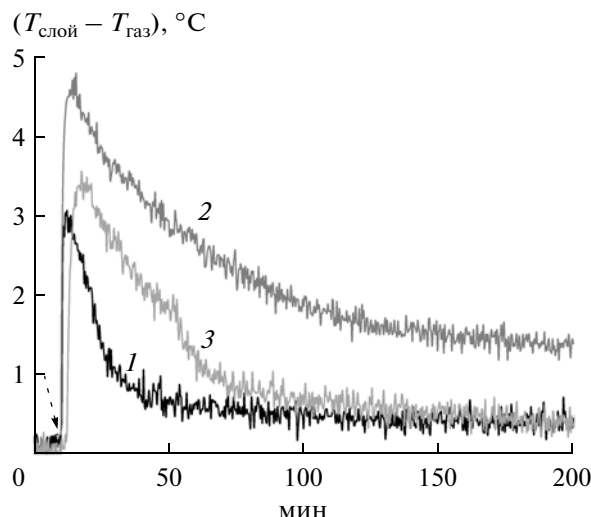


Рис. 5. Влияние типа цеолита на характер адсорбции изобутена (1 – ЦВМ/ Al_2O_3 , 2 – Бета/ Al_2O_3 , 3 – CaLaHY). Пунктирной стрелкой обозначена смена азота на смесь 2% изобутена/азот.

После дегидратации при 130°C (выдержка 1.5 ч), высота температурного пика значительно больше, чем после дегидратации при 500°C (выдержка 1.5 ч), а процесс адсорбции короче (примерно 30 мин.).

Согласно [19], температура дегидратации La-содержащих цеолитов X, Y влияет на состояние гидроксильных групп и, соответственно, на характер кислотности.

Влияние температуры дегидратации для цеолита CaLaHY иллюстрирует рис. 7. Разница в адсорбции изобутена при двух температурах дегидратации CaLaHY связана с тем, что при повышении температуры изменяется количество и характер кислотных центров. В то же время, снижение температуры дегидратации приводит к “отсеканию” хвоста (ср. кривые 1 и 2, рис. 7). Для сравнения на рис. 7 представлены данные по образцу NaY, дегидратированному при 500°C : вид температурной кривой аналогичен кривой для образца CaLaHY, дегидратированного при 130°C , что может свидетельствовать о схожести состояния центров адсорбции в сравниваемых условиях. Отметим также, что цеолит NaY не активен в реакции алкилирования изобутана бутенами.

Полученные адсорбционные данные коррелируют с кислотностью цеолитов (рис. 8). С ростом кислотности увеличивается, как количество адсорбированного изобутена, так и температурный эффект. Однако, цеолит CaLaHY, хотя и имеет наибольшее значение кислотности среди исследованных образцов, не укладывается в данную зависимость.

На наш взгляд, это связано с методом оценки кислотности: при использовании в качестве тестовой молекулы аммиака учитываются одновремен-

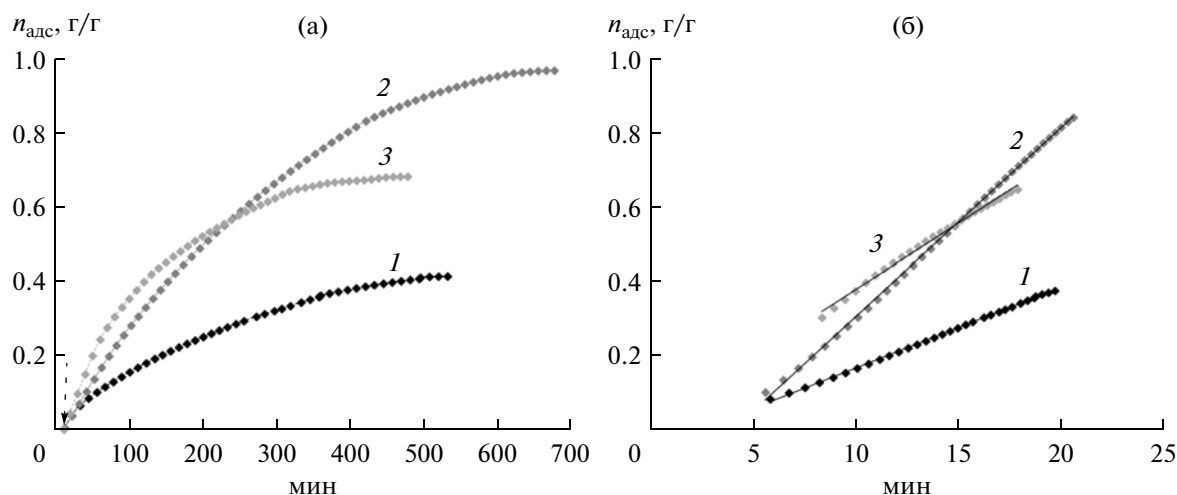


Рис. 6. Влияние типа цеолита на адсорбцию изобутена: а – динамика адсорбции изобутена, б – линейризация кривых адсорбции от корня квадратного из времени по методике [18]. (1 – ЦВМ/ Al_2O_3 , 2 – Бета/ Al_2O_3 , 3 – CaLaHY).

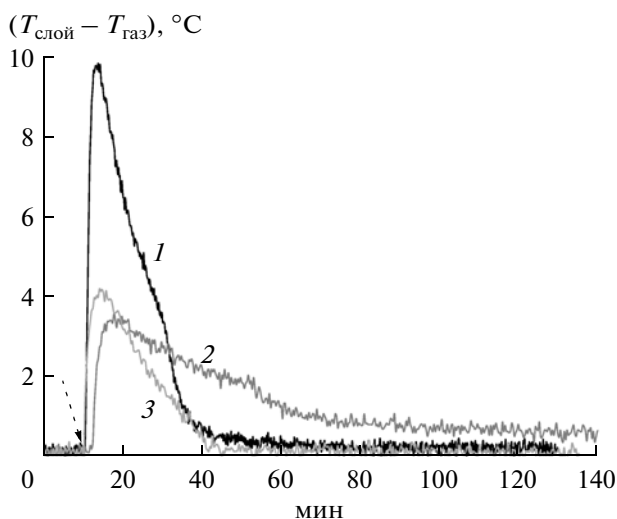


Рис. 7. Влияние температуры дегидратации цеолитов типа Y на характер адсорбции изобутена. 1 – CaLaHY, 130°C, 2 – CaLaHY, 500°C, 3 – NaY, 500°C. Пунктирной стрелкой обозначена смена азота на смесь 2% изобутена/азот.

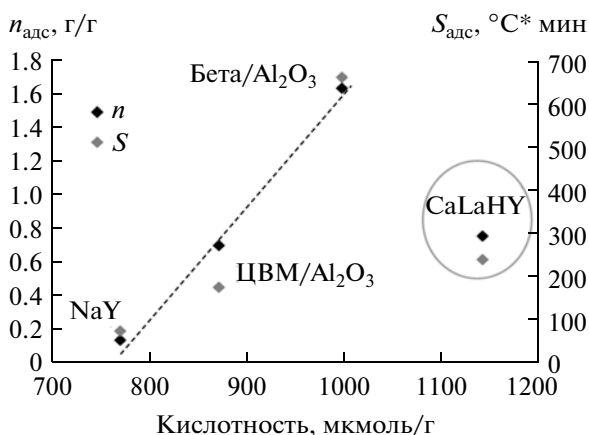


Рис. 8. Корреляционные зависимости для адсорбции изобутена.

но, как кислотные центры Бренстеда, так и кислотные центры Льюиса, тогда как для адсорбции изобутена важен, видимо, только один из этих центров.

Таким образом, исследование адсорбции изобутана и изобутена на цеолитах типа ЦВМ, Бета и Y методом проточно-адсорбционной калориметрии показало, что адсорбция изобутана растет в ряду $\text{NaY} > \text{HЦВМ} > \text{HБета} > \text{CaLaHY}$ и коррелирует с удельной поверхностью образцов. В противоположность изобутану, адсорбция изобутена существенно более продолжительна по времени и зависит от кислотности цеолитов. Найдено влияние температуры дегидратации цеолита CaLaHY на характер адсорбции изобутена. Установлено, что при адсорбции изобутена наблюдается длительный временной лаг, который линейризуется при использовании времени в степени 0.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Auroux A. // Mol. Sieves—Sci. Tech. 2008. V. 6. P. 45.
2. Auroux A. // Top. Catal. 2002. V. 19. P. 205.
3. Silvestre-Albero J., Sanchez-Castillo M.A., He R., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F., Dumesic J.A. // Catal. Lett. 2001. V. 74. P. 17.
4. Wrabetz S., Yang X., Tzolova-Muller G., Schlögl R., Jentoft F.C. // J. Catal. 2010. V. 269. P. 351.
5. Lloyd R., Hansen T.W., Ranke W., Jentoft F.C., Schlögl R. // Appl. Catal. A. 2011. V. 391. P. 21.
6. Герзелев И.М., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 3. // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 1.
7. Ivanova I.I., Sushkevich V.L., Kolyagin Y.G., Ordonsky V.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 12961.
8. Ahmed M.J., Mohammed A.H.A.K., Kadhum A.A.H. // Transp. Porous. Med. 2011. V. 86. P. 215.

9. *Granato M.A., Lamia N., Vlugt T.J.H., Rodrigues A.E.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 6166.
10. *Groszek A.J.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 120. P. 143.
11. *Groszek A.J.* // *Thermochimica Acta.* 1998. V. 312. P. 133.
12. *Кипнис М.А., Самохин П.В., Яшина О.В., Сухореброва О.А.* // *Журн. физ. Химии.* 2013. Т. 87. № 5. С. 868.
13. *Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика: учебное пособие, пер. с англ. В. И. Ролдугина. 2-е изд. Долгопрудный: Интеллект, 2013. С. 501.
14. *Damjanović L., Auroux A.* // *Zeolite characterization and catalysis.* Ed. Chester A.W., Derouane E.G. Springer, 2010. 107 p.
15. *Юценко В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
16. *Pluntke C., Wedler G., Rau G.* // *Surface Science.* 1983. V. 134. P. 145.
17. *Amakawa K., Wrabetz S., Kröhnert J., Tzolova-Müller G., Schlögl R., Trunschke A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 11462.
18. *Ruthven D.* // *Principles of adsorption and adsorption processes.* Wiley. N.Y. 1984.
19. *Huang J., Jiang Y., Marthala V.R.R., Ooi Y. S., Weitkamp J., Hunger M.* // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2007. V. 104. P. 129.