

УДК 665.6-403.3,544.478-03

## СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА ПРИ КРЕКИНГЕ НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

© 2019 г. Е. О. Алтынкович<sup>1</sup>, \*, К. С. Плехова<sup>1</sup>, О. В. Потапенко<sup>1</sup>,  
В. П. Талзи<sup>1</sup>, Т. П. Сорокина<sup>1</sup>, В. П. Доронин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем  
переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

\*E-mail: aneevgen@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2018 г.

После доработки 01.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

В работе исследовано влияние щелочной обработки цеолитов ZSM-5 с модулем 30 в пределах мольного отношения NaOH : SiO<sub>2</sub> 0–230, а также модифицирование цеолита ZSM-5 фосфором в пределах 0–8 мас. % на физико-химические свойства и активность в реакциях переноса водорода при превращении алифатических спиртов. Щелочная обработка цеолита приводит к снижению модуля цеолита и росту коэффициента переноса водорода при превращении алифатических спиртов. Модифицирование цеолита фосфором эквивалентно повышению модуля цеолита, что приводит к уменьшению коэффициента переноса водорода.

**Ключевые слова:** ZSM-5, одноатомные спирты, щелочная обработка, модифицирование фосфором, перенос водорода.

**DOI:** 10.1134/S0028242119040026

В настоящее время нефть и продукты на ее основе являются одними из основных видов топлива и сырья для нефтехимии. Однако все чаще появляются сообщения об ограниченности запасов нефти. В связи с этим непрерывно продолжается поиск альтернативных видов сырья, одними из которых могут выступать алифатические спирты. Последние могут быть получены при переработке растительного сырья или, в частности метанол, получены из синтез-газа [1]. Также в качестве альтернативного сырья для нефтехимии рассматриваются углеводородные фракции, содержащие большое количество олефинов C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub> [2].

По видам направлений переработки можно говорить об универсальности спиртов как сырья. Процесс МТО (methanol to olefins) позволяет получать из метанола олефины, тем самым все больше привлекая внимание промышленников из-за обострившегося спроса на низшие олефины [3]. Для получения моторных топлив метанол перерабатывают по направлению МТГ (methanol to gasoline), где бензин получают за счет дегидратаций и наращивания длины углеродной цепи [4]. Также существует процесс МТА (methanol to aromatics) для получения ароматических углеводородов, которые могут использоваться как сырье для нефтехимии, так и служить добавкой к моторным

топливам [5]. В вышеперечисленные процессы можно вовлекать спирты с большей молекулярной массой (этанол, пропанол, бутанол и т.д). Основным преимуществом их вовлечения, несмотря на относительно высокую стоимость, является больший удельный выход углеводородов (УВ) по сравнению с метанолом [6].

Основным активным компонентом катализатора для этих процессов служит цеолит типа ZSM-5. Умеренная кислотность, микропористая структура, препятствующая значительному отложению кокса, термостабильность, приводят к высокой селективности в образовании олефинов и ароматических углеводородов [7, 8].

Большое влияние на каталитические свойства, состав и распределение продуктов оказывает модуль цеолита (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При увеличении отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижается количество кислотных центров, препятствуя протеканию реакций переноса водорода. В результате растет селективность по отношению к легким олефинам. Если же существует необходимость в получении ароматических УВ, то снижая модуль цеолита, можно значительно увеличить их выход [9].

Модифицируя цеолит ZSM-5 различными элементами можно существенно влиять на его

свойства. В работе [10] для изменения селективности катализатора к легким олефинам при превращении этанола использовали модифицирующие добавки на основе Cr, Fe, La, Ce, Zr и W. В последние годы многие исследователи неоднократно обращали внимание, что модифицирование цеолита ZSM-5 фосфором значительно повышает выходы алкенов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> за счет частичной нейтрализации фосфором кислотных центров [11].

Прямые каналы цеолита ZSM-5 пересекаются с зигзагообразными каналами, образуя трехмерную структуру узких каналов с размерами 5.1–5.6 Å. Такое строение обуславливает с одной стороны избирательность цеолита, а с другой – диффузионные ограничения, которые приводят к невысокой каталитической активности [1]. Одним из способов увеличения активности катализатора в превращении спиртов в жидкие УВ бензинового ряда является щелочная обработка цеолита. В качестве десилицирующего агента используются гидроксид натрия [1, 12], гидроксид тетрапропиламмония [7, 13]. В результате происходит частичное удаление атомов кремния из решетки, что с одной стороны приводит к образованию мезопор в цеолите, тем самым способствуя увеличению каталитической активности, а с другой – к повышению кислотности за счет снижения модуля цеолита. Высокая концентрация кислотных центров приводит к росту реакций переноса водорода и, следовательно, к большему выходу парафиновых и ароматических углеводородов [13].

Таким образом, модифицирование цеолита ZSM-5 позволяет изменять его физико-химические свойства (концентрацию и силу кислотных центров, пористую структуру). Модифицирование цеолита щелочами или соединениями фосфора оказывает существенное влияние на соотношение Si/Al в готовом цеолите, что позволяет рассматривать данные обработки эквивалентные изменению модуля цеолита.

Цель работы – исследование изменения физико-химических свойств цеолита ZSM-5, эквивалентных изменению модуля, в зависимости от отношения NaOH : SiO<sub>2</sub> щелочной обработки и содержания фосфора при модифицировании дигидрофосфатом аммония, а также выявление закономерности изменения активности полученных катализаторов в реакциях крекинга и переноса водорода при превращении алифатических спиртов, содержащих 1–5 атомов углерода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные реактивы.** В качестве исходного активного компонента катализатора щелочной обработки и модифицирования фосфором использовали цеолит типа ZSM-5 (Zeolyst International, CBV 3024E) с модулем 30 без дополнительной об-

работки. В состав матрицы катализатора входили бентонитовая глина и оксид алюминия.

Для исследования каталитических свойств образцов катализаторов использовали спирты: метанол, этанол, пропанол-2, 2-метилпропанол-2, 3-метилбутанол-1 с содержанием основного компонента более 98% (АО “ЭККОС-1”).

**Щелочная обработка.** Обработка цеолита щелочью происходила по следующей схеме. В коническую колбу к навеске исходного цеолита приливали раствор щелочи (NaOH) с концентрацией 0.2 н и температурой 60°C. Для изменения глубины обработки варьировали объем модифицирующего раствора щелочи. Было получено четыре образца (ЩЕЛ-0, ЩЕЛ-25, ЩЕЛ-100, ЩЕЛ-230) с мольным отношением NaOH : SiO<sub>2</sub> = 0, 25, 100, 230. После обработки цеолит промывали дистиллированной водой, проводили серию ионных обменов нитратом аммония. Далее цеолит сушили при комнатной температуре на воздухе, при 100°C в течение 10 ч и прокаливали в муфельной печи при 600°C в течение 5 ч.

**Нанесение фосфора.** Получение цеолита, модифицированного фосфором, осуществляли путем пропитки цеолита HZSM-5 (с модулем 30) раствором дигидрофосфата аммония (ООО “ЕвроХим”). Затем пропитанный цеолит отделили от маточного раствора, сушили сутки на воздухе при комнатной температуре, затем при 100°C в течение 10 ч, прокаливали при 600°C в течение 5 ч. В результате было получено 5 образцов с содержанием фосфора в цеолите 0, 2.9, 4.1, 7.0, 8.0 мас. %.

**Приготовление катализатора.** Полученный цеолит смешивали с компонентами матрицы, оксидом алюминия и бентонитовой глиной в соотношении 2 : 1 : 1 до получения водной гомогенной суспензии. Затем суспензию отфильтровывали от воды, а полученную пасту отправляли на формовку в экструдер. Далее катализатор сушили при комнатной температуре, при 100°C и прокаливали в муфельной печи при 600°C.

**Исследование катализатора.** Содержание фосфора в цеолите определяли путем разложения образцов в минеральных кислотах с последующим анализом методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Varian 710-ES (Австралия).

Параметры пористой структуры катализаторов исследовали на приборе ASAP-2020 (Micromeritics). Координационное состояние алюминия и кремния в цеолитах исследовали методом MAS ЯМР на ядрах <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si на приборе Advance 400 (Bruker).

Определение кислотности образцов проводили методом температурно-программируемой десорбцией аммиака на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 Micromeritics. В экспериментах использовали смесь 6 об. %

**Таблица 1.** Физико-химические свойства цеолитов

Параметр	ЩЕЛ-0	ЩЕЛ-25	ЩЕЛ-100	ЩЕЛ-230
Содержание, мас. %				
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.16	0.14	0.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.59	4.99	5.55	13.82
SiO <sub>2</sub>	более 95	более 94	более 93	более 85
Количество десорб. аммиака, мкмоль/г	1188	1304	1613	1948
Площадь поверхности БЭТ, м <sup>2</sup> /г	416	425	425	596
Площадь микропор t-Plot, м <sup>2</sup> /г	365	371	368	550
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.154	0.145	0.155	0.211
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.217	0.226	0.264	0.307
Средний диаметр пор, нм	2.15	2.13	2.50	2.06

аммиака в гелии. Перед ТПД-экспериментом образцы продували гелием при 600°C в течение 1 ч, затем охлаждали в токе гелия до температуры 100°C. Аммиак адсорбировался при этой же температуре в течение 1 ч, затем продувался гелием в течение 1 ч для удаления физически адсорбированного аммиака.

Эксперименты по изучению каталитических свойств цеолитов проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора. Катализатор в количестве 3 г загружали в реактор. Температура процесса во всех экспериментах составляла 450°C и WHSV – 2.5 ч<sup>-1</sup>. В качестве характеристики переноса водорода использован коэффициент переноса водорода (hydrogen transfer coefficient, НТС), рассчитываемый как отношение выходов насыщенных и ненасыщенных C<sub>4</sub>-углеводородов [27, 28].

Анализ газообразных продуктов осуществляли на хроматографе “ГХ-1000” с капиллярной колонкой (SiO<sub>2</sub>, 30 м × 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов. Для определения состава жидких продуктов применяли хромато-масс-спектрометр SHIMADZU GCMS-2010.

Содержание кокса на катализаторе определяли по убыли массы при прокаливании образца катализатора до 600°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование физико-химических свойств катализаторов.** Химический состав цеолитов, полу-

ченных в результате щелочной обработки, представлен в табл. 1.

После щелочной обработки наблюдается увеличение площади поверхности цеолита с 416 до 596 м<sup>2</sup>/г (см. табл. 1). Это связано с образованием мезопор за счет экстрагирования кремния из решетки цеолита. При увеличении отношения NaOH : SiO<sub>2</sub> до 100 объем микропор не изменяется и составляет 0.154–0.155 см<sup>3</sup>/г, что, вероятно, связано с недостаточной глубиной щелочной обработки, которая не затрагивает микропоры. В то же время наблюдается рост общего объема пор цеолита. Авторы [14, 15] отмечают, что использование слабых десилицирующих агентов (алюминат натрия, гидроксид тетрапропиламмония) позволяет повышать площадь поверхности при незначительном уменьшении объема микропор. Более глубокая обработка приводит к частичному разрушению структуры цеолита с образованием микро- и мезопористой структуры. В связи с этим у образца ЩЕЛ-230 увеличивается объем микропор и площадь поверхности.

С увеличением концентрации щелочи при обработке наблюдается постепенное повышение кислотности цеолита ZSM-5 с 1188 до 1948 мкмоль/г (табл. 1). При этом растет концентрация как слабых, так и сильных кислотных центров (рис. 1). У образцов ЩЕЛ-25 и ЩЕЛ-100 не происходит изменений в силе кислотных центров. Температуры пиков слабых и сильных кислотных центров находятся в пределах 200 и 410°C соответственно. Однако, у образца 4 наблюдается снижение концентрации сильных кислотных

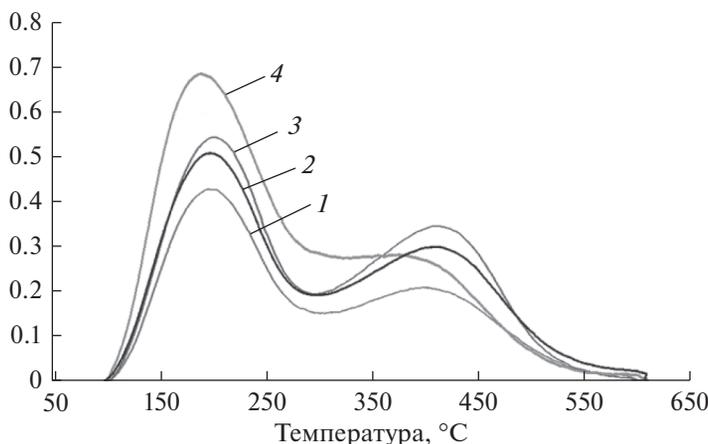


Рис. 1. ТПД  $\text{NH}_3$  цеолитов: (1) ЩЕЛ-0; (2) ЩЕЛ-25; (3) ЩЕЛ-100; (4) ЩЕЛ-230.

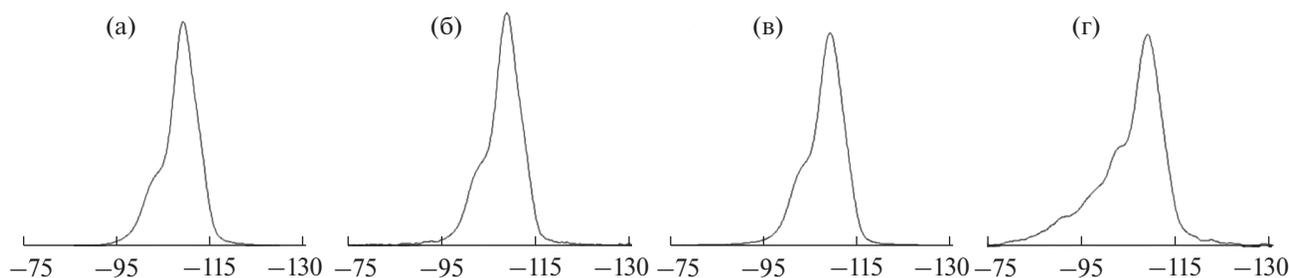


Рис. 2.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР- спектры цеолитов: (а) ЩЕЛ-0; (б) ЩЕЛ-25; (в) ЩЕЛ-100; (г) ЩЕЛ-230.

центров и смещение пика в более низкотемпературную область. В то же время, значительно увеличивается пик, соответствующий слабым кислотным центрам. Глубокая обработка цеолита ЩЕЛ-230 в значительной степени увеличивает относительную концентрацию алюминия (до 13.82 мас. %) по сравнению с другими образцами (табл. 1). Это приводит к образованию групп  $\text{Si } 4\text{Al}$ , которые являются наиболее слабой кислотой Бренстеда, а также вызывает частичный переход сильных кислотных центров в слабые.

На рис. 2 представлены  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектры цеолитов до и после обработки щелочью. На спектре исходного цеолита (рис. 2а) при  $-109$  ppm наблюдается интенсивный пик, соответствующий координации  $4\text{Si } 0\text{Al}$ . Неразделенный пик в области  $-98\text{...}-103$  ppm относится к координации  $3\text{Si } 1\text{Al}$ . После щелочной обработки (рис. 2б, 2в) не происходит значительного изменения координации атомов алюминия. Авторами [12, 16] высказано предположение, что отрицательно заряженные тетраэдры  $\text{AlO}_4$  могут препятствовать гидролизу связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  при щелочной обработке, поэтому образование координации  $2\text{Si } 2\text{Al}$  маловероятно. Обработка щелочью при высоких значениях  $\text{NaOH} : \text{SiO}_2$  привела к значительному увеличению

интенсивности пиков в области  $-76\text{...}-103$  ppm (рис. 2г). Это связано с удалением кремния из решетки цеолита и образованию новых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  ( $3\text{Si } 1\text{Al}$ ,  $2\text{Si } 2\text{Al}$ ).

На рис. 3 представлен ЯМР-спектр  $^{27}\text{Al}$  исходного и обработанного щелочью цеолита. У исходного ZSM-5 наблюдается два пика при 58 и 3 ppm, соответствующие тетраэдрической и октаэдрической координации атомов алюминия. После обработки щелочью на спектрах не наблюдается пик в области 0 ppm, что указывает на отсутствие алюминия в октаэдрической координации. При этом не наблюдается снижения интенсивности сигнала тетраэдрической пика (рис. 3б, в). Это означает, что слабая обработка цеолита щелочью удаляет в первую очередь неструктурный алюминий, не затрагивая атомы алюминия в решетке. Асимметричность и уширение пика на рис. 3г (ЩЕЛ-230) вызвана образованием неизоморфных структур алюминия [17].

Физико-химические свойства образцов цеолитов, модифицированных фосфором представлены в табл. 2. Содержание оксида натрия в полученных образцах не превышало 0.12 мас. %. Данные анализа ТПД- $\text{NH}_3$  образцов катализаторов показали снижение кислотности цеолитов

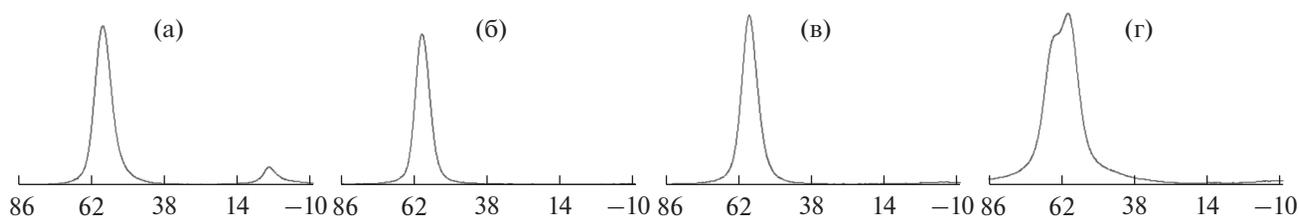


Рис. 3.  $^{27}\text{Al}$  ЯМР-спектры цеолитов: (а) ЦЕЛ-0; (б) ЦЕЛ-25; (в) ЦЕЛ-100; (г) ЦЕЛ-230.

при добавлении фосфора с 1188 до 401 мкмоль/г. При этом у образцов, содержащих фосфор, отсутствует пик соответствующий сильным кислотным центрам. В работе [18] утверждают, что фосфор включается в структуру цеолита с образованием катиона  $\text{P}(\text{OH})_4^+$  при протонировании ортофосфорной кислоты кислотными центрами Бренстеда. После прокалки фосфор находится главным образом в состоянии пиро- или полифосфатов, что приводит к частичной нейтрализации кислотных центров Бренстеда, при более высокой нейтрализации сильных центров. Это также подтверждается данными  $^{31}\text{P}$  ЯМР. В спектре был обнаружен пик 5 ppm, который соответствует ортофосфорной кислоте. Три неразделенных пика в области  $-5 \dots -50$  ppm с вершинами  $-6$ ,  $-20$ ,  $-28$  ppm относятся к пирофосфорной кислоте, малым полифосфатам, присоединенных к атому алюминия, средним полифосфатам соответственно [19, 20].

Анализ пористой структуры показал уменьшение площади поверхности, площади микропор, общего объема и объема микропор образцов цеолита, модифицированных фосфором (табл. 2). Это связано с образованием полифосфатов внутри пор цеолита, которые приводят к их частичной блокировке [21].

Был проведен ЯМР-анализ цеолитов, модифицированных фосфором на ядрах  $^{27}\text{Al}$ . У исходного образца (рис. 4а) максимальную интенсивность имеет пик в области  $40-70$  ppm, соответствующий тетраэдрической координации алюминия. После введения фосфора в количестве 2.8% наблюдается рост интенсивности пика с вершиной  $-8$  ppm, соответствующего образованию связей типа  $\text{AlO}_{\text{oct}}-\text{O}-\text{P}$ . Дальнейшее повышение содержания фосфора до 8.0% приводит к снижению доли алюминия, находящегося в тетраэдрической координации, что соответствует выходу атомов Al из решетки цеолита. Таким образом, введение фосфора вызывает деалюминирование цеолита [22]. В то же время, уменьшение суммарной площади пиков при увеличении количества фосфора (рис. 4г, д) может указывать на образование связей  $\text{A}-\text{O}-\text{P}$  [23].

**Исследование активности обработанных цеолитов и катализаторов на их основе в превращении спиртов.** Было проведено исследование превращения различных видов спиртов на цеолитсодержащем катализаторе с модулем 30, при температуре  $450^\circ\text{C}$  и весовой скорости подачи сырья равной  $2.5 \text{ ч}^{-1}$  (табл. 3).

При превращении этанола, пропанола-2, 2-метилпропанола-2 наблюдаются характерные высо-

Таблица 2. Физико-химические свойства цеолитов типа ZSM-5, модифицированных фосфором

Цеолит типа ZSM-5	Содержание фосфора, мас. %				
	0	2.8	4.1	7.0	8.0
Параметр					
Количество десорб. аммиака, мкмоль/г	1188	556	401	292	347
Площадь поверхности БЭТ, $\text{m}^2/\text{г}$	416	335	224	182	112
Площадь микропор t-Plot, $\text{m}^2/\text{г}$	365	290	209	163	102
Объем микропор, $\text{cm}^3/\text{г}$	0.154	0.115	0.083	0,063	0.040
Общий объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	0.217	0.235	0.118	0.139	0.087
Средний диаметр пор, нм	2.1	2.8	2.1	3.0	3.1

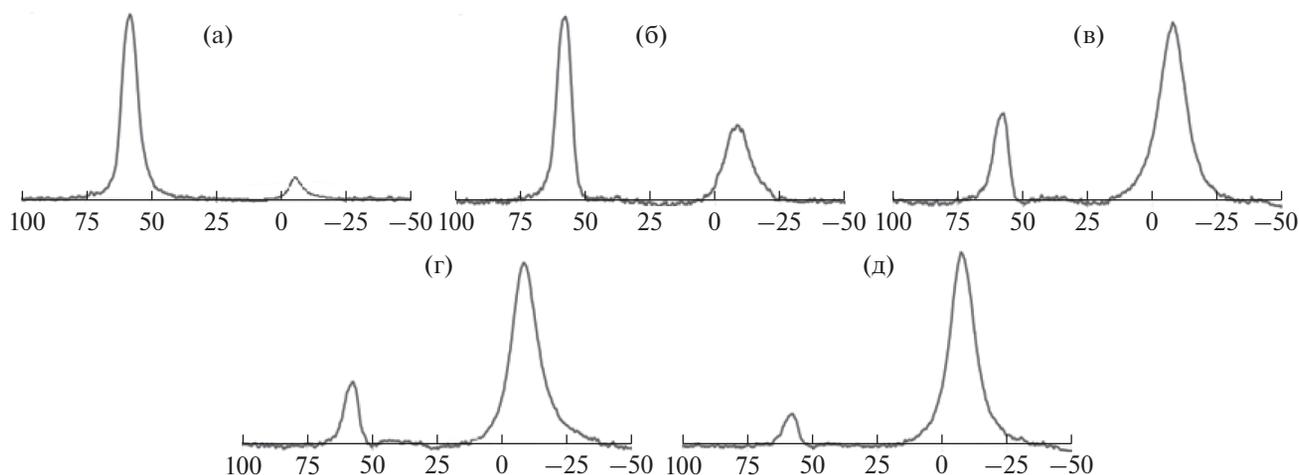


Рис. 4.  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектры фосформодифицированных цеолитов: (а) 0%, (б) 2.8%, (в) 4.1%, (г) 7.0%, (д) 8.0%.

кие выходы УВ $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ , что указывает на дегидратацию спиртов с образованием олефинов и их последующим превращением в насыщенные или конденсированные продукты. Продукты конверсии метанола содержат наибольшее количество метана, этана и этилена, которые являются продуктами распада и дегидратации диметилового эфира.

Превращение спиртов может проходить через два возможных механизма с образованием эфиров или олефинов [24]. При этом с увеличением молекулярной массы спирта количество получаемых эфиров снижается. Анализ жидких продуктов и водной части методом хромато-масс-спектрометрии показал отсутствие содержания эфиров и других кислородсодержащих соединений, что возможно связано с более высокой темпера-

турой (450°C) конверсии спиртов, в то время как для получения эфиров приемлемый температурный интервал 200–300°C [25].

Также при конверсии спиртов наблюдается линейное уменьшение содержания УВ  $\text{C}_1$ – $\text{C}_2$  в ряду от метанола к 2-метилпропанолу-2, а при превращении 3-метилбутанола-1 их доля снова возрастает с одновременным снижением количества УВ  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$ . Таким образом, превращение спиртов может быть рассмотрено в рамках двухстадийного превращения – дегидратация спирта + каталитический крекинг легкого непредельного УВ.

Исследование каталитических свойств модифицированных образцов цеолита ZSM-5 выполнено с использованием в качестве сырья 3-метилбутанола-1. При этом образующийся в случае дегидратации 3-метилбутанола-1 изопентен будет

Таблица 3. Состав продуктов превращения спиртов

Выход, % на углеводородную часть	Метанол	Этанол	Пропанол-2	2-Метилпропанол-2	3-Метилбутанол-1
$\text{C}_1$	2.2	0.7	0.6	0.5	0.8
$\text{C}_2$	5.1	3.9	3.0	2.5	3.2
$\text{C}_3$	37.2	40.1	44.3	43.0	38.6
$\text{C}_4$	25.9	22.3	27.8	28.1	23.5
Жидкие УВ (в т.ч. $\text{C}_3$ )	25.6	28.7	20.7	22.5	30.9
Кокс	4.0	4.3	3.6	3.4	3.0
Выход водной части, мас. %	55.7	38.8	30.5	25.3	21.4

**Таблица 4.** Состав продуктов превращения 3-метилбутанола-1 на цеолитах, обработанных щелочью

Выход, % на углеводородную часть	ЩЕЛ-0	ЩЕЛ-25	ЩЕЛ-100	ЩЕЛ-230
Алканы C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	61.4	64.7	62.2	58.3
Олефины C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	4.7	3.3	1.6	1.5
Жидкие УВ (в том числе C <sub>5</sub> )	30.9	28.9	32.8	29.8
Кокс	3.0	3.1	3.4	10.4
НТС <sub>4</sub>	<b>15.7</b>	<b>24.4</b>	<b>31.7</b>	<b>60.8</b>
Арены	<b>23.2</b>	<b>23.5</b>	<b>28.2</b>	<b>22.5</b>
Состав жидких продуктов, %				
<i>n</i> -парафины	0.2	0.6	0.1	0.6
<i>изо</i> -парафины	0.9	1.4	0.7	3.2
олефины	0.7	0.4	0.3	0.2
нафтены	1.0	0.6	0.6	0.5
арены	96.9	97.0	98.3	95.5

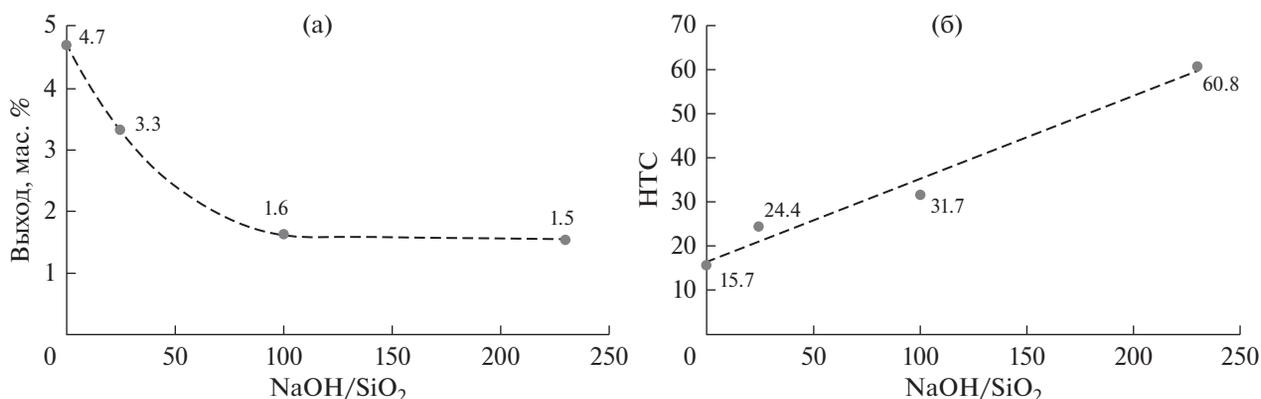
обладать максимальной активностью по сравнению с другими олефинами, получаемыми из других спиртов.

Влияние щелочной обработки цеолитов в превращение спиртов изучалось при температуре 450°C и WHSV = 2.5 ч<sup>-1</sup>. Распределение и выход продуктов представлены в табл. 4.

С повышением глубины обработки цеолита щелочью увеличивается концентрация кислотных центров. Это, с одной стороны, приводит к снижению выхода олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> с 4.7 до 1.5%, а с другой, – к росту коэффициента переноса водорода (рис. 5). По сравнению с исходным образцом цеолита ZSM-5 коэффициент переноса водорода вырос в 4 раза и составил 60.8. При этом зави-

симость выхода олефинов от глубины обработки имеет гиперболический вид, где сначала происходит резкое снижение выхода с 4.7 до 1.6%, а затем постепенное уменьшение до 1.5%, в то время как, отношение NaOH : SiO<sub>2</sub> увеличилось со 100 до 230 (более чем в 2 раза). Данное явление может быть связано с дезактивацией кислотных центров коксовыми отложениями, выход которых на образце ЩЕЛ-230 составил 10.4%.

Жидкий продукт состоит более чем на 95% из ароматических УВ. При этом с повышением отношения NaOH : SiO<sub>2</sub> наблюдается тенденция равномерного снижения количества олефинов и нафтенов при одновременном увеличении содержания аренов, что также указывает на рост вклада



**Рис. 5.** Влияние щелочной обработки цеолита на (а) выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и (б) изменение коэффициента переноса водорода при крекинге 3-метилбутанола-1.

**Таблица 5.** Состав продуктов превращения 3-метилбутанола-1 на фосфорсодержащих цеолитах типа ZSM-5

Выход, % на углеводородную часть	Содержание фосфора, мас. %				
	0	2.8	4.1	7.0	8.0
Алканы C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	61.4	61.0	61.0	51.6	31.8
Олефины C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	4.7	6.3	6.7	12.4	32.2
Жидкие УВ (в том числе C <sub>5</sub> )	30.9	30.1	29.8	32.8	33.0
Кокс	3.0	2.6	2.5	3.2	3.0
НТС <sub>4</sub>	<b>15.7</b>	<b>13.9</b>	<b>11.5</b>	<b>6.2</b>	<b>1.4</b>
Арены	<b>23.2</b>	<b>20.7</b>	<b>20.8</b>	<b>16.6</b>	<b>11.1</b>
Состав жидких продуктов, %					
<i>n</i> -парафины	0.2	0.3	0.5	0.9	2.1
<i>изо</i> -парафины	0.9	1.7	2.2	3.0	4.0
олефины	0.7	0.7	0.7	3.8	16.0
нафтены	1.0	1.6	1.4	5.7	13.6
арены	96.9	95.6	95.3	86.5	64.3

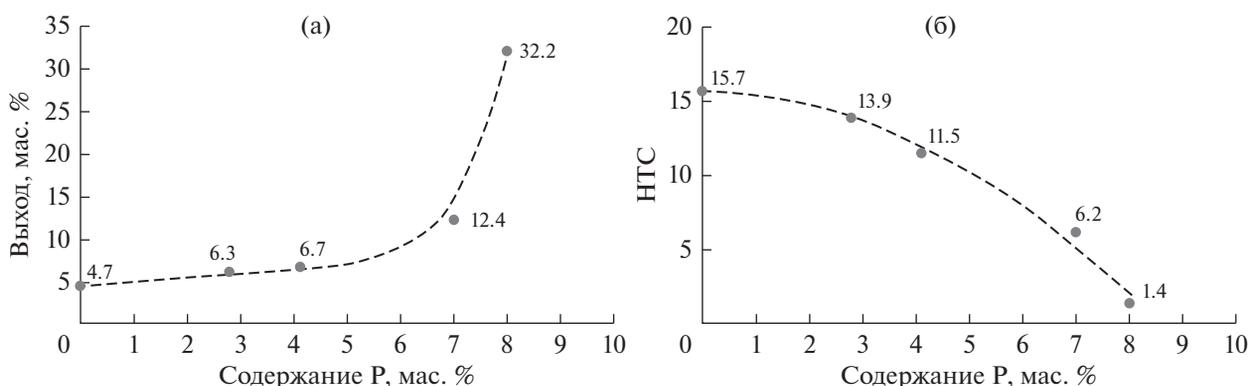
реакций переноса водорода. Однако, низкое содержание аренов в жидком продукте образца ЩЕЛ-230 вероятно связано с частичным переходом ароматических углеводородов в кокс.

Исследование влияния фосфора на состав и выход продуктов при превращении 3-метилбутанола-1 проводилось при температуре 450°C и WHSV = 2.5 ч<sup>-1</sup> (табл. 5).

При увеличении содержания фосфора от 0 до 4.1% наблюдается постепенное увеличение выхода олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> с 4.7 до 6.7% (рис. 6а). При повышении концентрации фосфора в цеолите до 7.0% выход олефинов вырос более чем в 2.5 раза по сравнению с первоначальным, а при концентрации фосфора 8.0% – более чем в 6.5 раз и со-

ставлял 32.2 мас. %. Для коэффициента переноса водорода наблюдается закономерная зависимость от количества фосфора в цеолите: постепенно снижение коэффициента до концентрации фосфора 4.1% и резкое падение в интервале 7.0–8.0% (рис. 6б). Высокое содержание фосфора подавляет сильные кислотные центры цеолита, отвечающие за перенос водорода, способствуя высокому выходу легких олефинов.

Анализ жидких продуктов показал, что при содержании фосфора в цеолите более 4.1% происходит резкий рост олефиновых и нафтеновых соединений. Доля ароматических углеводородов уменьшилась с 96.9 до 64.3%, что указывает на снижение

**Рис. 6.** Влияние фосфора в цеолите на (а) выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и (б) изменение коэффициента переноса водорода при крекинге 3-метилбутанола-1.

вклада реакций переноса водорода, вследствие подавления фосфором кислотных центров [26].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были проведены исследования физико-химических и каталитических свойств цеолитов, прошедших щелочную обработку и модифицирование фосфором, и катализаторов на их основе. Обработка щелочью позволяет изменять пористую структуру цеолитов, увеличивая площадь поверхности, общий объем пор, за счет образования мезопор, а при глубокой обработке за счет дополнительного образования микропор.

Щелочная обработка цеолита ZSM-5 способствует увеличению общей кислотности, причем обработка при отношении NaOH : SiO<sub>2</sub> более 100 приводит к снижению концентрации сильных кислотных центров, при одновременном росте количества слабых центров. Данные ЯМР анализа показали, что при увеличении соотношения NaOH : SiO<sub>2</sub> наблюдается увеличение групп 2Si 2Al и 1Si 3Al. Рост кислотности и увеличение размера пор модифицированных щелочью цеолитов оказывает положительное влияние на протекание реакций переноса водорода. При превращении 3-метилбутанола-1 на катализаторе, содержащем обработанный щелочью цеолит (NaOH : SiO<sub>2</sub> = 230), коэффициент переноса водорода составил 60.8. Выход олефинов уменьшился с 4.7% (немодифицированный образец) до 1.5%.

Модифицирование цеолитов фосфором, в противоположность щелочной обработке, вызывает снижение общей кислотности цеолита. При этом число сильных кислотных центров снижается значительно. Также данные ЯМР анализа <sup>27</sup>Al показывают переход из тетраэдрической координации в октаэдрическую, что происходит при dealюминировании цеолита. При содержании фосфора в цеолите 8.0%, коэффициент переноса водорода при превращении 3-метилбутанола-1 был снижен до 1.4 и достигнут максимальный выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 32.2 мас. %

Обработка цеолита типа ZSM-5 щелочью приводит к увеличению площади поверхности, объема пор и кислотности цеолита. Наблюдается рост коэффициента переноса водорода. Таким образом, обработка цеолита щелочью эквивалентна снижению модуля цеолита. Модифицирование цеолита типа ZSM-5 фосфором приводит к снижению площади поверхности, объема пор и кислотности цеолита. При этом происходит уменьшение коэффициента переноса водорода. Таким образом, модифицирование цеолита фосфором эквивалентно уменьшению модуля цеолита.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института проблем переработки углеводородов СО РАН С.Н. Евдокимову, Т.И. Гуляевой, Р.Р. Измайлову, А.В. Бабенко и Т.В. Киреевой за помощь при подготовке статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bjorgen M., Joensen F., Holm M.S., Olsbye U., Lillerud K.-P., Svelle S.* // Applied Catalysis A: General. 2008. № 345. P. 43.
2. *Zhang R., Wang Z.* // Chinese J. of Chemical Engineering. 2015. № 23. P. 1131.
3. *Mores D., Stavitski E., Kox M., Komatowski J., Olsbye U., Weckhuysen B.M.* // Chem. Eur. J. 2008. № 14. P. 11320.
4. *Ilias S., Bhan A.* // J. of Catalysis № 290. 2012. P. 186.
5. *Ji H., Zhang Q., Wang B., Li C., Shan H.* // Catal. Lett. 2014. № 144. P. 1860.
6. *Mentzel U.V., Shunmugavel S., Hruby S.L., Christensen C.H., Holm M.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. № 131. P. 17009.
7. *Rownaghi A.A., Hedlund J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. № 50. P. 11872.
8. *Liu Z., Wu D., Ren S., Chen X., Qiu M., Liu G., Zenga G., Sun Y.* // RSC Adv. 2016. № 6. P. 15816.
9. *Liu J., Zhang C., Shen Z., Hua W., Tang Y., Shen W., Yue Y., Xu H.* // Catalysis Communications. 2009. № 10. P. 1506.
10. *Inoue K., Okabe K., Inaba M., Takahara I., Murata K.* // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2010. № 101. P. 477.
11. *Yaripour F., Shariatinia Z., Sahebdehfar S., Irandoukht A.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 203. P. 41.
12. *Xin H., Li X., Fang Y., Yi X., Hu W., Chu Y., Zhang F., Zheng A., Zhang H., Li X.* // J. of Catalysis. 2014. № 312. P. 204.
13. *Yingping H., Min L., Chengyi D., Shutao X., Yingxu W., Zhongmin L., Xinwen G.* // Chinese J. of Catalysis. 2013. № 34. P. 1148.
14. *Abello S., Bonilla A., Perez-Ramirez J.* // Applied Catalysis A: General. 200. № 364. P. 191.
15. *Caicedo-Realpe R., Perez-Ramirez J.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. № 128. P. 91.
16. *Gil B., Mokrzyckib L., Sulikowskib B., Olejniczak Z., Walasa S.* // Catalysis Today. 2010. № 152. P. 24.
17. *Sadowska K., Wach A., Olejniczak Z., Kustrowski P., Datka J.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. № 167. P. 82.

18. *Takahashi A., Xia W., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T.* // *Applied Catalysis A: General*. 2012. № 423–424. P. 162.
19. *Cabral de Menezes S.M., Lam Y.L., Damodaran K., Pruski M.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. № 95. P. 286.
20. *Lee Y.-J., Kim J.M., Bae J.W., Shin C.-H., Jun K.-W.* // *Fuel*. 2009. № 88. P. 1915.
21. *Liua D., Choi W.C., Leea C.W., Kanga N.Y., Leea Y.J., Shinc C.-H., Park Y.K.* // *Catalysis Today*. 2011. № 164. P. 154.
22. *Zhao G., Teng J., Xie Z., Jin W., Yang W., Chen Q., Tang Y.* // *J. of Catalysis*. 2007. № 248. P. 29.
23. *Ramesh K., Jie C., Han Y.-F., Borgna A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. № 49. P. 4080.
24. *Phillips C.B., Datta R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. № 36. P. 4466.
25. *Ramasamy K.K., Wang Y.* // *Catalysis Today*. 2014. № 237. P. 89.
26. *Songa Z., Takahashi A., Nakamura I., Fujitani T.* // *Applied Catalysis A: General*. 2010. № 384. P. 201.
27. *Park S., Biligetu T., Wang Y., Nishitoba T., Kondo J. N., Yokoi T.* // *Catalysis Today*. 2018. № 303. P. 64.
28. *Mehla S., Kukade S., Kumar P., Rao P. V. C., Sriganesh G., Ravishankar R.* // *Fuel*. 2019. 242. P.487.