

УДК 544.478.6

## ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ ЦЕОЛИТА MFI В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ

© 2019 г. А. Г. Попов<sup>1, \*</sup>, А. В. Ефимов<sup>1</sup>, И. И. Иванова<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: andreygpopov@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.10.2018 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Посредством ионного обмена получена серия образцов цеолита MFI с одинаковой морфологией, но разной концентрацией брэнстедовских кислотных центров. Методами термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>) и ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутил-пиридина показано, что образцы отличаются соотношением кислотных центров в объеме цеолита и на внешней поверхности. Устойчивость образцов к дезактивации определена в реакции олигомеризации бутиленов с применением стадии ускоренной дезактивации в жестких условиях. Показано, что основной вклад в дезактивацию вносят кислотные центры, расположенные на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

**Ключевые слова:** олигомеризация легких алкенов, локализация кислотных центров, дезактивация цеолита MFI.

**DOI:** 10.1134/S0028242119040166

Олигомеризация легких алкенов — промышленно важный путь получения высокооктановых добавок к бензину, дизельного топлива, пластификаторов, масел и поверхностно-активных веществ [1]. Наилучшие каталитические свойства в олигомеризации проявляют катализаторы на основе цеолитов со средними размерами пор [2–4]. В настоящее время в качестве основы для катализаторов в процессе MOGD (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate) используют цеолит структуры MFI (ZSM-5) [5–8], который обладает высокой устойчивостью к коксообразованию благодаря стерическим затруднениям при формировании полиароматических соединений в порах цеолита [9–11].

Несмотря на относительно стабильную работу катализаторов на основе цеолитов со средним размером пор, в настоящее время межрегенерационный пробег промышленных катализаторов составляет не более 30 сут [12]. Поэтому настоящая работа была направлена на изучение кислотных свойств катализатора, влияющих на стабильность его работы.

Ранее в работе [12] было показано, что морфология цеолитных образцов ключевым образом влияет на их каталитическое поведение в олигомеризации. Уменьшение размеров кристаллов цеолитов приводило к увеличению каталитической активности. Одновременно с этим увеличивалась доля коксовых

отложений на образцах, предположительно из-за более высокой концентрации кислотных центров на развитой внешней поверхности мелких кристаллов. В работе [13] для серии цеолитов с дезактивированной внешней поверхностью было показано снижение коксообразования при уменьшении концентрации брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) на внешней поверхности. К сожалению, отравление БКЦ на внешней поверхности требовало внесения в образцы до 15 мас. % SiO<sub>2</sub>. А это, в свою очередь, изменяло морфологию цеолитных образцов, поскольку SiO<sub>2</sub> заполнял транспортные мезопоры. Таким образом, в серии образцов изменялось одновременно отношение БКЦ на внешней поверхности и в объеме цеолита и соотношение микро- и мезопор.

Для того, чтобы более корректно разделить влияние морфологии и локализации кислотных центров на устойчивость катализатора к дезактивации, в настоящей работе предложен подход, связанный с отравлением части БКЦ катионами натрия. Преимуществом этого подхода является то, что он никак не влияет на морфологию цеолитных образцов, поэтому можно будет проследить роль локализации БКЦ в дезактивации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работ использовали H-форму цеолита структуры MFI с соотношением Si/Al = 40. Она

была получена из коммерчески доступной  $\text{NH}_4$ -формы цеолита производства компании “Zeolyst” (марка CBV8014) прокаливанием при  $550^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Серию образцов для последующего изучения получали при помощи ионного обмена катионов водорода на катионы натрия в структуре цеолита. Исходный цеолит в H-форме (MFI-0) подвергали обработке нитратом натрия, при этом концентрацию раствора нитрата натрия варьировали: 9 ммоль/л (MFI-1); 59 ммоль/л (MFI-2); 147 ммоль/л (MFI-3). Образец MFI-4 получали путем трехкратного ионного обмена раствором нитрата натрия с концентрацией 735 ммоль/л.

Характеристики пористой структуры образцов определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Съемку изотерм проводили по стандартной методике на поромере ASAP 2010 (Micromeritics, США). Расчет характеристик пористой структуры проводили с использованием программного обеспечения прибора.

Химический состав полученных образцов определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL Perform’X с родиевой трубкой 3.5 кВт. Предварительно были приготовлены таблетки с 200–300 мг исследуемого образца и 2–3 г борной кислоты.

Общую концентрацию кислотных центров образцов изучали методом ТПД  $\text{NH}_3$ . Эксперименты проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании “УНИСИТ” (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при  $100^\circ\text{C}$ . Эксперимент по ТПД  $\text{NH}_3$  проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ , выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

Кислотные свойства образцов были изучены при помощи метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов. Для определения концентрации БКЦ на внешней поверхности цеолитных кристаллов в качестве молекулы-зонда использовали 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (ДТБП). ИК-спектры были получены на приборе Nicolet Protégé 460, оснащенный DTGS детектором с оптическим разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и диапазоном  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Образцы цеолитов в виде дисков ( $D = 1.6\text{ см}$ ,  $\rho \sim 10\text{ мг}/\text{см}^2$ ) активировали в ИК-ячейке при  $400^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $7.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в течение 2 ч и давлением  $10^{-5}$  Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при  $150^\circ\text{C}$  и давлении 0.3 Торр в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию молекул-зондов при  $150^\circ\text{C}$  в течение

15 мин. Для определения БКЦ на внешней поверхности использовали полосу  $1615\text{ см}^{-1}$  адсорбированного ДТБП. Для определения коэффициента экстинкции полосы  $1615\text{ см}^{-1}$  использовали подход, предложенный в работе [14], на основании адсорбции пиридина и ДТБП на образец цеолита структуры ВЕА.

Каталитические свойства образцов изучали в реакции олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (ББФ). Массовый состав ББФ: пропан 0.1%; пропен 0.1%; *изо*-бутан 4.5%; *н*-бутан 14.0%; *транс*-2-бутен 32.9%; 1-бутен 8.9%; *изо*-бутен 5.5%; *цис*-2-бутен 31.6%; пентаны 2.4%.

В реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора помещали 0.4 г образца (фракция 0.25–1.00 мм). В режиме ускоренной дезактивации процесс проводили в 3 стадии: при температуре  $380^\circ\text{C}$  определяли начальную конверсию бутиленов, затем при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 3 ч проводили ускоренную дезактивацию катализатора в токе сырья, после чего возвращались к температуре  $380^\circ\text{C}$  и фиксировали падение конверсии. Давление и массовая скорость подачи сырья в режиме ускоренной дезактивации составляли 1.5 МПа и  $16.6\text{ г}_{\text{сырье}}/(\text{г}_{\text{кат}}\text{ ч})$ . Конверсию бутиленов определяли по превращению суммы бутиленов; при расчете селективности учитывали жидкие и газообразные продукты реакции.

Количество коксовых отложений после экспериментов исследовали методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа (ТГА/ДТА) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Для анализа использовали 20–30 мг образца. Линейный подъем температуры проводили со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  от комнатной температуры до  $800^\circ\text{C}$  в токе сухого воздуха (100 мл/мин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные физико-химические свойства серии образцов цеолита MFI с разной степенью ионного обмена представлены в таблице. Содержание натрия варьировалось от менее 0.05 мас. % для исходной протонной формы цеолита до 0.86 мас. % для образца с полным замещением протонов на натрий. На рис. 1 представлены данные ТПД  $\text{NH}_3$  для серии образцов.

На ТПД-кривой протонной формы цеолита присутствуют два пика десорбции при 200 и  $415^\circ\text{C}$ . Низкотемпературный пик соответствует аммиаку на слабых кислотных центрах, а также полиадсорбированному и физисорбированному аммиаку на поверхности цеолита [15], поэтому его интерпретация затруднена. Пик при  $415^\circ\text{C}$  отвечает десорбции аммиака с сильных брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), которые представляют собой мостиковые OH-группы в микропорах цеолита. Как можно видеть, увеличение степени ионного обмена протонов на катионы натрия приводит к снижению концентрации БКЦ в образцах. Одновременно с этим у

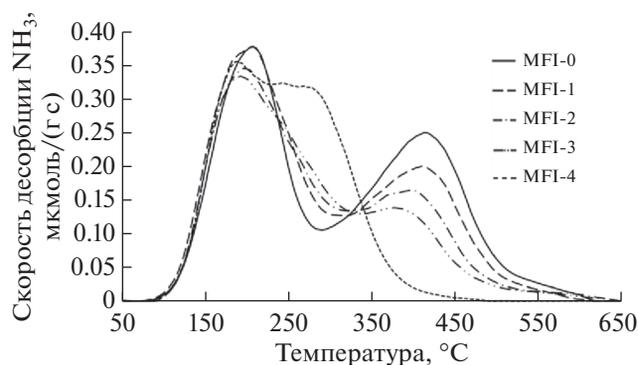


Рис. 1. Кислотность образцов по данным ТПД NH<sub>3</sub>.

низкотемпературного пика 200°C появляется плечо в интервале температур 260–280°C, которое растет с увеличением содержания натрия. Вероятно, появление плеча связано с присутствием на образцах после ионного обмена слабых льюисовских центров – катионов натрия [16]. Для оценки содержания сильных БКЦ в образцах было рассчитано количество аммиака, который десорбировался с образцов при температуре >350°C. Данные по концентрации сильных БКЦ представлены в таблице 1.

Для определения концентрации кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов использовали метод ИКС адсорбированного ДТБП. Размер молекул ДТБП не позволяет ему проникать в поры цеолита, поэтому он может взаимодействовать только с БКЦ на внешней поверхности. Данные по концентрации БКЦ на внешней поверхности также представлены в таблице.

Снижение концентрации кислотных центров на внешней поверхности не превышало 40% даже для образца MFI-4 с максимальной степенью ионного обмена, тогда как общая концентрация сильных БКЦ снизилась примерно в 10 раз. Та-

кой интересный эффект, вероятно, связан с тем, что БКЦ на внешней поверхности кристаллов более слабые по сравнению с классическими мостиковыми ОН-группами в микропорах цеолита и поэтому незначительно обмениваются на натрий. Анализ литературных данных позволяет предположить, что слабые БКЦ на внешней поверхности представляют собой силанольные группы, в которых атом кремния связан через кислород с атомом алюминия [17, 18].

Следует отметить, что внесение натрия в количестве 0.15–0.86 мас. % не влияло на пористость цеолитов: общий объем пор для всех образцов составлял 0.24 см<sup>3</sup>/г. Это связано с тем, что образцы в ходе модифицирования подвергались только ионному обмену.

Таким образом, в серии образцов представлены кристаллы одинаковой морфологии, но они существенно отличаются по соотношению БКЦ на внешней поверхности и в объеме кристаллов. Поэтому эта серия может быть использована для определения вклада БКЦ разной локализации в дезактивацию в реакции олигомеризации бутенов.

Таблица 1. Свойства образцов цеолитов

Образец	Содержание Na, мас. %	Na/Al, моль/моль	Концентрация сильных БКЦ по данным ТПД NH <sub>3</sub> , мкмоль/г	Концентрация БКЦ по данным адс. ДТБП, мкмоль/г	Начальная конверсия, %	Падение конверсии, %	Содержание кокса, мас. %
MFI-0	<0.05	—	235	6.9	99.4	16.4	21.3
MFI-1	0.15	0.17	185	5.1	97.5	12.7	20.5
MFI-2	0.25	0.30	146	5.3	97.1	12.1	20.9
MFI-3	0.45	0.45	111	5.8	98.4	10.6	20.6
MFI-4	0.86	0.89	23	4.2	93.4	11.6	20.3

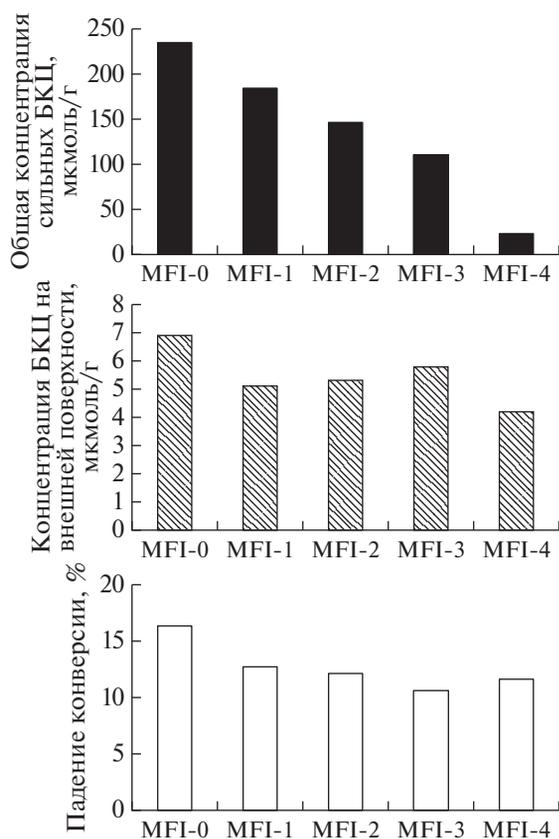


Рис. 2. Сопоставление кислотных и каталитических свойств образцов.

Для определения устойчивости катализаторов к дезактивации использовали метод ускоренной дезактивации. Суть метода заключалась в определении начальной конверсии бутиленов в относительно мягких условиях, проведении стадии ускоренной дезактивации в жестких условиях и возвращении к начальным условиям реакции, чтобы определить, насколько снизилась конверсия после дезактивации.

Результаты каталитических экспериментов представлены на рис. 2 и в таблице. Как можно видеть, начальная конверсия образцов варьировалась в пределах от 99.3% для исходного кислотного образца до 93.4% для образца с максимальным замещением протонов на натрий. Относительно небольшие различия в конверсии, вероятно, связаны с тем, что измерения проводили при высоком уровне конверсии, когда ее увеличение не пропорционально росту концентрации активных центров. Кроме того, как показано в работе [13], олигомеризация бутиленов уже при температуре 300°C проходит в диффузионной области, когда реакция протекает на внешней поверхности кристаллов и в приповерхностном слое. Поэтому существенную роль играет концентрация БКЦ на внешней поверхности, которая близка для наших образцов.

Различия в падении конверсии после стадии ускоренной дезактивации (рис. 2) также незначительны: для серии образцов эти значения отличаются между собой не более, чем в 2 раза (разброс значений от 10.6 до 16.4%). Более того, содержание кокса в образцах после экспериментов также практически одинаковое (табл. 1). В то же время общая концентрация сильных кислотных центров изменяется в 10 раз, и поэтому общая кислотность не является причиной дезактивации и коксообразования. Мы предполагаем, что на устойчивость к дезактивации (и на коксообразование) влияет именно концентрация БКЦ на внешней поверхности, которая для серии образцов изменяется незначительно (от 4.2 до 6.9 мкмоль/г). Таким образом, данные по устойчивости к дезактивации хорошо согласуются с концентрацией БКЦ на внешней поверхности, но не с общей концентрацией БКЦ.

Этот результат подтверждает вывод о роли внешней поверхности, сделанный ранее с помощью селективного отравления БКЦ на внешней поверхности цеолита MFI тетраэтоксисиланом [12]. Причин, почему роль внешней поверхности так важна, по-видимому, две. Во-первых, высокотемпературная олигомеризация протекает в приповерхностном слое цеолитных кристаллов [13], поэтому роль кислотности внешней поверхности возрастает. Во-вторых, на кислотных центрах внешней поверхности коксообразование должно протекать более интенсивно, так как там, в отличие от микропор, отсутствуют стерические затруднения для образования поликонденсированных ароматических соединений – прекурсоров кокса. На связь развитой внешней поверхности и коксообразования указывают, например, в работе [13], где обнаружена хорошая корреляция между размером кристаллов цеолита и содержанием кокса.

Все представленные данные указывают на то, что основную роль в дезактивации катализаторов олигомеризации играют кислотные центры на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Поэтому для увеличения устойчивости к дезактивации необходимо разрабатывать методы эффективного снижения кислотности внешней поверхности цеолитов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Connor C.T., Kojima M. // *Catalysis Today*. 1990. V. 6. № 3. P. 329.
2. Miller S.J. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1988. V. 38. P. 187.
3. de Klerk A. // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. P. 3084.
4. O'Connor C.T. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Eds. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. 2008. V. 1. P. 2854.

5. *Garwood W.E., Caesar P.D., Brennan J.A.* // Patent USA № 4150062. 1972.
6. *Garwood W.E., Lee W.* // Patent USA № 4227992. 1980.
7. *Quann R.J., Green L.A., Tabak S.A., Krambeck F.J.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1988. V. 27. № 4. P. 565.
8. *Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.E.* // AIChE J. 1986. V. 32. № 9. P. 1526.
9. *Ocelli M.L., Hsu J.T., Galaya L.G.* // J. of Mol. Catalysis. 1985. V. 32 № 3. P. 377.
10. *Corma A., Garcia H.* // Advanced Synthesis & Catalysis. 2006. V. 348 № 12–13. P. 1391.
11. *Chen N.Y.* Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. CRC press. 1996. V. 65. P. 168.
12. *Popov A.G., Fedosov D.A., Ivanova I. I., Vedernikov O.S., Kleimenov A.V., Kondrashev D.O., Miroshkina V.D., Abrashenkov P.A., Kuznetsov S.E.* // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 3. P. 255.
13. *Popov A.G., Pavlov V.S., Ivanova I.I.* // J. of Catalysis. 2016. V. 335. P. 155.
14. *Corma A., Fornés V., Forni L., Marquez F., Martínez-Triguero J., Moscotti D.* // J. of Catalysis. 1998. V. 179. № 2. P. 451.
15. *Lónyi F., Valyon J.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. V. 47. № 2–3. P. 293.
16. *Xu R., Liu J., Liang C., Jia W., Li F., Guo H.* // J. of Fuel Chemistry and Technology. 2011. V. 39. № 6. P. 449.
17. *Bräuer P., Situmorang O., Ng P.L., D'Agostino C.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. V. 20. № 6. P. 4250.
18. *Trombetta M., Armaroli T., Alejandre A.G., Solis J.R., Busca G.* // Applied Catalysis A: General 2000. V. 192. № 1. P. 125.