

УДК 544.478.02:547.313.4:665.652.4

О ВЫБОРЕ МЕТОДА ИОННОГО ОБМЕНА ЦЕОЛИТА ТИПА FAU ДЛЯ СИНТЕЗА АКТИВНОГО И СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ

© 2017 г. И. М. Герзелиев*, В. А. Остроумова, М. Н. Басханова, З. А. Саитов, В. А. Темникова, Д. О. Хусаимова

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

**E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 20.11.2017 г.

Проведено сравнительное исследование закономерностей ионного обмена цеолита NaX (мольное соотношение Si/Al = 1.34), гранулированного без связующих, методами последовательных обработок растворами нитратов кальция, лантана и аммония при температуре 80°C с использованием промежуточных прокалок после каждого ионного обмена и ионного обмена в автоклаве при 180°C растворами нитрата кальция и нитратов лантана и аммония без промежуточных прокалок. Установлено, что для практически полного замещения катионов натрия в решетке цеолита (менее 1 мас. % остаточного оксида натрия) требуются четырехкратный ионный обмен при 80°C при интенсивном перемешивании и проведении промежуточных прокалок и двухкратный ионный обмен при 180°C, проведенный в автоклаве без промежуточных прокалок. Сравнение физико-химических и каталитических свойств полученных образцов катализаторов практически равного химического состава показывает существенное преимущество метода ионного обмена в автоклаве, ввиду сохранения цеолитом его первоначальных структурных характеристик.

Ключевые слова: ионный обмен, цеолит NaX, автоклав, алкилирование, изобутан, бутилены, пористая структура, кислотность, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.7868/S0028242117060211

Катионзамещенные формы цеолитов типа FAU, обладающие рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми в процессе алкилирования изобутана бутиленами токсичными плавиковой и серной кислотами, могут быть высокоэффективными катализаторами алкилирования изобутана бутиленами [1]. Как правило, способные проявлять высокую активность и селективность в этом процессе катализаторы на основе цеолитов должны содержать в структуре катионы кальция и редкоземельных элементов [2]. При глубине замещения натрия более 98% определенная часть катионов редкоземельных элементов и кальция встраивается в труднодоступные места кристаллической решетки цеолита, тем самым определяя его каталитические свойства [3].

В настоящей работе рассмотрены результаты проведенных нами исследований по ионному обмену в цеолите типа NaX, гранулированного без связующих, в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики проведения ионного обмена. В табл. 1 представлены условия обработки цеолита NaX

перемешиванием над гранулами и в автоклаве при повышенных температурах.

Для каждого ионного обмена использовали одинаковую по массе навеску цеолита NaX производства завода молекулярных сит “Реалсорб” (мольное соотношение Si/Al = 1.34) в расчете на абсолютно сухое вещество. Для образца № 1 после каждого ионного обмена температура сушки образцов цеолита составила 120°C, температура прокаливания – 1.5 ч при 300°C и 2.5 ч при 450°C, время обработки растворами солей – 2 ч. Для образца № 2 скорость вращения автоклава при проведении ионного обмена составила 1 об/с, время обработки растворами солей – 2 ч. Прокаливание образца № 2 осуществлялось только после последнего ионного обмена (1.5 ч при 300°C и 2.5 ч при 450°C).

Физико-химические методы исследования образцов катализаторов. Анализ химического состава проводили с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL PERFORM X 2500 (Thermo Fisher Scientific) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 ВА. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Таблица 1. Условия обработки цеолита NaX растворами нитратов кальция, лантана и аммония

Образец	Номер обработки				$T_{обр}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{обр}, \text{ч}$
	I	II	III	IV		
	концентрация растворов солей металлов, г/л					
№ 1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	NH_4NO_3	80	2
	37.5	135	135	26.5		
№ 2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	—	—	180	2
	160	120 + 15				

Условия обработки: образец №1 – перемешивание над гранулами с промежуточными прокалками (1.5 ч, 300°C; 2.5 ч, 450°C); образец №2 – обработка в автоклаве без промежуточных прокалок.

Фазовый состав определяли на рентгеновской установке Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в режиме 50 кВ–160 мА. Рентгеновскую съемку проводили с помощью горизонтального широкоугольного гониометра по схеме Брэгга–Брентано в режиме θ – 2θ сканирования. В качестве детектора использовали сцинтилляционный счетчик.

Характеристики пористой структуры определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) фирмы Micromeritics. Перед анализом образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч до давления 3×10^{-3} атм. Изотерму адсорбции–десорбции азота снимали при температуре 77 К. Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЭТ (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по радиусам рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Кислотность определяли на приборе ChemiSorb 2750 фирмы Micromeritics. Для этого образец в виде фракций 0.5–0.25 мм массой ~0.1 г помещали в кварцевый реактор и обрабатывали в токе гелия при 500°C в течение 1 ч. Насыщение проводили в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом, при температуре 60°C в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч со скоростью продувки гелия 30 см³/мин, далее образец охлаждали до 60°C. Для получения кривой температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД) образец нагревали в токе гелия (30 см³/мин) до 800°C со скоростью 8 град/мин. Выделяющийся аммиак регистрировали детектором. Обработку данных проводили программой ChemiSoft TPx и Origin 60.

Исследование каталитических свойств, приготовленных образцов катализаторов осуществляли

на лабораторной проточно-циркуляционной установке со стационарным слоем катализатора с загрузкой до 10 см³. В качестве сырья использовали промышленную бутан-бутиленовую фракцию каталитического крекинга после очистки от каталитических ядов (серы, влаги, диеновых) стандартными методами. Условия испытаний: температура – 80°C, давление – 1.23 Мпа, отношение изобутан : олефины в сырье – 10 : 1, объемная скорость подачи по олефинам – 0.6 ч⁻¹, длительность подачи сырья – 4 ч. Анализ сырья, газообразных и жидких продуктов реакции осуществлялся методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на капиллярных колонках с Al_2O_3 и SB-1 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [4, 5], что каталитическая активность и стабильность цеолитов возрастают при замещении катионов натрия катионами редкоземельных элементов в труднодоступных местах кристаллической решетки, т.е. в содалитовых ячейках (места S_I , S'_I , S_{II}). Однако при температурах ионного обмена ниже 100°C доступ многозарядных катионов в содалитовые ячейки затруднен в связи с наличием вокруг них объемных гидратных оболочек. Проведение ионного обмена в автоклаве при 180°C способствует разрушению гидратных оболочек этих катионов и более эффективному ионному обмену, что позволит осуществить синтез глубокозамещенных образцов без стадий промежуточной прокалки. На рис. 1а, 1б представлены зависимости содержания оксидов лантана и кальция от последовательных ионных обменов для образцов № 1 с промежуточными прокалками и № 2 без промежуточных прокалок. Из представленных рисунков следует, что для практически полного замещения катионов натрия в решетке цеолита (менее 1 мас. % остаточного оксида натрия) требуется четырехкратный ионный обмен при 80°C, интенсивном перемешивании и проведении промежуточных прока-

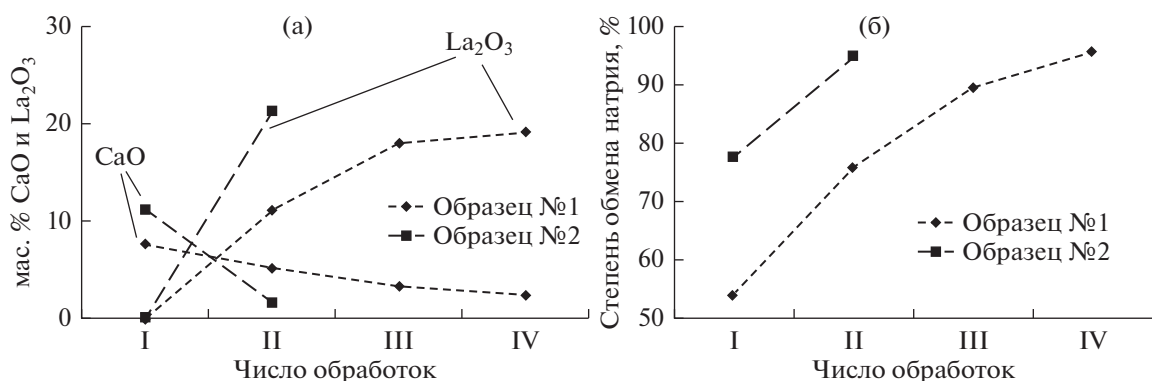


Рис. 1. а – Содержание оксидов кальция и лантана; б – степень обмена натрия в гранулированном цеолите типа NaX без связующего после серии ионных обменов.

лок, в то время как всего двухкратный ионный обмен при 180°C, проведенный в автоклаве без промежуточных прокалок, приводит к аналогичному результату (рис. 1б).

На рис. 2 представлены дифрактограммы исходного NaX и катионзамещенных образцов № 1 и № 2.

Анализ полученных дифрактограмм показывает (рис. 2), что в процессе ионных обменов происходит частичное разрушение кристаллической структуры цеолита. Так, интенсивность рефлексов при 6°, 16° и 27°, наиболее характерных для цеолита NaX, снижается для обоих образцов, однако для образца № 1 рефлекс при 16° неясный, а при 27° интенсивность рефлекса образца № 1 ниже интенсивности аналогичного рефлекса образца № 2. Уширение рефлексов и снижение их интенсивности в образцах № 1 и № 2 свидетельствуют об искажении кристаллической решетки (в большей степени для образца № 1), которое, в свою очередь, будет оказывать влияние на их структурные и каталитические свойства.

Действительно, сравнение физико-химических характеристик, полученных методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 2) исходного цеолита NaX и катионзамещенных образцов № 1 и № 2, свидетельствует об изменении исходной кристаллической структуры цеолита. При этом для образца № 2 изменения незначительны, в то время как для образца № 1 катионная обработка при температуре 80°C и промежуточные прокалки приводят к тому, что отношение микropоры : мезопоры существенно уменьшается в сравнении с этой величиной для исходного цеолита, что проявляется в его кислотных и каталитических свойствах, как это следует из данных, приведенных в табл. 3.

Так, в сравнении с образцом № 2, в котором сильные и средние кислотные центры (КЦ) близки по величине (их отношение 0.82), у образца № 1 эта величина существенно ниже (0.24). Результаты физико-химических исследований коррелируют

с каталитическими свойствами полученных образцов катализаторов, сравнительное испытание в реакции алкилирования изобутана олефинами которых было проведено на лабораторной установке. Критериями для сравнительной оценки катализа служат достижение следующих показателей: активность: конверсия бутиленов – максимум 100% и выход алкилата от бутиленов в сырье – теоретический максимум 204%; селективность – содержание в алкилате – триметилпентаны – максимум 100%; диметилгексаны – минимум 0%; C₈-олефиновые – минимум 0%; суммарное содержание углеводородов, выкипающих выше изооктановой фракции – минимум 0%.

По указанным критериям лучшие данные (табл. 3) у образца № 2, который в довольно жестких условиях испытаний (объемная скорость подачи по олефинам – 0.6 ч⁻¹) показал высокие значения как по активности (выход алкилата близок к теоретическому), так и по селективности (высокая селективность по образованию триметилпентанов).

Из полученных результатов следует, что для приготовления активного и селективного катализатора ионный обмен натрия на замещающие элементы необходимо проводить в условиях, при кото-

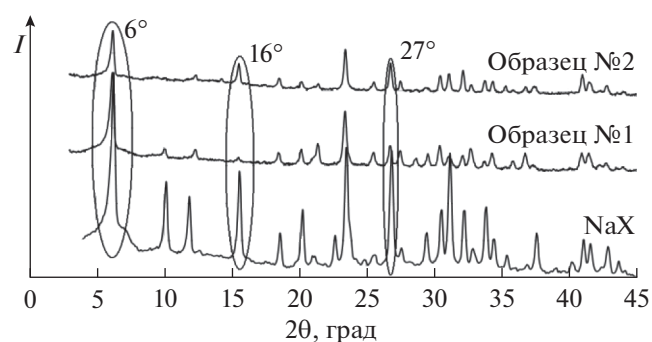


Рис. 2. Дифрактограммы цеолита NaX и катионзамещенных образцов.

Таблица 2. Физико-химические характеристики цеолита NaX и его катионзамещенных форм

Образец	$S_{уд}$ (ВЭТ), м ² /г	$S_{микропор}$, м ² /г	$S_{внеш}$, м ² /г	$V_{p(общ)}$, см ³ /г	Доля микропор	Доля мезопор	Отношение микропоры/мезопоры
NaX	479	447	32	0.276	83.3	16.7	5.0
№ 1	410	359	51	0.249	73.9	26.1	2.8
№ 2	490	445	45	0.277	82.3	17.7	4.7

Таблица 3. Кислотность и каталитическая активность цеолита NaX и его катионзамещенных форм

Образец	Показатели		Состав алкилата, мас. %					Кислотные свойства, мкмоль NH ₃ /г				
			ΣC_5-C_7	ΣC_8 , в том числе:				ΣC_{9+}	слабые КЦ	средние КЦ	сильные КЦ	Σ КЦ
	Х	У		ТМП	ДМГ	прочие C ₈	C ₈ - олефины					
№1	83	132	7.9	87.2				4.9	213	177	42	432
				47.3	14.0	15.6	10.3					
№2	97	205	10.2	86.0				3.8	359	170	139	668
				72.6	9.8	2.3	1.3					

Условные обозначения: Х – конверсия олефинов, мас. %; У – выход алкилата, мас. %; ТМП – триметилпентаны; ДМГ – диметилгексаны.

рых максимально сохраняется структура цеолита и достигается паритетная кислотность между средними и сильными кислотными центрами на достаточно высоком уровне. Таким условиям отвечает ионный обмен под давлением в автоклаве, который позволяет достичь степени обмена натрия 95.4% при снижении кратности обработок до двух. Необходимо отметить, что этот метод является также более эффективным и технологичным способом, так как исключена стадия промежуточной выгрузки цеолита из автоклава для энерго- и времязатратных процедур сушек и прокалок. Кроме этого, сведено к минимуму механическое воздействие на сформованные гранулы цеолита, что позволяет уменьшить степень их истирания.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0170, уни-

кальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0170).

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ИНХС РАН Н.А. Жилиевой за помощь в получении и обработке данных по пористой структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Ведерников О.С. и др. // Катализ в промышленности. 2016. № 6. С. 40.
2. Герзелиев И.М., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 1. [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 59].
3. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах // М.: Мир, 1980. Т. 2. С. 422.
4. Исаков Я.И., Кляко-Гурвич А.Л., Худиев А.Г. Докл. на IV Междунар. конгрессе по катализу. М., 1968.
5. Жданов С.П. Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1969. № 3. С. 236.