

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

SYNTHESIS ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS FOR THE PROCESS ALKYLATION ISOBUTANE WITH OLEFINS

Изучены особенности синтеза высокодекатонированных порошкообразных цеолитов типа Y с модулем (мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), равным 5,3 и 5,6. Установлено, что изменение температуры от 20 до 70 °С, продолжительности ионного обмена от 0,4 до 6 ч, концентрации ионообменного раствора и количества обработок не позволяет получать цеолит со степенью обмена катионов Na^+ на NH_4^+ более 65 %. Степень обмена, равная 98 %, в таких цеолитах достигнута путем проведения трех ионообменных обработок с двумя промежуточными прокалками при 580-600 °С в течение 3 ч. При этом отмечена частичная аморфизация кристаллической решетки цеолитов. Степень кристалличности цеолитов типа Y с модулем 5,3 и 5,6 снижается со 100 % до 58 и 95 %, соответственно. Синтезирован катализатор, содержащий 70 % масс. высокодекатонированного цеолита типа Y (степень обмена 98 %) и 30 % масс. связующего материала ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Катализатор обладает высокой общей кислотностью (1010 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$), а концентрация «сильных» кислотных центров составляет 335 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$, что обеспечивает его высокую активность в реакции алкилирования изобутана олефинами.

Synthesis features of high-decationated powdered zeolites with 5,3 and 5,6 module ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar relation) were studied. Changing temperature from 20 up to 70 °C, duration of ion exchange from 0,4 up to 6 hours, concentration of ion exchanging solution and a number of baking can't obtain zeolite with Na^+ on NH_4^+ with level of exchange more than 65 %. Level of exchange equal 98 % in this zeolites was achieved by three ion exchange with two interstage baking at 580-600 °C during 3 hours. In this condition there is particle amorphisation of zeolite crystal lattice. Crystallinity of Y type zeolite with 5,3 and 5,6 modules decreases from 100 % to 58 and 95 % respectively. Catalyst containing 70 % wt. high-decationated Y type zeolite (98 % level of exchange) and 30 % wt. binder ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) was synthesized. Catalyst has strong acidity (1010 mkmole NH_3/g) and concentration of "strong" acid sites is 335 mkmole NH_3/g that provides high activity in reaction of isobutane alkylation with olefins.

М.Л. Павлов, Р.А. Басимова,
А.С. Алябьев, Е.А. Макеева
ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»,
ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

M.L. Pavlov, R.A. Basimova,
A.S. Alyabev, E.A. Makeeva
FSBEI Ufa state petroleum technical
university,
LLC «R&D centre
Salavatnefteorgsintez»

Ключевые слова: цеолитсодержащий катализатор, модуль цеолита, фазовый состав, H^+ -форма, ионный обмен, пористая структура, кислотность.

Key word: zeolite-containing catalysts, zeolite module, phase composition, H^+ -form, ion exchange, porous structure.

Состояние современного рынка автомобильных бензинов во многом определяется введением новых стандартов качества на товарные автобензины. Постоянное ужесточение экологических норм по содержанию ароматических углеводородов в бензинах заставляет производителей бензинов непрерывно совершенствовать производство. Эта проблема особенно актуальна в России где, по сравнению с США и странами Западной Европы, высокая мощность процесса каталитического риформинга, производящего компонент товарных бензинов с высоким содержанием аренов. Для снижения суммарного содержания ароматических углеводородов в общем бензиновом фонде требуются высокооктановые неароматические компоненты. В связи с этим алкилат становится наиболее желательным компонентом бензина, потому что имеет высокие октановые числа по исследовательскому (95-99) и

моторному методам (92-93), низкое давление насыщенных паров и не содержит ароматических соединений, олефинов и серы [1-3].

Среди гомогенных катализаторов для процесса алкилирования изобутана олефинами наибольшее распространение получили серная и фтористоводородная кислоты, использование которых сопряжено с рядом проблем. Необходимо: сырье, очищенное от примесей (влаги, диенов, меркаптанов), интенсивное перемешивание реагирующих веществ. Требуются специальные системы отвода тепла реакции, а также коррозионностойкое оборудование для использования и нейтрализации кислоты. Фтористоводородная кислота также опасна образованием стойких аэрозолей [4]. Эти недостатки вызвали интенсивный поиск новых гетерогенных каталитических систем, таких как: гетерополикислоты, сульфатированный диоксид циркония, цеолиты. Среди них наиболее перспективными являются цеолитсодержащие катализаторы [5-11]. Преимущества технологии алкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах перед алкилированием с использованием гомогенных катализаторов заключается в: низком потреблении энергии, высоком выходе и качестве алкилбензина,

низком расходе катализатора, низких капитальных затратах – вся аппаратура изготавливается из углеродистой и низколегированной стали, отсутствии выбросов, стоков и отходов, отрицательно влияющих на окружающую среду [12]. Наиболее перспективный гетерогенный катализатор для процесса алкилирования изобутана олефинами содержит цеолит типа Y [13].

Целью данной работы является разработка способа получения цеолитсодержащего катализатора для процесса алкилирования изобутана олефинами на основе глубокодекаатионированного цеолита типа Y.

При проведении экспериментов используют следующие аналитические методы. Фазовый состав и модуль цеолитов (катализаторов) определяют рентгенофазовым (РФА) анализом. Для определения статической адсорбционной емкости цеолитов используют метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита (катализатора) парами адсорбата (воды или бензола) при температуре 25 °С. Химический состав цеолитов и катализаторов анализируют на содержание в них: оксида кремния – весовым и алкалиметрическим методами; оксида натрия – методом пламенной фотометрии;

оксида алюминия – комплексометрическим титрованием [14–17]. Пористую структуру гранул исследуют методом ртутной порометрии (МРП) по измерению кривых вдавливания ртути. Кислотные свойства катализаторов оценивают методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака.

Химический состав и адсорбционная емкость по сконденсированным парам воды исходных, для получения катализаторов, порошкообразных цеолитов NaY приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства порошкообразных цеолитов типа Y

Наименование показателей	Значения	
Модуль цеолита (SiO ₂ /Al ₂ O ₃), моль/моль	5,3	5,6
Содержание кристаллообразующих компонентов, % масс.	Na ₂ O	12,9
	SiO ₂	65,9
	Al ₂ O ₃	21,2
Адсорбционная емкость по парам H ₂ O (см ³ /г) при 20 °С и P/Ps= 0,5	0,31	0,31

Цеолит NaY каталитически неактивен. Поэтому для использования в составе катализатора NaY переводят в H⁺-форму. H⁺-форму получают путем замещения катионов Na⁺ в исходном цеолите на NH₄⁺, при ионном обмене в водном растворе сульфата аммония, и последующего термического разложения NH₄⁺-формы цеолита.

В ходе экспериментов нами было изучено влияние температуры в интервале от 20 до 70 °С, отношения концентраций NH₄⁺ в растворе и Na⁺ в цеолите от 0,25 до 1,5 г-экв./г-экв. и продолжительности обработки от 0,4 до 6 ч на степень обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺ в цеолите.

На рисунке 1 приведены зависимости степени обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺ в цеолитах NaY с модулем 5,3 и 5,6 от продолжительности обработки и соотношения катионов NH₄⁺/Na⁺ в растворе и цеолите. Видно, что обмен катионов протекает с наибольшей скоростью в первые 15 минут, когда концентрации Na⁺ в цеолите и NH₄⁺ в растворе максимальны. Увеличение температуры ионного обмена от 20 до 70 °С при продолжительности ионообменной обработки 2 ч и соотношении NH₄⁺/Na⁺=1,5 г-экв./г-экв. (таблица 2) приводит к некоторому росту степени обмена.

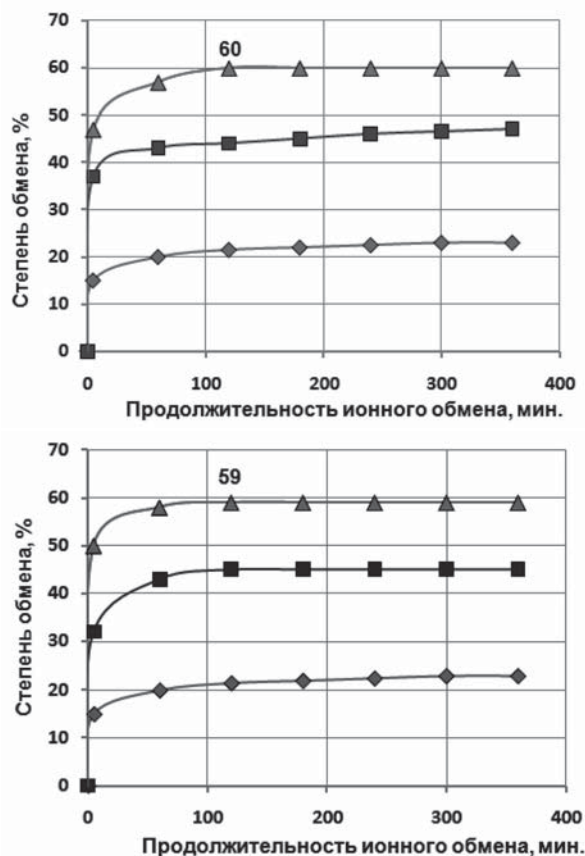


Рисунок 1. Кинетика ионного обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺ в порошкообразных цеолитах при 70 °С: а – цеолит NaY M=5,3; б – цеолит NaY M=5,6; соотношение NH₄⁺/Na⁺, г-экв./г-экв.: 1 – 0,25; 2 – 0,75; 3 – 1,5

Степень обмена обусловлена установлением равновесия Na⁺ <=> NH₄⁺ поэтому мы предположили, что сдвинуть равновесие вправо можно при увеличении количества ионообменных обработок. Однако, даже после двенадцати обработок не удалось достичь степень обмена выше 65 %.

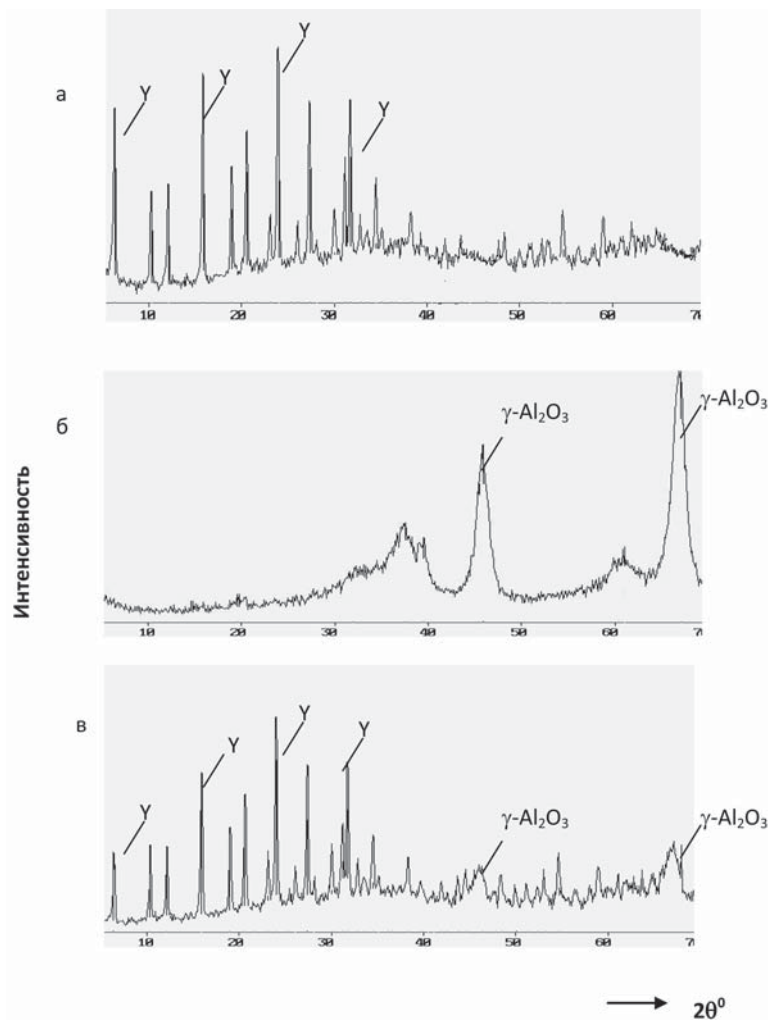


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов цеолита HY (а), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) и катализатора HY-C (в)

Таблица 2. Влияние температуры на степень обмена катионов Na^+ на NH_4^+ в цеолитах с различным модулем

Температура, °С	Степень обмена (%) цеолита с модулем	
	5,3	5,6
20	51	50
40	56	55
70	60	59

Таким образом, установлено, что простым изменением условий ионного обмена не удается заместить катионы Na^+ на NH_4^+ в цеолитах типа Y с модулем 5,3 и 5,6 более чем на 65 %. Это связано с особенностями расположения катионов Na^+ в кристаллической структуре цеолита.

Чтобы катионы Na^+ , находящиеся в малых полостях цеолита, стали доступными после ионообменной обработки необходима термообработка при 580-600 °С.

Она сопровождается термическим разложением ионов NH_4^+ и миграцией катионов Na^+ из малых в большие полости, из которых они могут обмени-

ваться при повторной обработке цеолита. Поэтому в дальнейшем, перед повторным обменом, цеолиты подвергали термообработке при 580 – 600 °С в течение 3 ч. Полученные результаты приведенные в таблицах 3 и 4 свидетельствуют о том, что при проведении трех обменов с двумя промежуточными термообработками возможно получить H^+ -форму порошкообразных цеолитов типа Y со степенью обмена 98 % (остаточное содержание Na_2O 0,4% масс.).

Изучение фазового состава цеолитов с различным модулем и степенью обмена показывает, что в процессе обмена происходит частичная аморфизация кристаллической структуры цеолитов (таблицы 3, 4). Степень кристалличности цеолитов с модулем 5,3 и 5,6 и степенью обмена 98 %, по отношению к исходной, снижается до 58 и 95 %, соответственно. Результаты адсорбционных измерений подтверждают данные, полученные методом РФА.

Известно, что чем выше модуль цеолита типа Y тем он более термо- и термостабилен [18]. Поэтому для приготовления катализатора был выбран цеолит типа Y с модулем 5,6, снижение степени кристалличности которого после обмена составляет 5

Таблица 3. Зависимость свойств цеолита Y с модулем 5,3 от количества проведенных ионообменных обработок с промежуточными прокалками

Наименование показателей	Значение			
	0	1	2	3
Количество обработок	0	1	2	3
Степень обмена катионов Na^+ на H^+ , %	0	60	85	98
Степень кристалличности, по данным РФА, %	100	94	88	58
Адсорбционная емкость по парам воды, $\text{см}^3/\text{г}$	0,31	0,29	0,26	0,14

Таблица 4. Зависимость свойств цеолита Y с модулем 5,6 от количества проведенных ионообменных обработок с промежуточными прокалками

Наименование показателей	Значение			
	0	1	2	3
Количество обработок	0	1	2	3
Степень обмена катионов Na^+ на H^+ , %	0	59	83	98
Степень кристалличности, по данным РФА, %	100	100	98	95
Адсорбционная емкость по парам воды, $\text{см}^3/\text{г}$	0,31	0,31	0,31	0,30

% от исходной величины. Синтез катализатора НУ-С на основе порошкообразного цеолита типа Y с модулем 5,6 включал следующие стадии: смешение 70 % масс. цеолита с 30 % масс. гидроксида алюминия со структурой псевдобемита, формовку гранул, сушку при 140 °С и термообработку гранул при 600 °С в атмосфере воздуха.

На рисунке 2 (а-в), приведены дифрактограммы порошкообразного цеолита НУ, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также катализатора НУ-С.

Из сопоставления дифрактограмм следует, что катализатор – это механическая смесь цеолита типа Y и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при содержании фазы цеолита около 70 % масс.

Пористая структура гранул катализатора, состоящая из механической смеси кристаллов цеолита типа Y и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представляет собой сложную систему. Для цеолитов характерна микропористая структура, а для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в основном, мезопористая. Кроме того, между кристаллами цеолита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется вторичная пористая структура. Следовательно, общий объем пор гранул катализатора состоит из трех перечисленных составляющих.

Высокая адсорбционная емкость по парам воды (0,23 см³/г) свидетельствует о наличии развитой системы микропор (цеолитных пор) в катализаторе. Определенный с помощью метода ртутной порометрии объем пор катализатора составляет 0,63 см³/г. Эта величина характеризует объем мезо- и макропор радиусом от 40 до 10000 Å, при этом средний радиус пор ртути составляет 1120 Å, а удельная поверхность 50 м²/г.

В таблице 5 приведены данные МРП о распределении объема пор по радиусу. Из этих данных следует, что основная часть объема пор вторичной пористой структуры катализатора приходится на мезо- и макропоры поры радиусом от 100 до 10000 Å. Такое распределение размера пор обусловлено тем, что механические усилия при формовке на лабораторном экструдере недостаточны для получения катализатора с более узким распределением пор.

Таблица 5. Распределение объема пор по радиусу в катализаторе НУ-С

Интервал радиусов пор, Å	Объем пор, см ³ /г
40-100	0,02
100-500	0,13
500-1000	0,09
1000-10000	0,39

В таблице 6 приведены результаты изучения кислотных свойств цеолита НУ и катализатора НУ-С методом ТПД аммиака.

На поверхности декатионированного цеолита НУ (степень обмена 98 %) формируются «сильные» кислотные центры, с которых аммиак десорбируется в интервале температур 350-550 °С (табл. 6). Общая

Таблица 6. Кислотные свойства цеолита НУ и катализатора НУ-С

Наименование показателей	Цеолит НУ (порошок)	Катализатор НУ-С
«Слабые» кислотные центры (количество десорбированного NH ₃ в интервале температур 100 – 350 °С), мкмоль NH ₃ /г катализатора	769	675
«Сильные» кислотные центры (количество десорбированного NH ₃ в интервале температур 350 – 550 °С), мкмоль NH ₃ /г катализатора	467	335
Общая кислотность, мкмоль NH ₃ /г катализатора	1236	1010

кислотность катализатора ниже, чем кислотность цеолита, т.к. в его составе содержится 30 % масс. каталитически неактивного связующего материала.

При содержании цеолита в катализаторе 70 % масс. концентрация «сильных» кислотных центров составляет 335 мкмоль NH₃/г катализатора, а общая кислотность 1010 мкмоль NH₃/г катализатора, что свидетельствует о его высокой каталитической активности.

Заключение

Таким образом, в ходе работы изучено влияние температуры ионного обмена в интервале от 20 до 70 °С, отношения концентраций NH₄⁺ в растворе и Na⁺ в цеолите от 0,25 до 1,5 г-экв/г-экв, продолжительности обработки от 0,4 до

6 ч, количество ионообменных обработок с промежуточными прокалками и без них на степень обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺ в порошкообразных цеолитах типа Y. Установлено, что для получения глубокодекатионированных форм (степень обмена 98 %) цеолитов типа Y с модулем 5,3 и 5,6 необходимы три стадии ионного обмена с двумя промежуточными термообработками при 580–600 °С в течение 3 ч. Обнаружено, что при этом степень кристалличности цеолитов с модулем 5,3 и 5,6, по отношению к исходной, снижается до 58 и 95 %, соответственно за счет аморфизации их кристаллической структуры. Синтезирован катализатор, содержащий 70 % масс. глубокодекатионированного цеолита типа Y (степень обмена 98 %) и 30 % масс. связующего материала – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Общая кислотность катализатора составляет 1010 мкмоль NH₃/г катализатора, а концентрация сильных кислотных центров – 335 мкмоль NH₃/г. Такая высокая кислотность позволяет предположить, что катализатор обладает высокой каталитической активностью в реакции алкилирования изобутана олефинами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф. Совместное применение технологии межступенчатой ректификации риформата и процесса РЕГИЗ для получения компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Нефтегазовое дело. 2006. № 10. С. 62 - 66.
2. Емельянов В. Е. Производство автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами //Топливно-энергетический комплекс России: тез. докл. сб. материалов VI международ. форума. СПб., 2006. С.71-72.
3. Школьников В.М., Бонаков Б.М. О выработке согласованной позиции по проекту технического регламента. О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №1. С. 51-53.
4. Ткачев С.М. Лекции по дисциплине «Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций»: учеб. пособие для вузов. Новополюск: ПГУ, 2006. 345 с.
5. Pat. US 3,549,557 United States, Int. B01J 29/00; B01J 29/08; B01J 29/14. Isoparaffin alkylation process and catalyst for use therein / A.P. Bolton, P.E. Pickert; Union Carbide Corp. - № 570,360; filed 26. 06.68; published 22.12.70, 8 p.
6. Pat. US 3,624,173 United States, Int. B01J 29/00; B01J 29/08; B01J 29/12. Gd zeolite and hydrocarbon conversion process with gd zeolite catalyst. / F.K. Wayne, K.B. Barmby, D.S. Potts; Sun Oil CO. - № 417,655; filed 26.05.68; published 30.11.71, 10 p.
7. Pat. US 3,647,916 United States, Int. B01J 29/00; B01J 29/90; C07C 2/00; C07C 2/58 Isoparaffin-olefin alkylation with crystalline zeolite catalysts at low isoparaffin. / P.D. Caesar, W.O. Haag; Mobil Oil. - № 426,899; filed 08.06.1969; published 07.05.1972, 7 p.
8. Pat. US 3,655,813 United States Int. B01J 29/00; B01J 29/08; C07C 2/00; C07C 2/58; C07C 2/66. Paraffin alkylation with olefin using highly active crystalline zeolite catalyst / F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby; Exxon Research Engineering CO. - № 488,365; filed 29.12.71; published 08.06.72, 5 p.
9. Pat. US 3,795,714 United States Int. B01J 29/00; B01J 29/06; B01J 29/08; B01J 29/14; B01J 29/16; C07C 2/00; C07C 2/5. Isoparaffin alkylation process and catalyst for use therein / P.E. Pickert, A.P. Bolton; Union Carbide Corp. - № 566,344; filed 26.05.70; published 05.05.74, 7 p.
10. Pat. US 3,840,613 United States Int. B01J 29/00; B01J 29/08; C07C 2/00; C07C 2/58; C07C 2/66. Paraffin alkylation with olefin using highly active crystalline zeolite catalyst / P.E. Eberly, C.N. Kimberlin; Exxon Research Engineering CO. - № 596,146; filed 29.12.71; published 08.06.74, 8
11. Pat. US 3,450,645 United States Int. B01J 29/00; B01J 29/08. Contact masses containing zeolite / O.J. Whittemore; Air Prod&Chem. - № 634,289 filed 17. 06.69; published 2.06.69, 10 p.
12. Состояние и перспективы алкилирования ароматических и изопарафиновых углеводородов олефинами на цеолитных катализаторах / Хаджиев С.Н. и др. // Алкилирование изопарафиновых и ароматических углеводородов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. С. 86 - 102.
13. Шириянданов Р.Р. Суперкислотные цеолитные каталитические системы для алкилирования изобутана олефинами // Ползуновский вестник. 2010. №3. С. 39 - 45.
14. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1959.- 231 с.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
16. Дубинин М.М. Физико- химические основы сорбционной техники. М.: Госхимиздат, 1935. 381 с.
17. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. М.: Химия, 1984. 592 с.
18. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ. А.Л. Клячко. - М.:«Мир»,1976. 781 с.

*Павлов М.Л., д-р.хим.наук, профессор, руководитель научной части, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»
Pavlov M.L., dr.chem.sci., professor, scientific manager, LLC «R&D centre Salavatnefteorgsintez»*

*Басимова Р.А., канд.хим.наук, начальник лаборатории нефтехимических процессов, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»
Basimova R.A., cand.chem.sci., director of laboratories of petrochemical processes, LLC «R&D centre Salavatnefteorgsintez»
Алябьев А.С., канд.хим.наук, директор, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»
Alyabev A.S., cand.chem.sci., director, LLC «R&D centre Salavatnefteorgsintez»
e-mail: 28pml@snos.ru*

*Макеева Е.А., магистрант кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Makeeva E.A., undergraduate student of chair «Technology of oil and gas», FSBFI USPTU
e-mail: Goldmine87@yandex.ru*