

**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ. НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, МЕХАНИЗМЫ И УСТРОЙСТВА**

УДК 665.6-403.3,544.478-03

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5 ЩЕЛОЧАМИ И СОЕДИНЕНИЯМИ ФОСФОРА
ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА
ПРИ КРЕКИНГЕ СПИРТОВ**

Е. О. Алтынкович¹, К. С. Плехова², О. В. Потапенко², Т. П. Сорокина², В. П. Доронин²

¹Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Россия

Аннотация. В работе исследованы способы изменения активности цеолита типа ZSM-5 в реакциях переноса водорода при крекинге низших алифатических спиртов: щелочная обработка цеолита; модифицирование цеолита фосфором. Влияние щелочной обработки и модифицирования фосфором изучалось на цеолите ZSM-5 с модулем 30 с мольным отношением $\text{NaOH}:\text{SiO}_2 = 230$ и содержанием фосфора 8 % масс. 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: 10.25206/2310-4597-2019-1-161-164

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все чаще появляются сообщения об истощении запасов нефти. В качестве альтернативного источника сырья для удовлетворения нужд нефтехимической промышленности могут выступать алифатические спирты. Они могут быть получены при переработке растительного сырья или, в частности метанол, получены из синтез-газа [1].

По видам направлений переработки можно говорить об универсальности спиртов как сырья. В зависимости от параметров процесса используемых катализаторов из спиртов можно получать легкие олефины, углеводороды бензинового ряда, а также ароматические углеводороды [2, 3, 4].

Основным активным компонентом катализатора для процессов переработки спиртов служит цеолит типа ZSM-5. Значительное влияние на состав и распределение получаемых продуктов оказывает модуль цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). При росте модуля снижается количество кислотных центров, что положительно сказывается на селективности катализатора к легким олефинам. В то же время, при уменьшении модуля цеолита, растет его кислотность, что позволяет получать высокий выход ароматических углеводородов, когда это необходимо. [5].

Многие исследователи неоднократно отмечали, что модифицирование цеолита ZSM-5 фосфором существенно увеличивает выходы алкенов $\text{C}_2\text{-C}_4$ за счет частичной нейтрализации фосфором кислотных центров [6]. Для увеличения выхода парафиновых и ароматических углеводородов применяют щелочную обработку цеолита, которая приводит к росту концентрации кислотных центров и, следовательно, к увеличению вклада реакций переноса водорода [7].

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель работы: исследовать изменение физико-химических свойств цеолита ZSM-5, эквивалентные изменению модуля, при обработке щелочью и модифицировании фосфором, а также выявить закономерности изменения активности полученных катализаторов в реакциях крекинга и переноса водорода при превращении 3-метилбутанола-1.

III. ТЕОРИЯ

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

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 °С. Был получен образец с мольным отношением NaOH:SiO₂ равным 230. После обработки цеолит промывали дистиллированной водой, проводили серию ионных обменов нитратом аммония с целью снижения содержания натрия в готовом цеолите. Далее цеолит сушили при комнатной температуре на воздухе, при 100 °С в течение 10 ч и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 5 ч.

Нанесение фосфора

Получение цеолита, модифицированного фосфором, осуществляли путем пропитки цеолита HZSM-5 (с модулем 30) раствором дигидрофосфата аммония. Затем пропитанный цеолит отделяли от маточного раствора, сушили сутки на воздухе при комнатной температуре, затем при 100 °С в течение 10 ч, прокаливали при 600 °С в течение 5 ч. В результате был получен образец с содержанием фосфора в цеолите 8.0 % масс.

Приготовление катализатора

Полученный цеолит смешивался 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 °С и прокаливали в муфельной печи при 600 °С.

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 °С и WHSV – 2.5 ч⁻¹. В качестве характеристики переноса водорода использован коэффициент переноса водорода (hydrogen transfer coefficient, НТС), рассчитываемый как отношение выходов насыщенных и ненасыщенных C₄-углеводородов.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ТАБЛИЦА 1
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Параметр	ZSM-5	ZSM-5(NaOH)	P-ZSM-5
Количество десорб. аммиака, мкмоль/г.	1188	1948	347
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	416	596	112
Площадь микропор t-Plot, м ² /г	365	550	102
Объем микропор, см ³ /г	0.154	0.211	0.040
Общий объем пор, см ³ /г	0.217	0.307	0.087
Средний диаметр пор, нм	2.15	2.06	3.1

После щелочной обработки наблюдается увеличение площади поверхности цеолита с 416 до 596 м²/г (табл. 1). Также происходит повышение общего объема пор и микропор. Это связано с частичным разрушением структуры цеолита и образованием новых микропор и мезопористой структуры. Модифицирование цеолита фосфором наоборот приводит к снижению площади поверхности до 112 м²/г, а также к уменьшению общего объема пор цеолита и микропор до 0.087 и 0.040 см³/г соответственно. Данные явления вызваны образованием полифосфатов, которые приводят к частичной блокировке пор цеолита [8]. Данные анализа ТПД-NH₃ образцов показали, что обработка щелочью приводит к росту кислотности цеолита до 1948 мкмоль/г. В то же время кислотность цеолита P-ZSM-5 уменьшилась до 347 мкмоль/г. Фосфор встраивается в структуру цеолита с образованием иона P(OH)⁴⁺. После прокалки фосфор образует поли- и пирофосфаты, тем самым нейтрализуя кислотные центры [9].

Влияние щелочной обработки цеолитов в превращении 3-метилбутанола-1 изучалось при температуре 450 °С и $WHSV = 2.5 \text{ ч}^{-1}$. Распределение и выходы продуктов представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 2
СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-МЕТИЛБУТАНОЛА-1
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Выход, % на углеводородную часть	ZSM-5	ZSM-5(NaOH)	P-ZSM-5
Алканы C ₁ -C ₄	61.4	58.3	31.8
Олефины C ₂ -C ₄	4.7	1.5	32.2
Жидкие у/в (в том числе C ₅)	30.9	29.8	33.0
Кокс	3.0	10.4	3.0
НТС ₄	15.7	60.8	1.4
Арены	23.2	22.5	11.1
Состав жидких продуктов, %			
н-парафины	0.2	0.6	2.1
и-парафины	0.9	3.2	4.0
олефины	0.7	0.2	16.0
нафтены	1.0	0.5	13.6
арены	96.9	95.5	64.3

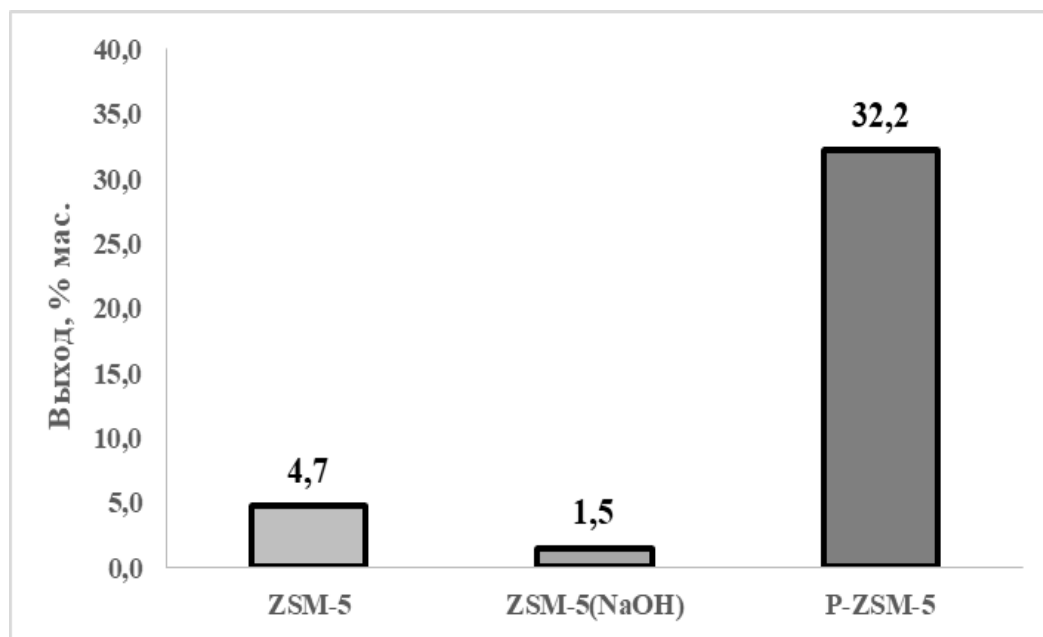


Рис. 1. Выход олефинов C₂-C₄ на модифицированных цеолитах

Наибольший выход олефинов C₂-C₄ – при крекинге 3-метилбутанола-1 был получен на образце, содержащем фосфор – 32.2 % (рис. 1). В то же время на этом образце коэффициент переноса водорода значительно ниже, чем на других образцах 1, 4 (рис. 2). Низкая кислотность цеолита препятствует насыщению олефинов в реакциях переноса водорода, на что также указывает низкий выход алканов 31.8 %. Образец, прошедший щелочную обработку имеет самый высокий коэффициент переноса водорода 60,8 и самый низкий выход легких олефинов 1,5 %. Жидкий продукт немодифицированного и обработанного щелочью цеолита представлен в основном ароматическими углеводородами. Однако, абсолютный выход ароматических углеводородов и их относительно содержание в жидком продукте образца ZSM-5 (NaOH) меньше по сравнению с немодифицированным образцом. Причина данного явления – частичная конденсация ароматических углеводородов в коксовые отложения, выход которых составил 10,4 %. Жидкий продукт, полученный на цеолите P-ZSM-5, кроме ароматических углеводородов, содержит в значительной степени нафтены и олефины, что указывает на снижение реакций переноса водорода.

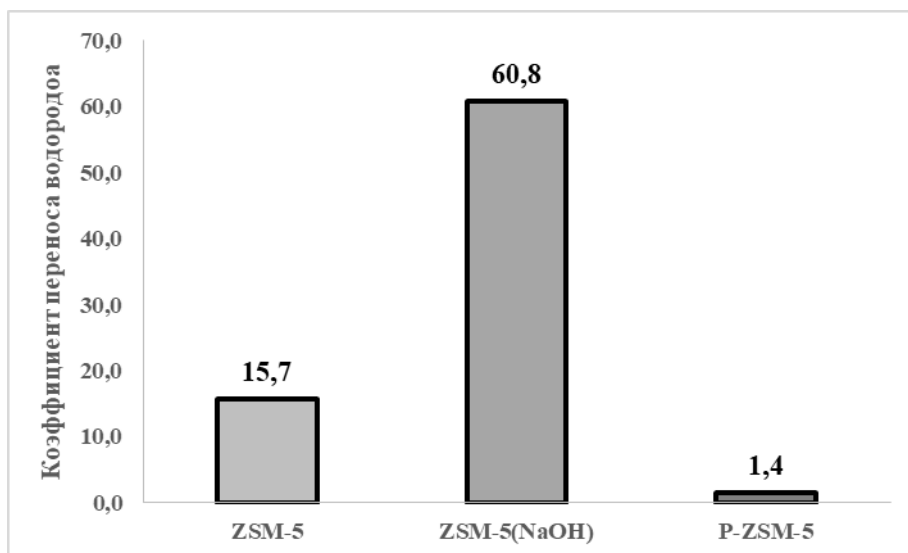


Рис. 2. Коэффициент переноса водорода на катализаторах на основе цеолита ZSM-5

V. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были изучены физико-химические и каталитические свойства цеолитов, прошедших щелочную обработку и модифицирование фосфором, и катализаторов на их основе.

Обработка щелочью приводит к образованию дополнительного объема микро- и мезопор. Рост кислотности обработанных NaOH цеолитов приводит к увеличению коэффициента переноса водорода, что эквивалентно снижению модуля цеолита.

При модифицировании цеолита фосфором происходит снижение общего объема пор, объема микропор и площади поверхности. Уменьшение кислотности цеолита приводит к низкому значению коэффициенту переноса водорода. Таким образом, модифицирование фосфором сравнимо с ростом модуля цеолита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Гуляевой Т.И., Талзи В.П., Евдокимову С.Н., Измайлову Р.Р. и Бабенко А.В. за помощь при подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Björge M., Joensen F, Holm M.S., Olsbye U., Lillerud K-P., Svelle S. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: improved catalyst performance by treatment with naoh // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Т. 345, no. 1. P. 43–50.
2. Mores D., Stavitski E., Kox M., Kornatowski J., Olsbye U., Weckhuysen B. M. // *Chem. Eur. J.* 2008. No. 14. P. 11320.
3. Ilias S., Bhan A. // *Journal of Catalysis* 2012. No. 290. P. 186.
4. Ji H., Zhang Q., Wang B., Li C., Shan H. // *Catal. Lett.* 2014. No. 144. P. 1860.
5. Liu J., Zhang C., Shen Z., Hua W., Tang Y., Shen W., Yue Y., Xu H. // *Catalysis Communications* . 2009. No.10. P. 1506.
6. Yaripour F., Shariatnia Z., Sahebdehfar S., Irandoukht A. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. No. 203. P. 41.
7. Yingping H., Min L., Chengyi D., Shutao X., Yingxu W., Zhongmin L., Xinwen G. // *Chinese Journal of Catalysis*. 2013. No. 34. P. 1148.
8. Liua D., Choi W.C., Leea C.W., Kanga N.Y., Leea Y.J., Shinc C-H., Park Y.K. // *Catalysis Today*. 2011. No. 164. P. 154.
9. Takahashi A., Xia W., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T. // *Applied Catalysis A: General*. 2012. No. 423–424. P. 162.