

С.Э. Мамедов, Э.И. Ахмедов, Р.М. Мустафаева, Н.Ф. Ахмедова, Т.А. Масмалиева,
С.С. Дадашева

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ ПЕНТАСИЛОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ C_2-C_4 ИЗ Н-ГЕПТАНА

Бакинский государственный университет
Азербайджанский медицинский университет, г. Баку

Установлено, что под действием высокотемпературной обработки La-, Mg- и Ba-содержащих пентасилов при 650°C происходит перераспределение кислотных центров в цеолите. В результате в катализаторе преобладают льюисовские слабокислотные центры, что приводит к повышению выхода низших олефинов C_2-C_4 и снижению выхода ароматических углеводородов.

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила проявляют высокую активность во многих превращениях углеводородов [1,2]. Активность и селективность этих цеолитов обусловлена кислотными и молекулярно-ситовыми свойствами [3].

Одним из возможных способов регулирования кислотных и молекулярно-ситовых свойств цеолитов является введение в их состав различных элементов модификаторов и условия предварительной термической обработки цеолитов [1,4]. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние природы модификаторов и температуры термической обработки пентасилов на селективность образования низших олефинов C_2-C_4 из н-гептана.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили из пентасила с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3=61$, сформованного с 25 мас.% Al_2O_3 . Введение лантана, магния и бария осуществляли методом пропитки с использованием нитратов соответствующих металлов. Содержание модификаторов в катализаторе в расчёте на La_2O_3 , BaO и MgO составляло 5,0 мас.%. После сушки катализаторы прокаливали при 650°C в течение 4 ч.

Термокаталитическое превращение н-гептана исследовали на установке проточного типа с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора. Каталитические опыты проводили при температуре 550–650°C с 5 мл катализатора с объемной скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹. В качестве исходного сырья использовали н-гептан марки «х.ч.». Продукты реакции анализировали хроматографическим методом. Условия анализа описаны в работе [2].

Кислотные свойства пентасилов изучали методом термодесорбции аммиака [5].

Результаты исследования влияния природы модификатора и температуры обработки на ак-

тивность и селективность пентасила в превращении н-гептана приведены в табл. 1.

Исходный образец Na-пентасил (0,6 мас.% Na) в интервале температур 550–650°C обладает низкой активностью. Выход газообразных продуктов с ростом температуры увеличивается с 50,3 до 55,6 мас.%, а максимальный выход низших олефинов C_2-C_4 составляет всего 27,6 мас.%. В расщеплении н-гептана наиболее активен H-ультрасил. В интервале температур 600–650°C выход низших олефинов C_2-C_4 составляет 39,5–41,8 мас.%. Однако, на этом образце наблюдается высокий выход кокса (3,0 мас.%) и ароматических углеводородов (14,1 мас.%). Повышение температуры обработки H-пентасила с 550°C до 650°C заметно снижает выход кокса (с 3,9 до 2,6 мас.%) и ароматических углеводородов (с 14,1 до 10,2 мас.%). Выход низших алкенов увеличивается незначительно. В результате модифицирования H-пентасила лантаном наблюдается увеличение выхода ароматических углеводородов до 9,6 мас.%. На Mg-образце выход низших олефинов C_2-C_4 мало отличается от H-формы пентасила, однако в результате модифицирования выход ароматических углеводородов снижается почти в 2 раза. Ba-H-пентасил обладает низкой расщепляющей способностью (выход олефинов C_2-C_4 составляет всего 32,9 мас.%). Поэтому на этом образце выход ароматических углеводородов составляет всего 2,8 мас.%.

Исследование влияния температуры термической обработки на каталитические свойства модифицированных пентасилов показало, что повышение температуры обработки с 550°C до 650°C способствует дальнейшему увеличению выхода низших олефинов C_2-C_4 и снижению выхода ароматических углеводородов.

Mg- и La-содержащие образцы, прошедшие

Таблица 1

Влияние модифицирования и температуры обработки пентасилов на выход продуктов превращения *n*-гептана. Продолжительность обработки 4 ч

Катализатор	Температура обработки, °С	Температура реакции	Выход продуктов на пропущенное сырьё, мас.%						Содержание алкенов C ₂ -C ₄ в газе	Содержание АРУ C ₆ и выше в катализате
			газа	жидких продуктов	кокс	алканов C ₂ -C ₄	алкенов C ₂ -C ₄	АРУ C ₆ и выше		
Na-пентасил	550	550	50,3	49,7	0,2	27,5	22,8	1,2	21,5	2,4
		650	55,5	41,1	0,4	27,9	27,6	2,5	40,2	6,1
	650	650	52,7	–	0,1	22,9	27,6	2,2	20,1	–
H-пентасил	550	600	81,1	18,9	3,2	38,4	39,5	12,8	48,7	67,5
		650	82,1	17,9	3,9	36,4	41,8	14,1	50,9	78,7
	650	600	76,8	23,2	2,3	33,4	41,1	8,7	53,5	34,3
		650	75,9	20,9	2,6	34,8	42,5	10,2	53,2	42,4
La-пентасил	550	600	79,6	20,4	1,8	35,7	42,1	7,4	57,1	25,5
		650	80,8	19,2	2,4	35,1	43,3	9,6	58,5	33,2
	650	600	77,4	22,6	1,1	32,1	44,2	5,8	50,9	35,4
		650	79,1	20,9	1,8	31,0	46,3	6,9	56,5	22,1
Mg-пентасил	550	650	80,1	19,9	2,1	37,2	40,8	7,1	50,9	35,4
	650	650	78,2	21,8	1,6	32,4	44,2	6,2	56,5	22,1
Ba-пентасил	550	650	60,9	39,1	0,8	27,2	32,9	3,6	54,1	9,2
	650	650	58,7	47,2	0,5	22,4	35,8	2,1	61,3	4,4

Таблица 2

Кислотные свойства модифицированных цеолитов, подвергнутых высокотемпературной обработке при различных температурах. Продолжительность обработки 4 ч

Катализатор	Температура прокаливания, °С	T _{макс.} , °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹	
		Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
Na-пентасил	500	197	плечо	921	0
H-пентасил	550	198	415	620	542
	650	194	360	374	298
Ba-H-пентасил	550	193	250	528	31
	650	195	237	472	31
Mg-H-пентасил	550	190	306	312	147
	650	193	278	298	104
La-H-пентасил	550	186	315	286	123
	650	191	292	272	–

термическую обработку при 650°С, проявляют высокую селективность в образовании низших алкенов C₂-C₄. На этих образцах выход низших алкенов составляет 44,2–46,3 мас. %.

Из данных табл. 2 видно, что Na-форме пентасила отсутствуют сильные кислотные центры, для него наблюдается один низкотемпературный пик с температурой максимума T_{макс. пика} 197°С, что свидетельствует о наличии слабых кислотных центров. H-пентасил имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика T_{макс.} 198°С (форма I) и сильнокислотные с T_{макс. пика} 415°С (форма II). Модифицирование H-пентасила лантаном, магнием и барием приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации обеих форм десорбции аммиака. При модифицировании H-пентасила лантаном и магнием концентрация сильнокислотных центров

снижается от 542 мкмоль·г⁻¹ до 160 и 147 мкмоль·г⁻¹ соответственно. Наибольшее снижение концентрации сильнокислотных центров наблюдается на образце, модифицированном барием (62 мкмоль·г⁻¹).

Увеличение температуры термической обработки с 550°С до 650°С приводит к дальнейшему снижению концентрации сильных кислотных центров, соответствующих брэнстедовским кислотным центрам. Концентрация сильных кислотных центров на La- и Mg-образцах снижается до 123 и 164 мкмоль·г⁻¹ соответственно. На Ba-образце концентрация сильнокислотных центров незначительна и составляет всего 31 мкмоль·г⁻¹.

Таким образом, природа модификатора и температура прокаливания пентасила существенно влияет на распределение кислотных центров, в результате чего происходит уменьшение силы и концентрации сильных кислотных центров.

Результаты проведенных исследований кис-

лотных и каталитических свойств пентасилов позволили установить роль слабых и сильных кислотных центров в образовании низших алкенов C_2-C_4 и ароматических углеводородов из н-гептана. Активность цеолитных катализаторов определяется наличием как сильных, так и слабых кислотных центров. Для повышения селективности по низшим алкенам C_2-C_4 необходимо определённое соотношение L/V центров с преобладанием слабых льюисовских кислотных центров. Это достигается при термообработке образцов модифицированных магнием и лантаном. На Ва-пентасиле прошедшем термообработку при $650^\circ C$, содержание алкенов C_2-C_4 достигает 61,5%. Однако их выход на пропущенное сырьё составляет всего 35,8%, что обусловлено низкой расщепляющей способностью этого образца. Низкая активность Ва-содержащего образца связано с наличием незначительного количества сильных кислотных центров, что ещё раз подтверждает необходимость определённого сочетания L и V-центров для селективного получения низших алкенов C_2-C_4 из н-гептана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерофеев В.И., Адяева А.В., Кухаренко О.А. Влияние высокотемпературной обработки пентасилов на их кислотные и каталитические свойства в процессе превращения прямогонных бензинов // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т.74. – № 11. – С.1791-1793.
2. Термокаталитическое превращение углеводородного сырья на модифицированных пентасилах / С.Э. Мамедов, М.Р. Байрамов, А.Ф. Аминбеков, Э.И. Ахмедов // Нефтехимия. – 2004. – Т.44. – № 5. – С.373-375.
3. Сафонова С.С., Коваль Л.М., Чернов Е.Б. Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов C_1-C_4 // Журн. физ. химии. – 2005. – Т.79. – № 1. – С.55-60.
4. Бондаренко Т.Н., Кустов Я.М., Дергачев А.Л. Каталитическая активность Zn- и Ga-содержащих пентасилов в ароматизации низших парафинов и свойства кислотных центров // Кинетика и катализ. – 1990. – Т.31. – № 4. – С.824-828.
5. Ющенко В.В. Расчёт спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака // Журн. физ. химии. – 1997. – Т.71. – № 4. – С.628-632.

Поступила в редакцию 10.12.2012