

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ОБРАБОТКИ ПЕНТАСИЛОВ НА ИХ КИСЛОТНОСТЬ
И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ
ИЗ Н-ГЕКСАНА**

А.Ф.АМИНБЕКОВ

Бакинский Государственный Университет
aminbekov_a@mail.ru

Установлено, что под действием высокотемпературной обработки Mg- и Ba-, содержащих пентасилов при 650⁰С происходит перераспределение кислотных центров в цеолите. В результате в катализаторе преобладают льюисовские слабокислотные центры, что приводит к повышению выхода низших олефинов C₂-C₄ и снижению выхода ароматических углеводородов.

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила проявляют высокую активность во многих превращениях углеводородов. Активность и селективность этих цеолитов обусловлены кислотными и молекулярно ситовыми свойствами. 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. [1,2] В связи с этим, в настоящей работе исследовано влияние природы модификаторов и температуры термической обработки пентасилов на селективность образования низших олефинов C₂-C₄ из н-гексана.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили из пентасила с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃=48, сформованного с 25 мас.% Al₂O₃. Введение магния и бария осуществляли методом пропитки. Содержание модификаторов в катализаторе в расчете на BaO и MgO составляло 5,0 мас.%. После сушки катализаторы прокачивали при 650⁰С в течение 4 ч.

Термокаталитическое превращение н-гексана исследовали на установке проточного типа с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора. Каталитические опыты проводили при температуре 550-650⁰С с 5 мл катализатора с объемной скорости подачи сырья 2ч⁻¹. В качестве исходного сырья использовали н-гексан марки «ХЧ». Продукты реакции анализировали хроматографическим методом. Условия анализа описаны в работе [3].

Кислотные свойства пентасилов изучали методом термодесорбции аммиака [4].

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния природы модификатора на активность и селективность пентасила на выход продукта превращении н-гексана приведены в таблице 1. Исходный образец Na-пентасил (0,6 мас.% Na⁺) в интервале температур 550-650⁰ С при объемной скорости подачи н-гексана 2ч⁻¹ обладает низкой расщепляющей способностью. Выход газообразных углеводородов с ростом температуры увеличивается с 41,5 до 55,5мас.%, максимальный выход низших олефинов C₂-C₄ достигается при 650⁰С и составляет всего 27,6мас.% В результате модифицирования образца Na-пентасил барием и магнием наблюдается увеличение выхода газообразных углеводородов и рост низших олефинов во всем исследуемом интервале температур. Наиболее высокое промотирующее действие оказывает магний. Так, например, если при 650⁰С на Ba-содержащем образце выход газообразных углеводородов и низших олефинов C₂-C₄ составляют 60,1% и 32,9 мас.%, соответственно, то на Mg-содержащем образце эти показатели составляют 64,3% и 38,5 мас.%, соответственно. Следует отметить, что в результате модифицирования Na-пентасила происходит также увеличение содержания ароматических углеводородов в катализате. Наибольшее содержание ароматических углеводородов в катализате наблюдается на образце модифицированном магнием.

Наблюдаемые закономерности в изменении конверсии, селективности образования низших олефинов C₂-C₄ и аренов, вероятно, обусловлены изменением кислотных свойств пентасила. Известно, что в цеолите мостиковые гидроксильные группы являются носителями брэнстедовской кислотности. При взаимодействии их с аммиаком происходит образование иона NH₄⁺ [4]. В случае цеолитов, имеющих остаточные катионы Na⁺ и обменные катионы (Mg²⁺, Ba²⁺) при адсорбции аммиака, происходит образование координационной связи между неподеленной парой атома азота в аммиаке и катионами металлов [5]. В таблице 2 представлены результаты определения кислотных характеристик модифицированных пентасилов. Для исходного образца Na-пентасила наблюдается два пика десорбции аммиака: низкотемпературный с температурой максимума T_{макс} пика 198⁰С и высокотемпературный пик с T_{макс} в виде плеча при 380⁰С, это свидетельствует о наличии двух типов кислотных центров. В результате модифицирования низкотемпературная форма I десорбции аммиака смещается в низкотемпературную область спектра, высокотемпературная форма II смещается в более высокотемпературную область, т.е. заметно увеличивается концентрация сильно кислотных центров. Как видно из табл.2, Na- форма пентасила не обладает сильными кислотными центрами. Модифицирование Na- пентасила Mg и Ba приводит к образованию более сильных кислотных центров. Концентрация сильнокислотных центров на Ba и Mg- содержащих образцах составляют 122 и 281 мкмоль·г⁻¹. По этой причине расщепление н-гексана, ароматизация промежуточных продуктов и коксообразование на модифицированных образцах протекает с высокой скоростью.

Исследование влияния термической обработки модифицированных образцов показало, что при повышении температуры обработки с 500⁰С до 650⁰С в течение 2ч происходит значительное снижение концентрации кислотных центров, особенно сильнокислотных, соответствующих брэнстедовским кислотным

центрам [6]. Напротив, слабокислотные центры, соответствующие льюисовским кислотным центром, являются более стабильными к воздействию термической обработки. При этом происходит увеличение выхода олефинов C_2-C_4 и снижение концентрации аренов в катализате. Так, например, при $650^{\circ}C$ на Mg-пентасиле, прокаленном при $650^{\circ}C$ в течение 2ч, выход олефинов возрастает с 38,5 до 42,0 мас.%, а концентрация аренов в катализате снижается с 88,8% до 69,5 мас.%.

Таблица 1

Влияние модифицирования и температуры обработки пентасилов на выход продуктов превращения н-гексана

Катализатор	Т-ра обработки $^{\circ}C$	Т-ра реакции $^{\circ}C$	Выход на пропущенное сырье, %						Алкены C_2-C_4 в газе, %	Арены в катализате, %
			Газ	Алканы C_2-C_4	Алкены C_2-C_4	C_2H_4	C_3H_6	Арены		
Исходный Na-пентасил	500 $^{\circ}C$ 2ч	550	41,5	25,4	16,1	6,1	5,4	17,6	38,8	30,2
		500	50,3	27,5	22,8	10,1	9,0	19,1	45,4	38,5
		650	55,5	27,9	27,6	13,9	10,2	20,9	49,8	45,5
	650 $^{\circ}C$ 2ч	550	35,7	18,0	17,7	6,5	7,6	14,4	49,7	22,5
600		44,2	20,2	24,0	9,8	10,5	17,4	54,5	31,5	
Mg-пентасил	500 $^{\circ}C$ 2ч	550	53,1	25,4	27,7	12,1	10,4	26,0	52,2	55,4
		600	60,7	26,6	34,1	15,4	14,2	28,7	56,2	72,2
		650	64,3	25,8	28,5	17,8	16,2	31,7	60,1	88,8
	650 $^{\circ}C$ 2ч	600	58,8	22,2	36,6	15,9	15,3	24,1	62,2	58,5
650		62,6	20,6	42,0	18,5	18,7	26,0	67,1	69,5	
Ba-пентасил	500 $^{\circ}C$ 2ч	550	44,7	25,6	19,1	7,2	6,8	23,8	42,7	43,1
		600	54,8	27,1	27,7	12,4	10,7	26,3	50,6	58,2
		650	60,1	27,2	32,9	15,8	13,8	28,0	54,8	70,3
	500 $^{\circ}C$ 2ч	600	51,1	19,0	32,1	12,9	13,7	22,6	63,1	46,3
650		57,3	18,7	38,6	16,0	16,3	23,6	67,5	55,4	

Таблица 2

Кислотные свойства модифицированных пентасилов подвергнутых высокотемпературной обработке при различной температуре

Образец катализатора	Т-ра прокаливания $^{\circ}C$	$T_{max}, ^{\circ}C$		Концентрация кислотных центров мкмоль $г^{-1}$	
		Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
Na-пентасил	500	197	плечо	921	0
Ba-пентасил	500	194	274	628	123
	650	179	250	437	41
Mg-пентасил	500	192	288	565	228
	650	167	265	382	92

Таким образом, увеличение температуры термической обработки до $650^{\circ}C$ приводит к разрушению сильнокислотных брэнстедовских центров, уменьшению силы и концентрации слабокислотных льюисовских центров, что и обуслав-

ливаает повышение селективности образования низших олефинов C₂-C₄ из н-гексана.

Высокотемпературная термическая обработка модифицированных пентасилов за счет дегидроксилирования приводит к гидролизу связей Si-O-Al и удалению алюминия из цеолитного каркаса (переводу его в Al₂O₃) [7]. Изменение селективности процесса конверсии н-гексан на модифицированных пентасилах под влиянием термической обработки связано в первую очередь с удалением алюминия из катионных позиций, из которых он выводится в ходе термической обработки. Это обуславливает рост селективности образования олефинов C₂ - C₄ из н-гексана и уменьшение скоростей ароматизации и коксообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов С.Э., Аминбеков А.Ф., Мамедов А.Б. // Нефтехимия. 1998. т. №2. с. 107-110
2. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Рябова Н. В. // Журнал прикладной химии, 2003 т. 76. вып. 1 с. 97-100
3. Мамедов С. Э., Байрамов М.Р., Аминбеков А. Ф., Ахмедов Э.И. Нефтехимия. 2004. т. №5 с. 373
4. Kamalakar G., Kulami S. J., Raghavan K. V. // J. Mol. Catal. A: Chemical 1999, v 149. p. 285
5. Уорд Дж. // Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980, т. 1 с. 147-346
6. Спиридонов С.Э., Хаджиев с.Н., Яралов Н. Г., Лимова Т.В. // Кинетика и катализ. 1986. т. 27. №1 с. 201-209.
7. Ечевский Г.В., Носырева Г.Н., Ионе К. Г. // Изв. АН СССР. Сер хим. 1986. №5 с. 996-1004.

PENTASİLLƏRİN MODİFİKASİYASININ VƏ YÜKSƏK TEMPERATURLU EMALIN ONUN TURŞ XASSƏLƏRİNƏ VƏ N-HEKSANDAN KİÇİK MOLEKULLU OLFENLƏRİN ALINMA SELEKTİVLİYİNƏ TƏSİRİ

Ə.F.ƏMİNBƏYOV

XÜLASƏ

Müəyyən olunmuşdur ki, Mg- və Ba- tərkibli pentasilləri yüksək temperaturlu (650°C) emalı təsirindən seolitlərdə turş mərkəzlərin paylanması baş verir və onun nəticəsindən katalizator da zəif lyuis turş mərkəzləri üstünlük təşkil etməsi kiçik molekullu olefinlərin çıxımının artmasına və aromatik karbohidrogenlərin çıxımının azalmasına səbəb olur.

THE INFLUENCE OF MODIFICATION AND HIGH TEMPERATURE TREATMENT OF PENTASYLS ON THEIR ACIDIC AND SELECTIVITY OF FORMATION LOW OLEFINS FROM N-HEXANE

A.F.AMINBEYOV

SUMMARY

It was established that under action of high temperature treatment of Mg- and Ba-containing pentasylys redistribution of acidic centres in zeolite took place. As a result the Lewis weak-acidic centres in catalyzer were predominated, that brought in increase the yield of low olefines C₂-C₄ and reduction yield of aromatic hydrocarbons.