

УДК 665.656.2;622.361.16

Л. Д. ВОЛКОВА, Н. А. ЗАКАРИНА, О. В. ЩУКИНА, Ш. Ж. АЙТУГАНОВА

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Al-Zr-СТОЛБЧАТЫЕ ГЛИНЫ В КРЕКИНГЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Проведен синтез биметаллических Al-Zr-столбчатых глин с различными соотношением Al:Zr. Определены текстурные и кислотные характеристики катализаторов и их активности в крекинге изопропилбензола.

Известно, что катализаторы с использованием природных алюмосиликатов, к числу которых относится и монтмориллонит (ММ), характеризуются недостаточно высокой (до 200 °C) термической стабильностью. Между тем в таких процессах нефтепереработки, как крекинг, изомеризация, требуются термические воздействия выше 500 °C. Фиксирование слоев глины кластерами оксидов металлов с получением столбчатых структур позволяет в значительной степени решить эту проблему. В процессе пилларирования металлоксидные кластеры встраиваются между слоями глины и образуют так называемые столбцы (опоры) [1, 2]. Пилларирование слоистых алюмосиликатов повышает верхнюю границу термостабильности до 550°C, иногда до 800 °C и позволяет получать алюмосиликаты регулярной структуры, размеры полостей которых существенно больше, чем в крупнопористых цеолитах, в том числе фожазитах (9 Å). При использовании такого катализитического материала открывается возможность приготовления катализаторов превращения крупных молекул, например, углеводородов нефти в крекинге.

Ранее нами [3, 4] были исследованы активности и определены физико-химические характеристики алюминиевого и циркониевого столбчатого таганского монтмориллонита в крекинге изопропилбензола (ИПБ) и фракций кумкольской нефти. Было показано, что пилларированные глины обладают кислотными центрами (КЦ) различной силы и природы, определяющими их каталитическую активность.

В данной работе рассмотрены условия приготовления столбчатого таганского монтмориллонита на основе биметаллических алюминий-циркониевых оксидов и активность катализаторов в крекинге изопропилбензола (ИПБ).

Экспериментальная часть

В качестве исходной использовали H⁺-форму таганского монтмориллонита (НММ). При приго-

товлении пилларирующего раствора варьировали концентрацию одного из вводимых металлов при постоянстве концентрации второго металла. Для определения текстурных и кислотных характеристик образцов использовали различные физико-химические анализы. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на приборе ДРОН-4x7 с C₀K_a-излучением. Удельную поверхность образца ($S_{уд}$), суммарный объем пор, распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Кислотные характеристики катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции амиака. Активности синтезированных образцов катализаторов исследовали в микроимпульсной установке.

Результаты и их обсуждение

В процессе пилларирования данными рентгенофазового анализа было зафиксировано образование различных модификаций Al₂O₃ (4,24; 4,75; 3,57); λ-Al₂O₃ (2,39; 1,37; 2,12), 0-Al₂O₃ (1,37; 2,45; 2,28). Интенсивность данных пиков растет по мере увеличения концентрации одного из вводимых металлов. Кроме того, обнаружено появление интерметаллида состава AlZr (2,56; 2,45; 1,67). Изменение величины первого базального рефлекса не регистрируется при всех соотношениях пилларирующих агентов.

Низкотемпературной адсорбцией азота определены значения удельных поверхностей ($S_{уд}$), рассчитан средний диаметр пор ($D_{ср}$) полученных образцов. На рисунке и в табл. 1 представлены данные об изменении текстурных характеристик пилларированного монтмориллонита по сравнению с исходными формами (НММ, Al - НММ, Zr - НММ).

Из табл. 1 следует, что процесс пилларирования монтмориллонита моногидроксокатионами алюминия и циркония способствует росту удельной поверхности. По сравнению с НММ $S_{уд}$ меняется с 179 до 200 м²/г – для Al - НММ и до 184 м²/г для Zr - НММ. Введение второго пилларирующего

Таблица 1. Текстурные характеристики моно- и биметаллического пилларированного Н-монтмориллонита

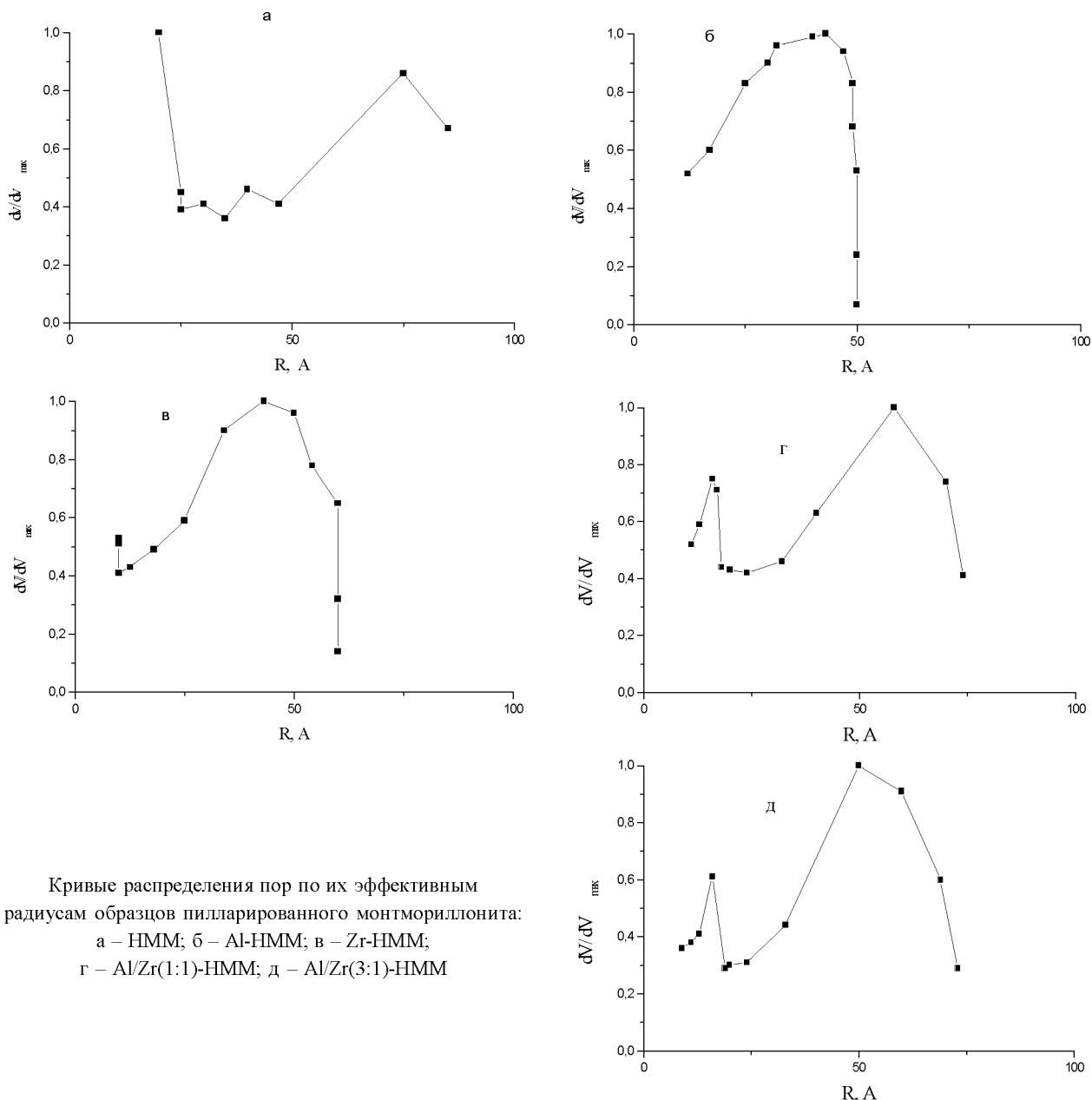
Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср.}$, Å	Суммарный истинный объем пор, см ³ /г
HMM	179	65	0,290
Al-HMM	200	56	0,280
Zr-HMM	184	57	0,264
Al/Zr(1:1)-HMM	165	73	0,302
Al/Zr(2:1)-HMM	156	75	0,292
Al/Zr(3:1)-HMM	154	74	0,287

компонента влечет за собой некоторое снижение величины удельной поверхности образцов в срав-

нении с монометаллическими кластерами и составляет 154–165 м²/г.

Суммарный истинный объем пор возрастает от 0,264 и 0,280 см³/г для Al- и Zr-образцов до 0,287–0,302 см³/г для биметаллического пилларированного Al/Zr-HMM с различными соотношениями Al:Zr. Значения величин среднего диаметра пор увеличиваются от 57–65 Å для монометаллических пилларированных образцов до 73–75 Å для биметаллических образцов MM.

Данные табл. 1 подтверждают кривые распределения пор по их эффективным радиусам (см. рисунок). Если пилларирование HMM монометалли-



Кривые распределения пор по их эффективным радиусам образцов пилларированного монтмориллонита:

а – HMM; б – Al-HMM; в – Zr-HMM;
г – Al/Zr(1:1)-HMM; д – Al/Zr(3:1)-HMM

Таблица 2. Кислотные характеристики моно- и биметаллического пилларированного Н-монтмориллонита

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые, до 200 °C	Средние, 200–300 °C	Сильные, > 300 °C	Общая кислотность
HMM	%	37,8	22,7	39,5	100,0
	мкмоль NH ₃ /г Кт	92,8	55,7	97,0	245,5
Al-HMM	%	55,1	24,1	20,7	100,0
	мкмоль NH ₃ /г Кт	153,0	67,2	57,3	277,5
Zr-HMM	%	39,7	45,0	15,3	100,0
	мкмоль NH ₃ /г Кт	78,3	88,7	30,2	197,2
Al/Zr(1:1)-HMM	%	44,2	34,1	21,7	100,0
	мкмоль NH ₃ /г Кт	40,2	31,1	19,8	91,1
Al Zr(2:1 /)-HMM	%	33,6	38,7	27,7	100,0
	мкмоль NH ₃ /г Кт	57,1	65,8	47,1	170,0
Al/Zr(3:1)-HMM	%	41,0	29,0	30,0	100,0
	мкмоль NH ₃ /г Кт	135,7	96,0	99,5	331,5

ческими кластерами приводит к исчезновению микропор (до 20 Å) и расширению области мезопор (кривые а,б,в), то введение биметаллических кластеров частично изменяет распределение частиц по размерам (кривые г, д). Область микропор (частицы с размерами до 25 Å) несколько сокращается, область мезопор расширяется по сравнению с исходным HMM. Превалируют поры размером 50–75 Å.

Данные об изменении кислотных характеристик катализаторов, пилларированных биметаллическими кластерами алюминия и циркония, приведены в табл. 2. Разделение КЦ на сильные, средние и слабые проведено в соответствии с [5]. Общее число КЦ у активированного HMM составляет 245,5 мкмоль NH₃/г. Было найдено, что при введении двухкомпонентных оксидных систем в HMM общее количество кислотных центров сначала снижается, а затем растет с увеличением соотношения Al/Zr от (1:1) до (3:1). Максимальное количество КЦ для Al/Zr(3:1)-HMM- 331,5 мкмоль NH₃/г в 1,4 раза больше, чем для исходного HMM. Анализ данных о распределении КЦ по силе показал, что пилларирование HMM Al-Zr-композицией приводит к росту относительного содержания слабых и средних КЦ, тогда как относительное содержание сильных КЦ снижается.

В крекинге модельного углеводорода изопропилбензола, в превращении которого присутствие сильных кислотных центров не играет решающей роли, начальные активности катализаторов довольно близки. Максимальная конверсия ИПБ при 500 °C

наблюдается на Al-HMM и Al/Zr(3:1)-HMM при T_{обр.} = 550 °C и составляет 81,0 и 78,8% соответственно (табл. 3). Для этих образцов катализаторов прослеживается корреляция каталитической активности с суммарной кислотностью (см. табл. 2). Интерес представляет изменение активности моно- и биметаллического столбчатого ММ при повышении температуры предобработки контактов.

Увеличение T_{обр.} до 750 °C приводит к снижению активности Al-HMM при 500°C на 1,0%, Zr - HMM на 6,5%, Al/Zr - HMM разных составов на 4,0–5,1 %, а HMM – на 15,2%. Таким образом, биметаллические Al/Zr столбчатые ММ- катализаторы отличаются достаточно высокой термостабильностью, что имеет принципиальное значение для катализаторов крекинга. Преимущества биметаллического

Таблица 3. Активность пилларированного таганского монтмориллонита в крекинге изопропилбензола

Образец	T обраб- ботки, °C	Активность, %, при температуре опыта, °C			
		350	400	450	500
HMM	550	16,5	33,4	49,3	65,2
	750	7,5	22,6	36,6	52,0
Al-HMM	550	39,1	52,4	66,0	81,0
	750	34,0	50,2	64,4	80,0
Zr-HMM	550	43,2	53,4	61,0	69,5
	750	38,4	46,2	55,0	63,0
Al/Zr(1:1)-HMM	550	26,4	39,5	51,3	64,0
	750	20,2	33,7	45,6	60,0
Al/Zr(2:1)-HMM	550	31,0	42,3	63,6	75,5
	750	27,3	37,6	59,0	70,4
Al/Zr(3:1)-HMM	550	38,1	50,6	64,1	78,8
	750	30,4	42,6	59,5	73,9

Al/Zr(3:1)-НММ, имеющего максимальную кислотность, крупные поры и достаточную удельную поверхность, должны проявляться в крекинге тяжелого углеводородного сырья.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физических методов исследования В. П. Григорьевой и А. А. Шаповалову за помощь в определении характеристик катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев М.В., Костоглод Н.Ю., Астрелин И.М. и др. Исследование структуры столбчатых глин. Ч. I // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 1. С. 114-121.
2. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Успехи химии. 1998. Т. 39, № 1. С. 114-121.
3. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Щукина О.В. и др. Столбчатый Таганский монтмориллонит в крекинге изопропилбензола // Ж. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 2. С. 279-283.

4. Закарина Н.А., Щукина О.В., Волкова Л.Д. Кислотность пилларированных глин и их активность в крекинге нефтяных фракций // Труды II Российской конференции (с международным участием) по актуальным проблемам нефтехимии. Уфа, 2005. С. 28.

5. Абрамова А.В., Сливинекий Е.В., Гольдфарб Ю.Я. и др. Создание эффективных цеолитсодержащих катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 5. С. 801-812.

Резюме

Биметалды Al-Zr бағаналы саз балшықтың Al:Zr әр түрлі қатынасындағы синтездері қарастырылды. Изопропилбензол крекингісіндегі катализаторлардың физика-химиялық, қышқылдық қасиеттері және активтілігі анықталды.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского
МОН РК, г. Алматы

Поступила 30.03.06г.