

*К.А. КАДИРБЕКОВ*

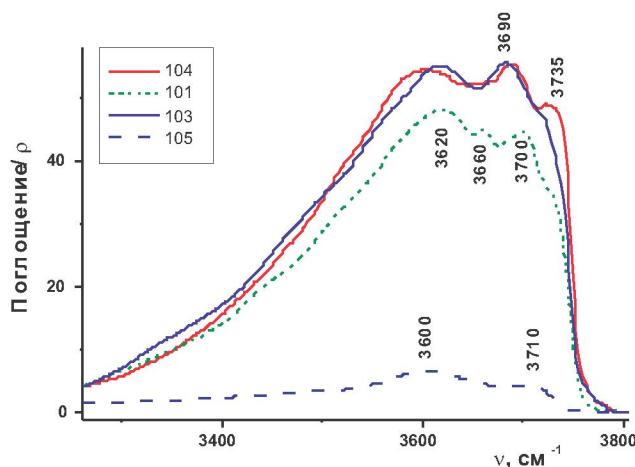
## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ КЛИНОПТИЛОЛИТА

В данной статье кислотные свойства катализаторов крекинга парафинов полученных модифицированием клиноптилолита минеральными и органическими кислотами, а также гетерополикислотами изучены с применением метода ИКС низкотемпературной адсорбции CO. Каталитическая активность модифицированных форм природного клиноптилолита зависит от создания на их поверхности сильных кислотных центров. В ряду: НКл<10% HSал/НКл<10% PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл происходит значительное увеличение доли сильных и очень сильных кислотных центров Бренстеда.

В настоящее время насчитывается небольшое количество природных высококремнистых цеолитов с высокой кислото- и термостойкостью. Среди них перспективными для многих промышленно важных процессов являются катализаторы на основе природного клиноптилолита [1]. Путем декатионирования,dealюминирования и катионного обмена получены различные модифицированные формы клиноптилолита и выявлена их каталитическая активность в реакциях крекинга, дегидратации, окисления, гидрирования и dealкилирования углеводородов [1,2]. Установ-

ленным является тот факт, что каталитическая активность цеолитов связана с кислотными свойствами их поверхности. Декатионированные и dealюминированные цеолиты имеют бренстедовскую и льюисовскую кислотности, что обуславливает их каталитические свойства [3].

Для создания катализаторов крекинга парафинов были использованы природные цеолиты Шанканайского месторождения Алматинской области. Основная минеральная форма природного цеолита состоит из клиноптилолита (Кл), доля которого в породе колеблется от 65 до 84,0 %



№104 – НКл; №101 – 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл; №103 – 10%HSal/НКл; №105 – 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл

Рис. 1. ИК спектры образцов катализаторов в области валентных колебаний ОН-групп

мас. [1]. Данный природный цеолит отличается от других еще тем, что в своем составе содержит до 10 % оксидов железа.

В данной работе изучены кислотные свойства катализаторов НКл, 10% HSAL/НКл, 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл, и 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл, полученных модифицированием образцов клиноптилита 1,75н соляной, 10% сульфосалициловой, 10% этилдиаминетрауксусной кислотами и 10% водным раствором гетерополикислоты 12 вольфрамового ряда H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O соответственно.

Кислотные свойства цеолитных катализаторов изучены с применением метода ИКС с использованием низкотемпературной адсорбции CO [4]. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области 700-6000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и числом сканов равным 100. ИК спектры приведены в единицах оптической плотности отнесенной к 1 г катализатора в 1 см<sup>2</sup> сечения светового потока и представлены в единицах A/c, что означает, оптическая плотность A<sub>h</sub> при п.п. h нормализована на толщину таблетки образца ρ (в г/см<sup>2</sup>). Перед регистрацией спектров образцы катализаторов прессовали в таблетки без связующего. Образцы катализаторов помещали в кварцевую ИКС-ячейку для проведения адсорбционных измерений с окнами из CaF<sub>2</sub>, и тренировали на вакуумно-адсорбционной установке в вакууме (р < 10<sup>-6</sup> Бар) при 500°C, 1 ч.

ИК-спектры образцов 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл, НКл, 10%HSal/НКл и 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл в области валентных колебаний ОН-групп, полученные при тестировании с использованием последовательной адсорбции CO при 77К приведены на рисунке 1.

В спектре образца 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл наблюдаются п.п. 3620, 3660, 3700 и 3735 см<sup>-1</sup>, относящиеся к поглощению изолированных ОН-групп. В спектре образцов НКл и 10%HSal/НКл наблюдается увеличение интенсивности п.п. изолированных ОН-групп по сравнению с образцом 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл, что может свидетельствовать об небольшом увеличении концентрации гидроксильного покрова. Для образцов НКл и 10%HSal/НКл по сравнению с образцом 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл наблюдается появление интенсивной п.п. 3680-3690 см<sup>-1</sup>. Для образца 10%HSal/НКл по сравнению с образцом 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл наблюдается смешение п.п. изолированных групп в область низких частот (3620 → 3600 см<sup>-1</sup>), и значительное увеличение интенсивности п.п. 3735 см<sup>-1</sup>. Образец 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл, по нашему мнению, имеет разрушенную цеолитную структуру, в спектре этого образца наблюдаются п.п. 3600 и 3710 см<sup>-1</sup>. Общая концентрация ОН групп для образца 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл, отнесенная к массе образца, в 8-10 раз ниже чем для остальных образцов.

На рисунке 2 приведены разностные спектры для образцов 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл, НКл, HSAL/

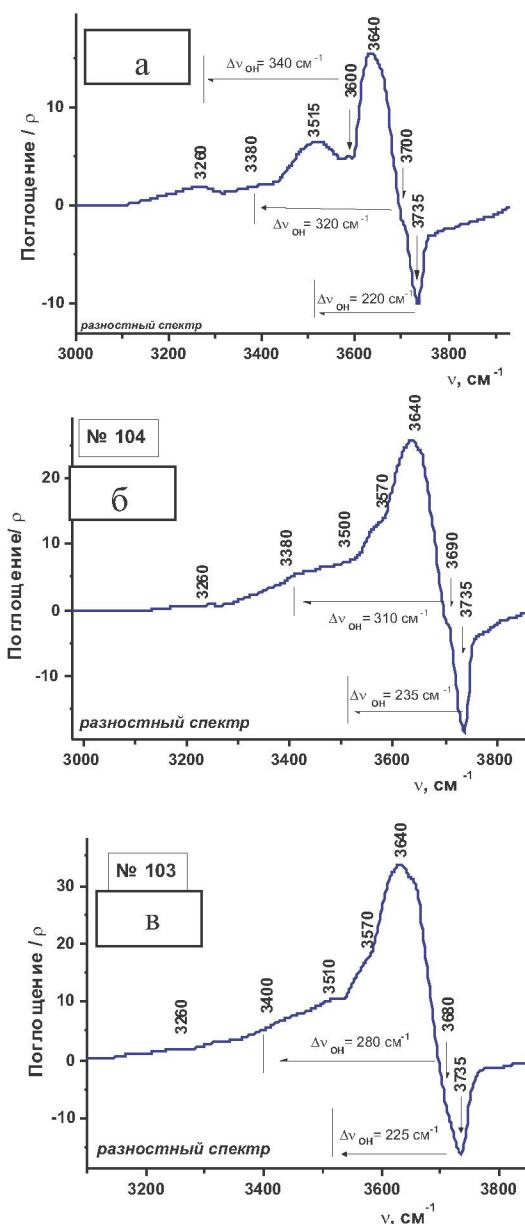


Рис. 2. Разностный ИК спектр адсорбированного СО (77 К) на образцах катализаторов 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл (а), 10%HSal/НКл (б) и НКл (в)

НКл, полученные вычитанием спектров до и после адсорбции СО ( $p=10$  мбар).

На рисунке 2,а можно видеть, что адсорбция СО на образец 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл приводит к уменьшению интенсивности п.п. 3735, 3700 и 3600  $\text{cm}^{-1}$  и появлению в спектре п.п. 3260, 3380, 3515 и 3640  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к водородносвязанным комплексам СО с OH-группами. П.п. 3640  $\text{cm}^{-1}$  относится к комплексу СО с силанольными OH-группами цеолита, п.п. 3260, 3380 и 3515  $\text{cm}^{-1}$  относятся к водородносвязанным комплексу СО с Б.к.ц. (Бренстедовские кислотные центры) цеолита.

На рисунке 2,б можно видеть, что адсорбция СО на образец 10%HSal/НКл приводит к уменьшению интенсивности п.п. 3735 и 3690  $\text{cm}^{-1}$  и появлению в спектре п.п. 3260, 3380, 3500, 3570 и 3640  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к водородносвязанным комплексам СО с OH-группами. П.п. 3640  $\text{cm}^{-1}$ , а также, вероятно, п.п. 3570  $\text{cm}^{-1}$ , относятся к комплексу СО с силанольными OH-группами цеолита, п.п. 3260, 3380 и 3500  $\text{cm}^{-1}$  относятся к водородносвязанным комплексу СО с Б.к.ц.

На рисунке 2,в можно видеть, что адсорбция СО на образец НКл приводит к уменьшению

**Таблица. Бренстедовские кислотные центры (Б.к.ц.) и их концентрация на поверхности катализаторов крекинга парафина**

| Катализатор                  | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Б.к.ц. I   |                 | Б.к.ц. II  |                 | Б.к.ц. III                                       |                 |
|------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|
|                              |                                      | $\Delta\Gamma_{\text{OH}}$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | C,<br>мк-моль/г | $\Delta\Gamma_{\text{OH}}$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | C,<br>мк-моль/г | $\Delta\Gamma_{\text{OH}}$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | C,<br>мк-моль/г |
| 10%PW <sub>12</sub> -ГПК/НКл |                                      | 340  | 4               | 320  | 6               | 220  | 30              |
| НКл                          | 23,6                                 | 340  | 4               | 280  | 20              | 225  | 45              |
| 10%HSal/НКл                  | 12,6                                 | 340  | 1               | 310  | 15              | 235  | 35              |
| 10%H <sub>4</sub> EDTA/НКл   | 19,4                                 | -  | -               | -  | -               | -  | -               |

интенсивности п.п. 3735 и 3680  $\text{см}^{-1}$  и появлению в спектре п.п. 3260, 3400, 3510, 3570 и 3640  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к водородносвязанным комплексам CO с OH-группами. П.п. 3640  $\text{см}^{-1}$  относится к комплексу CO с силанольными OH-группами цеолита, п.п. 3570  $\text{см}^{-1}$ , наиболее вероятно, относится к комплексу CO с модифицированными силанольными OH-группами цеолита, п.п. 3260, 3400 и 3510  $\text{см}^{-1}$  относятся к водородносвязанным комплексам CO с Б.к.ц.

При адсорбции CO на образец 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл сдвиг п.п. OH групп не наблюдается. Т.е., можно сделать вывод, что в этом разрушенном образце нет Б.к.ц.

Силу Б.к.ц. можно определять из величины сдвига валентных колебаний OH-групп ( $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{CO}}$ ) в присутствие адсорбированного CO. Чем больше сдвиг, тем более сильные кислотные центры. Концентрация Б.к.ц. и их сила, выраженная через величину сдвига п.п., приведены в таблице.

Таким образом, на катализаторах наблюдаются три вида кислотных центров различающиеся по силе и концентрации, которая определяется по величине и интенсивности сдвига. При адсорбции CO на катализаторах чем больше сдвиг валентных колебаний OH-группы ( $\Delta\Gamma_{\text{OH}}$   $\text{см}^{-1}$ ), тем сильнее кислотные центры [4]. Сильные кислотные центры обнаруживаются на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл и НКл. На 10%HSal/НКл их концентрация в 4 раза ниже, а на 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл сдвиг не наблюдается, что дает повод говорить об отсутствии на поверхности бренстедовских кислотных центров.

Бренстедовские центры второго типа на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл по величине сдвига сильнее, чем на других катализаторах, хотя их концентрация меньше. Кислотных центров третьего типа на катализаторах, примерно, одинаковое количества, но они, очевидно, не определяют активность при крекинге. Общая концентрация сильных кис-

лотных центров на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл больше, чем на других катализаторах.

Рост каталитической активности в реакциях крекинга парафинов коррелируют с высокими значениями силикатного модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образцов цеолита (таблица) [1]. Повышение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к расширению спектра кислотных центров.

Катализаторы были испытаны в крекинге твердого технического парафина с температурой плавления 52°C. Выход целевых жидких олеиновых продуктов на катализаторах 10%HSal/НКл или 10%H<sub>4</sub>EDTA/НКл в 2 раза выше чем на НКл [5,6]. В тоже время, выход целевых продуктов на 10%PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл значительно выше по сравнению с их выходами на НКл и 10%HSal/НКл, при этом каталитический крекинг протекает при более низких температурах, а жидкие продукты отличаются достаточно высоким содержанием длинноцепочных б-олефинов [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Курбангалиев Г.В., Сарсекова А.Т., Нураева Р.К. Каталитический крекинг тяжелых алканов на модифицированных природных цеолитах // Вестник КазНУ. 2004. № 4 (36). С. 208-211.
2. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Металлосодержащие цеолиты в катализе. М., Наука, 1976. 112 с.
3. Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нураева Р.К., Сарсекова А.Т. Влияние состава и кислотности Шанханайского клиноптиолита на их каталитическую активность при крекинге парафина // Тезисы докладов 5<sup>й</sup> Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород. 2008 г. С.144.
4. Паукштис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном катализе. Новосибирск. Наука. 1992.
5. Предпатент РК №1283.1 Способ получения альфа-олеиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нураева Р.К. и др.; Опубл 11.06.2009г.
6. Предпатент РК № 19170 Способ получения альфа-олеиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нураева Р.К. и др.; Опубл. 14.03.2008, бюл. №3.

7. Заявка на Инновационный патент. №03061. Способ получения альфа-олефиновых углеводородов / Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К. и др.; Положительное заключение от 14.12.2009 №12-34073.

### **Резюме**

Клиноптилолитті минералды және органикалық қышқылдармен, сонымен бірге гетерополиқышқылдармен модифицирлеп алғынған парафиндердің крекингілеу катализаторларының қышқылдық қасиеттері CO-ның біртіндегі адсорбциялануының ИКС әдісін қолданумен зерттелді. Клиноптилолиттің модифицирленген түрлерінің каталитикалық активтілігі олардың бетінде күшті қышқыл орталықтарын қалыптастырумен байланысты. НКл<10% HSал/НКл<10% PW<sub>12</sub>-ГПК/НКл қатарында

күшті және өте күшті Бренстед қышқыл орталықтарының үлесі едөуір артады.

### **Summary**

Acidic properties of paraffin cracking catalysts receiving by modification of klinoptilolyte by mineral and organic acids, and also heteropolyacids were studied with application of method IR low-temperature CO adsorptions. Catalytic activity of the modified forms natural klinoptilolyte depends on formation on their surface the strong acidic centers. Among line: HCl<10 % HSal/HCl<10 % PW<sub>12</sub>-HPA/HCl occur considerable increase of share of strong and very strong acidic Brensted's centers.

*АО «Институт химических наук  
им. А.Б.Бектурова»*

*Поступила 23.02.2010 г.*