

УДК 665.642:547.313:541.64

К.А.КАДИРБЕКОВ

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА – ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ

(Представлена академиком НАН РК Е.Е. Ергожиным)

Рассмотрены особенности формирования кислотных центров и распределения активных фаз в клиноптиолите, модифицированном гетерополикислотой вольфрамового ряда и влияние образовавшихся наноструктур PW₁₂-ГПК на каталитическую активность при крекинге технического парафина.

Введение

Известно, что кислотная природа катализатора играет принципиальную роль в крекинге углеводородного сырья. В связи чем, в качестве катализаторов крекинга широко применяются аморфные алюмосиликаты, синтетические и природные цеолиты, которые являются твердыми кислотами [1,2]. Гетерополикислоты (ГПК) являются сильными бренстедовскими кислотами и превосходят по силе вышеизложенные твердые кислоты. Однако сведений по применению ГПК в крекинге немногочисленны [3,4], при этом физико-химические характеристики и крекирующие свойства модифицированных гетерополикислотой природных цеолитов практически не исследованы.

В связи с этим в задачу настоящего исследования входит исследование кислотных, текстурных и морфологических характеристик модифицированных ГПК образцов природного цеолита и изучение активности катализаторов на их основе при крекинга твердого технического парафина с получением длинноцепочных линейных б-олефинов.

Методика экспериментов

Были приготовлены серии катализаторов на основе гетерополикислоты 12 вольфрамового ряда - H₃PW₁₂O₄₀*2H₂O (PW₁₂-ГПК) и природного цеолита Шанканайского месторождения (ЦШМ) Алматинской области, состоящего в основном из фазы клиноптиолита (Кл) [2]. PW₁₂-ГПК на поверхность декатионированного природного цеолита (НКл) нанесены в количестве от 1 до 10% методом пропитки по известной методике. Кислотные свойства катализаторов исследованы с применением метода ИКС с использовани-

ем низкотемпературной адсорбции CO [5]. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu. Площади удельной поверхности катализаторов определены путем низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ на установке «AccuSorb» фирмы «Mikromelitics». Морфология катализаторов исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии JSM-6X80 и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на микроскопе JEM-2010 фирмы JEOL. Микроаналитические эксперименты были проведены на электронном микроскопе системы Philips CM-20, оборудованном EDAX-спектрометром.

Приготовленные катализаторы испытаны при крекинге твердого технического парафина состава C₁₅-C₄₀ с t_{pl} = 52°C. Крекинг проводили в проточной системе в стационарном слое катализатора при атмосферном давлении и интервале температур от 400 до 550°C, объемная скорость подачи сырья (LHSV) составляла 2 ч⁻¹ в режиме реакция – регенерация. Продукты реакции анализировались газохроматографическим методом на хроматографе «Hewlett Packard», где для анализа была использована капиллярная колонка HP-5, детектор пламенно-ионизационный.

Обсуждение результатов

ИК-спектр образца катализатора 10% PW₁₂-ГПК/НКл, полученный при тестировании с использованием последовательной адсорбции CO при 77K в области валентных колебаний OH-групп, приведен на рисунке 1,а. В спектре образца наблюдаются п.п. 3620, 3660, 3700 и 3735 см⁻¹, относящиеся к поглощению изолированных OH-групп.

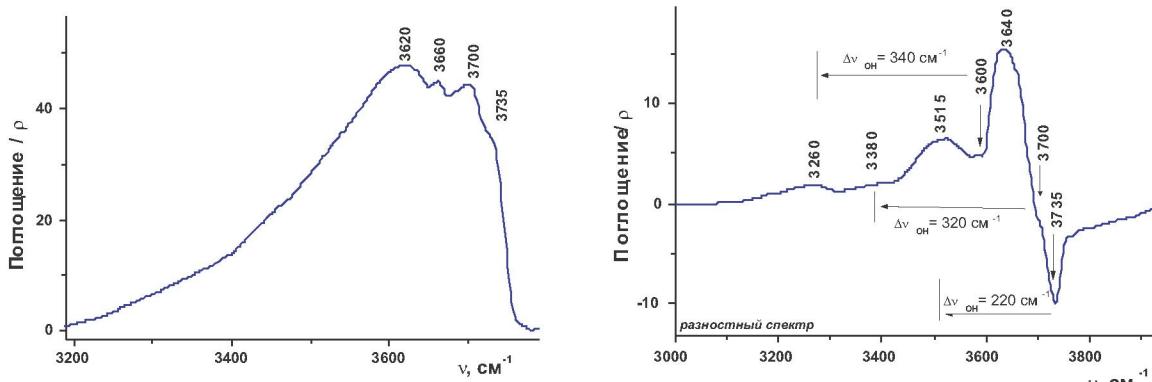


Рис. 1. ИК спектр катализатора 10% PW₁₂-ГПК/НКл в области валентных колебаний ОН-групп (а) и его разностный спектр, полученный вычитанием спектров до и после адсорбции СО(б)

Таблица 1. Кислотные центры (Б.к.ц.) и их концентрация на поверхности катализатора 10% PW₁₂-ГПК /НКл

Катализатор	Б.к.ц. I		Б.к.ц. II		Б.к.ц. III	
	$\Delta\Gamma_{\text{OH}}$, см^{-1}	C, мк-моль/г	$\Delta\Gamma_{\text{OH}}$, см^{-1}	C, мк-моль/г	$\Delta\Gamma_{\text{OH}}$, см^{-1}	C, мк-моль/г
	10%PW ₁₂ -ГПК/НКл	340	4,5	320	6	220 30

На рисунке 1,б приведен разностный спектр, полученный вычитанием спектров до и после адсорбции СО (р=10 мбар).

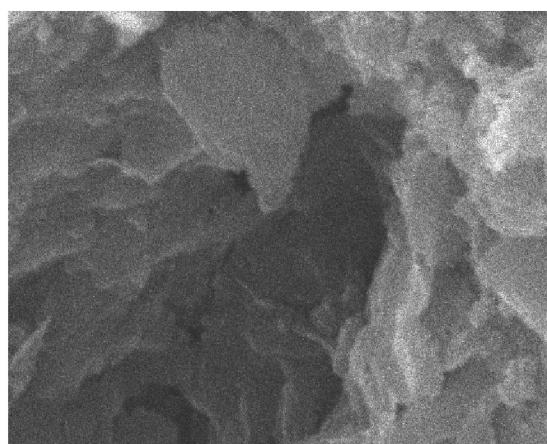
На рисунке можно видеть, что адсорбция СО приводит к уменьшению интенсивности п.п. 3735 и 3600 см^{-1} и появлению в спектре п.п. 3260, 3515 и 3640 см^{-1} , относящихся к водородносвязанным комплексам СО с ОН-группами. П.п. 3640 см^{-1} относится к комплексу СО с силанольными ОН-группами цеолита, п.п. 3260 и 3515 см^{-1} относятся к водородносвязанным комплексу СО с Б.к.ц. (Бренстедовские кислотные центры) цеолита. Силу Б.к.ц. можно определять из величины сдвига валентных колебаний ОН-групп ($\delta\Gamma_{\text{OH}}$) в присутствие адсорбированного СО. Чем больше сдвиг, тем более сильные кислотные центры. В образце катализатора 10% PW₁₂-ГПК /НКл наблюдается три типа Б.к.ц. Концентрация Б.к.ц. и их сила, выраженная через величину сдвига п.п., приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 следует, что Б.к.ц. III типа по концентрации 5-7 раза выше, а по величине сдвига значительно слабее, чем Б.к.ц. I и II типов. Можно предположить, что концентрации средних и сильных кислотных центров определяют активность данного катализатора при крекинге парaffинов.

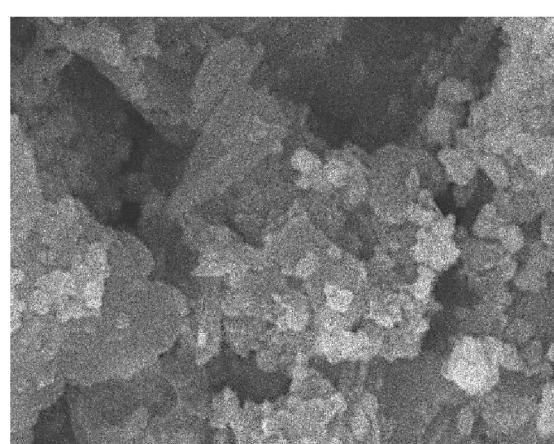
Таким образом, после модифицирования декатионированного природного цеолита PW₁₂-ГПК на поверхности цеолита появляются центры в несколько раз более сильные, чем кислотные центры на НКл или обычные протонные центры.

При модифицировании декатионированного цеолита PW₁₂-ГПК происходит также резкий рост величины удельной поверхности катализатора. Общая поверхность исходного Кл невысокая и находится в пределах 9,8 – 22,1 $\text{м}^2/\text{г}$, при декатионировании минеральной кислотой поверхность НКл увеличивается до 59,3 $\text{м}^2/\text{г}$, модифицирование PW₁₂-ГПК увеличивает поверхность катализатора до 257 $\text{м}^2/\text{г}$.

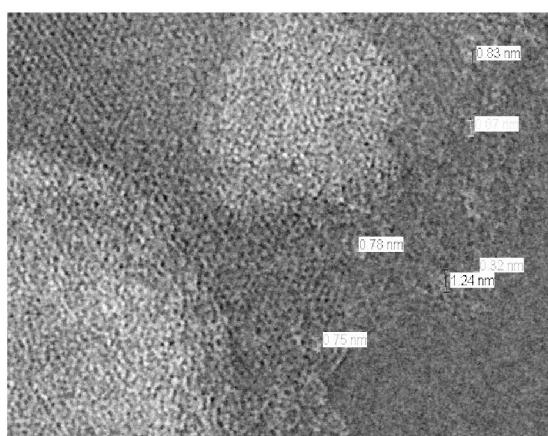
Об изменении поверхности декатионированного цеолита при модифицировании его гетерополикислотой свидетельствуют данные электронно-микроскопического исследования (рисунок 2). Поверхность исходного НКл, полученная с помощью СЭМ, характеризуется неоднородностью и наличием множественных неглубоких каналов, которые имеют слоистую структуру (рисунок 2,а). Эти слоистые структуры НКл при модифицировании покрываются равномерно распределенными и прочносвязанными с поверхностью клиноптилолитом агломератами PW₁₂-ГПК (рисунок 2,б). Считается, что при нанесении и в ре-



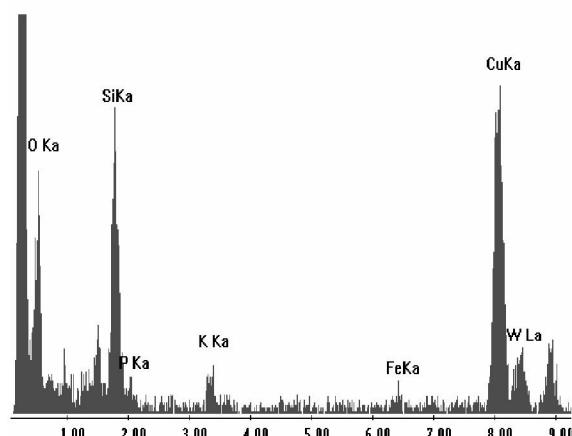
Разрешение 1см = 10 мкм



Разрешение 1см = 10 мкм



Разрешение 1см = 20нм



а) - СЭМ снимок поверхности НКл; б) - СЭМ снимок поверхности PW₁₂-ГПК/НКл;
в) – снимок ПЭМ ВР частиц PW₁₂-ГПК на поверхности НКл; г) – EDX спектр поверхности PW₁₂-ГПК/НКл.

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности катализаторов НКл и PW₁₂-ГПК/НКл, спектр EDX поверхности PW₁₂-ГПК/НКл

зультате прокаливания катализатора достигается перевод PW₁₂-ГПК в высокодисперсное состояние, при котором у частиц PW₁₂-ГПК появляются особые адсорбционные и катализические свойства.

Детальные изучение поверхности цеолита методом ПЭМ ВР действительно показал образование устойчивых структур кластеров, которые частично внедрены в объем цеолита (рисунок 2,в). Размеры этих кластеров составляют 1-2

Таблица 2. Результаты крекинга твердого парaffина
на катализаторах серий 10% PW₁₂-ГПК/НКл. LHSV=2 ч⁻¹, T=525°С

Катализатор	Выход продуктов крекинга, % мас.				Конверсия, %	Селективность, %		
	Жидкая фракция		Газ	Кокс				
	олефины др.	УВ						
1,0 % PW ₁₂ -ГПК/НКл	32,0	24,8	39,9	3,3	75,2	42,5		
3,0 %PW ₁₂ -ГПК/НКл	30,2	32,0	34,4	3,2	68,0	44,7		
5,0 %PW ₁₂ -ГПК/НКл	36,6	29,3	31,1	3,2	70,7	51,7		
10 % PW ₁₂ -ГПК/НКл	34,2	12,3	50,8	3,6	88,7	38,5		

нанометров (рисунок 2,в). Кластеры равномерно распределены по поверхности цеолита и доступны для реагирующих веществ. Составы наноструктур по данным EDAX-спектрометра идентичны с PW₁₂-ГПК (рисунок 2,г).

Очевидно, что возникновения наноструктур и наличие большого количества сильных кислотных центров ведут к усилению крекирующей активности катализатора 10% PW₁₂-ГПК/НКл при крекинге парафинов. Об этом свидетельствуют результаты испытания катализаторов серий PW₁₂-ГПК/НКл при крекинге технического твердого парафина в интервале температур 450–575°C [6]. Результаты, полученные в оптимальной температуре, представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что выходы жидких длинноцепочных олефинов высокие: при больших и малых содержаниях PW₁₂-ГПК их величина составляет 32–36% при 50% теоретическом выходе. В составе длинноцепочных олефинов основным компонентом являются линейные б-олефины. Установлено, что количество крекинг-газов в продуктах реакции достигает до 50%, сумма олефинов в них составляет 8,2–9,3%, при этом преимущественно образуется пропилен. Примечательным является и тот факт, что в продуктах крекинга отсутствуют непревращенные парафины и степень коксообразования почти постоянная. Повышение концентрации PW₁₂-ГПК на цеолитном носителе от 1 до 10% существенно увеличивает конверсию парафина от 68,0 до 88,7 %.

Таким образом, установленные зависимости между формированием каталитических систем на основе системы гетерополикислота – природный цеолит и их каталитической активностью открывают широкие возможности для целенаправленного поиска и приготовления высокоэффективных катализаторов крекинга парафинов и парафинодержащих нефтяных остатков. Разработанный способ проведения крекинга парафина дает возможность существенно повысить выход длинноцепочных б-олефинов – ценного полупродукта синтеза базовых смазочных масел и многих нефтехимических продуктов.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории структурных методов исследования ИК СО РАН к.ф-м.н. Зайковскому Владимиру Ивановичу и к.т.н. Саланову Алексею Николаевичу за оказание помощи в проведении анализов образцов методами ПЭМ ВР и СЭМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах.– Москва.: Мир. 1980. 40с.
2. Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Курбангалиев Г.В., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К. Каталитический крекинг тяжелых алканов на модифицированных природных цеолитах // Вестник КазНУ – 2004. № 4 (36). С. 208-211.
3. Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополисоединениями. //Усп. химии.- 1987. Т.56, № 11.- С.1875–1896.
4. Konuspayev S.R., Kadirbekov K.A., Sarsekova A.T., Nurbayeva R.K., Zhambakin D.K.. Cracking of paraffin for synthesis the long chain б-olefins and new catalysts on the basis of system hetero-poly-acid-zeolite //VIII Inter. Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-2009) Dedicated to the 70th Kirill I. Zamaraev. Russia. Novosibirsk, Scientific Centre, 2009. P.53.
5. Паукшитис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном катализе. Новосибирск, Наука. 1992.
6. Заявка на Инновационный патент. №03061. Способ получения альфа-олефиновых углеводородов /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. Нурлыбаев И.Н.; Положительное заключение от 14.12.2009 №12-34073.

Резюме

Вольфрам катарындағы гетерополиқышқылмен модифирилген клиноптиолиттегі қышқыл орталықтарының қалыптасуы мен активті фазалардың таралуы және пайда болған PW₁₂-ГПК нанокұрылымдарының техникалық парафинді крекингілеудегі каталитикалық активтілігіне өсері карастырылды.

Summary

Generation of acid centers, distribution of active phases on klinoptilolyte modified with heteropolyacids of tungsten range and effect of nanostructures PW₁₂-HPA to catalytic cracking of technical paraffin were studied in this paper.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
г. Алматы

Поступила 9.03.2010 г.