

УДК 665.622.24:661.183.6:541.128:547.21

## Применение механохимических технологий в цеолитном катализе

А. В. ВОСМЕРИКОВ, Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Л. Н. ВОСМЕРИКОВА, Л. Л. КОРОБИЦЫНА, Г. В. ИВАНОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: dmpps@ipc.tsc.ru*

### Аннотация

Изучено влияние механохимической обработки на физико-химические и каталитические свойства цеолита в процессах обогащения низкооктановой бензиновой фракции и ароматизации пропан-бутановой. Показано, что механохимическая обработка цеолита приводит к уменьшению степени его кристалличности, удельной поверхности и кислотности. В составе получаемых продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции на обработанных катализаторах снижается концентрация ароматических углеводородов и повышается содержание алкенов, нафтенов и изоалканов, а также увеличивается выход целевого продукта. Выход ароматических углеводородов в процессе конверсии предельных углеводородов  $C_3-C_4$  на цеолитном катализаторе после его обработки в течение 12 ч увеличивается почти на 10 %, а его межрегенерационный пробег – в 1.5–2 раза.

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитическая активность высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа пентасила в процессах превращения нефтяного сырья обусловлена как молекулярно-ситовыми, так и кислотными свойствами. Одним из возможных способов их регулирования является механохимическая обработка (МО) цеолита. МО позволяет не только совершенствовать способы синтеза цеолита, но и эффективно изменять его эксплуатационные характеристики [1–6]. Использование данного метода не оказывает негативного влияния на состояние окружающей среды ввиду отсутствия вредных стоков, образующихся при получении катализаторов осаждением. Варьируя время и интенсивность механического воздействия на цеолит, можно направленно изменять его каталитические свойства. Цель данного исследования – изучение физико-химических и каталитических свойств цеолитных катализаторов, подвергнутых МО различной интенсивности в течение различного времени, в процессах обогащения прямогонной бензиновой фракции газового конденсата и ароматизации смеси низших алканов  $C_2-C_4$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем 60 получали гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей с использованием гексаметилендиамина в качестве органической добавки. Синтез проводили в стальных автоклавах при температуре 175 °С, время кристаллизации составляло 4–6 сут. Образцы декатионировали путем двукратной обработки 25 % водным раствором  $NH_4Cl$  при 90 °С в течение 2 ч, затем высушивали 16 ч при 110 °С и прокаливали в токе воздуха в течение 6 ч (содержание  $Na_2O$  в Н-ВКЦ менее 0.05 %). Механохимическую обработку образцов проводили в шаровой вибрационной и планетарной мельницах. Действующая нагрузка в планетарной мельнице составляла 80 g, в качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8 мм. Из-за различной силы механического воздействия на цеолит время обработки изменялось от 5 до 20 мин в планетарной и от 6 до 96 ч в шаровой вибрационной мельнице.

Степень кристалличности обработанных цеолитов рассчитывали по ИК-спектрам, а

их удельную поверхность измеряли хроматографически по низкотемпературной адсорбции аргона. ИК-спектры исследуемых цеолитов снимали на спектрофотометре Specord-75 IR в таблетках с KBr (1.2 мг ВКЦ на 300 мг KBr) на воздухе. Качество полученных ВКЦ оценивали по характерным для них полосам поглощения. Так, на присутствие фазы цеолита указывает полоса поглощения в области 550–560 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям по внешним связям тетраэдров AlO<sub>4</sub> и SiO<sub>4</sub> каркаса и обусловленная присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец. Степень кристалличности образцов определяли по отношению интенсивности полосы поглощения при 550 см<sup>-1</sup> к интенсивности полосы поглощения при 450 см<sup>-1</sup> [7, 8].

Тестирование кислотных свойств поверхности катализаторов проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Методика проведения ТПД описана в работе [3]. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. Точность определения десорбированного аммиака газохроматографическим методом составляет 5 %. Для расчета значений энергии активации десорбцию аммиака из образцов проводили при различной скорости нагрева – 5, 10, 15 и 20 °С/мин. Энергию активации определяли по методике, описанной в работе [9].

Каталитическую активность приготовленных образцов измеряли в установках проточного типа со стационарным слоем катализа-

тора объемом 5 см<sup>3</sup>. Испытания проводили при атмосферном давлении, температуре реакции и объемной скорости соответственно 320–480 °С и 2 ч<sup>-1</sup> в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции (н.к. – 180 °С) газового конденсата; 400–600 °С и 100–200 ч<sup>-1</sup> в процессе ароматизации смеси низших алканов (массовая доля этана – 2.2, пропана – 73.7, бутанов – 24.1 %). Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Октановые числа исходного сырья и катализаторов определяли расчетным (на основе данных газовой хроматографии) и графическим методами [10]. При определении времени стабильной работы катализаторов в процессе ароматизации низших алканов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> испытания проводили непрерывно в течение нескольких часов, анализ продуктов реакции осуществляли через определенные равные для всех образцов промежутки времени. Стабильность работы катализаторов оценивали по изменению как степени превращения исходного сырья, так и селективности образования ароматических углеводородов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в ИК-спектрах цеолитного катализатора после МО наблюдаются более узкие полосы поглощения и лучшее их разрешение, что связано, по-видимому, с более тонким диспергированием частиц цеолита. Длительное механическое воздействие на цеолит приводит к его аморфизации (табл. 1). Степень крис-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики цеолита, подвергнутого МО в течение различного времени

Аппарат	Время обработки катализатора	Степень кристалличности, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
–	0	96	453
Вибрационная мельница	24 ч	96	450
	48 ч	91	420
	72 ч	80	346
	96 ч	61	199
Планетарная мельница	5 мин	54	163
	10 мин	31	78
	20 мин	Аморф.	29

ТАБЛИЦА 2

Кислотные свойства цеолитного катализатора, подвергнутого МО в вибрационной (часы) и планетарной (минуты) мельницах

Время обработки	$T_{\text{макс}}$ , °С		Концентрация, мкмоль/г			$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	
	I	II	$C_I$	$C_{II}$	$C_S$	$E_I$	$E_{II}$
–	220	425	304	280	584	33.5	126.7
24 ч	220	425	298	279	577	32.7	125.5
48 ч	220	420	290	278	568	32.0	124.8
72 ч	210	415	260	179	439	28.6	111.0
96 ч	205	410	188	128	316	23.4	81.8
5 мин	160	365	111	84	195	22.7	85.3
10 мин	150	300	42	39	81	19.8	34.8
20 мин	120	200	11	17	27	–	–

*Примечание.* Индексы I и II – типы кислотных центров,  $T_{\text{макс}}$  – температура максимума пика,  $C_S$  – суммарная концентрация кислотных центров;  $E$  – энергия активации десорбции аммиака.

талличности и удельная поверхность цеолитов с увеличением времени обработки в вибрационной мельнице до 48 ч изменяются незначительно, но дальнейшее увеличение времени воздействия на цеолит приводит к существенному снижению этих показателей. При механической обработке образца ВКЦ в планетарной мельнице в течение всего нескольких минут происходит резкое уменьшение как степени кристалличности, так и удельной поверхности. Так, уже после 5 мин обработки степень кристалличности снижается до 54 %, а удельная поверхность уменьшается почти в 3 раза. При воздействии на образец в течение 20 мин характерных для фазы цеолита полос поглощения в ИК-спектре не наблюдается, т. е. кристаллическая решетка ВКЦ разрушается полностью.

Механохимическая обработка цеолитного катализатора оказывает значительное влияние на его кислотные свойства (табл. 2). Все обработанные в вибрационной мельнице образцы имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на кривой ТПД: слабокислотные, с которых аммиак десорбируется в области температур 100–320 °С, и сильнокислотные, характеризующиеся десорбцией аммиака в области температур 320–600 °С. Обработка образца ВКЦ в шаровой вибрационной мельнице в течение 48 ч незначительно изменяет его кислотность. Дальнейшее увеличение вре-

мени воздействия на цеолит приводит к заметному снижению как силы кислотных центров, о чем свидетельствует смещение максимумов обоих пиков в область более низких температур, так и их концентрации, а также энергии активации десорбции аммиака. При измельчении цеолита в планетарной мельнице в течение даже непродолжительного времени наблюдается резкое снижение его кислотности. По-видимому, в результате механического воздействия разрушается пористая структура образца, что приводит к уменьшению количества ранее доступных для молекул адсорбата активных центров, расположенных в порах и каналах цеолита. Таким образом, существенное изменение кислотных свойств цеолитного катализатора происходит при его обработке в планетарной мельнице в течение 5 мин, а в шаровой вибрационной мельнице – не менее 48 ч.

Изменения структуры и кислотности цеолита после МО влияют на его каталитические свойства. В табл. 3 представлены результаты исследования каталитической активности цеолита в процессе облагораживания прямой бензиновой фракции газового конденсата в зависимости от времени и интенсивности его механической обработки. Обработка цеолитного катализатора приводит к снижению его ароматизирующей активности. На цеолитах, подвергнутых механическому воздействию, повышается выход катализата,

ТАБЛИЦА 3

Влияние времени МО цеолита в вибрационной (часы) и планетарной (минуты) мельницах на состав продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции ( $T_p = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 2 \text{ ч}^{-1}$ )

Показатель	Массовая доля, %							Октано- вое число	Выход катализа- та, %
	<i>n</i> -Алка- ны $C_3-C_4$	Алкены $C_3-C_4$	<i>n</i> -Алка- ны $C_{5+}$	Изоал- каны $C_{5+}$	Цикло- алканы $C_{5+}$	Алкены $C_{5+}$	Арены		
Состав сырья	–	–	23.4	41.5	24.3	–	10.8	51	–
Состав продуктов: без обработки цеолита	4.9	0.5	5.3	25.5	0.7	1.5	61.7	92	69
после обработки в течение									
24 ч	10.2	0.8	4.6	23.5	1.0	1.6	58.3	92	65
48 ч	10.4	0.8	4.6	25.4	1.8	1.8	55.2	91	73
72 ч	8.8	0.5	4.4	28.7	2.5	1.6	53.5	90	75
96 ч	7.7	1.2	5.4	32.0	3.4	2.8	47.5	87	79
5 мин	8.3	1.0	5.4	32.5	2.2	2.7	48.0	88	75
10 мин	6.2	2.4	11.5	36.2	9.4	5.8	28.5	78	80
20 мин	2.2	0.6	24.0	38.3	15.7	2.1	17.1	56	95

октановое число которого в результате перераспределения в продуктах реакции концентрации аренов и изоалканов снижается незначительно. В составе ароматических углеводородов уменьшается доля наиболее токсичного из них – бензола и увеличивается содержание *n*-, *m*-ксилолов. Эти изменения очень хорошо прослеживаются при использовании катализатора, обработанного в течение 72 ч и более. В газообразных продуктах содержатся в основном низшие алканы, среди которых преобладают пропан и бутаны. МО цеолита практически не влияет на состав образующихся газообразных углеводородов.

При обработке ВКЦ в планетарной мельнице происходит более сильное механическое воздействие на пористую структуру цеолита, чем в вибрационной мельнице, в результате чего кислотные и каталитические свойства образца изменяются примерно одинаково после активации в течение 5 мин в первом случае и 96 ч – во втором. Об этом можно судить по изменению состава продуктов превращения бензиновой фракции: уменьшается концентрация ароматических углеводородов (на 13.7–14.2 %), увеличиваются содержание изоалканов  $C_{5+}$  (на 6.5–7.0 %) и вы-

ход бензинов (на 6–10 %), октановые числа которых составляют почти 90 (см. табл. 3).

Согласно данным табл. 3, оптимальная продолжительность обработки цеолита в планетарной мельнице составляет 5 мин. Получаемый на обработанном катализаторе бензин характеризуется повышенным содержанием изоалканов (32.5 %) и пониженным содержанием ароматических углеводородов (48.0 %), а его октановое число составляет 88. Бензин, получаемый на необработанном катализаторе при тех же условиях процесса, содержит 25.5 % изоалканов и 61.7 % ароматических углеводородов, а его октановое число немного выше (92).

Таким образом, МО цеолитного катализатора приводит к уменьшению степени его кристалличности, удельной поверхности и кислотности. Механическое измельчение катализатора благоприятно сказывается на составе продуктов реакции превращения прямогонной бензиновой фракции: снижается концентрация ароматических углеводородов и увеличивается выход бензинов, в которых повышается доля изоалканов  $C_{5+}$ . Катализатор, измельченный в шаровой вибрационной мельнице в течение 96 ч, по каталитическим свойствам незначительно отличается от

ТАБЛИЦА 4

Влияние МО 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ на состав продуктов конверсии смеси алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>

Время МО, ч	W, ч <sup>-1</sup>	T <sub>p</sub> , °C	X, %	S <sub>1</sub> , %	S <sub>2</sub> , %	S <sub>3</sub> , %	S <sub>4</sub> , %	A, %
0	100	450	61	3.9	78.5	3.2	14.5	8.8
	100	500	88	4.3	59.2	1.7	34.8	30.6
	100	550	99	4.8	42.9	1.1	51.3	50.8
	200	600	95	6.6	44.7	3.3	45.4	43.1
6	100	450	66	3.2	53.4	2.9	40.5	26.7
	100	500	89	3.8	51.5	1.0	43.6	38.8
	100	550	99	5.7	42.2	0.9	51.1	50.6
	200	550	98	6.6	43.4	1.6	48.4	47.4
12	100	450	66	3.4	51.9	2.0	42.7	28.2
	100	500	93	4.3	50.9	1.0	43.8	40.7
	100	550	99	5.6	34.6	0.6	59.2	58.6
	200	550	98	6.0	43.2	2.0	48.9	47.9
18	100	450	68	3.6	56.2	2.5	37.7	25,6
	100	500	91	4.6	50.4	1.3	43.8	39.9
	100	550	99	5.4	41.3	0.8	52.5	52.0
	200	550	99	7.1	46.1	1.6	45.1	44.6
24	100	450	69	3.7	64.0	2.8	29.5	20.4
	100	500	86	4.4	58.4	1.4	35.7	30.7
	100	550	98	6.4	53.6	0.7	39.3	38.5
	200	550	97	7.2	49.2	2.8	40.9	39.7

*Примечание.* W – объемная скорость подачи сырья; X – степень конверсии; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub> – селективность образования водорода, алканов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, алкенов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> и ароматических углеводородов соответственно; A – выход ароматических углеводородов.

цеолита, обработанного в планетарной мельнице в течение 5 мин.

Для испытания в процессе ароматизации низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> приготовлен цеолит, содержащий в качестве модифицирующей добавки наноразмерный порошок (НРП) Zn, полученный методом электрического взрыва проволоки металла в среде аргона. Катализатор получали сухим механическим смешением порошков Zn и цеолита. Массовая доля НРП Zn в ВКЦ составляла 0.5 %. Механическую обработку образца осуществляли в шаровой вибрационной мельнице в течение 6, 12, 18 и 24 ч.

В табл. 4 представлены данные по каталитической активности и селективности 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ в процессе ароматизации низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в зависимости от времени МО. Механическая обработка катализатора в течение 6 ч приводит к повышению как его общей активности (оцениваемой по степени превращения исходного сырья), так и селек-

тивности образования ароматических углеводородов. При продлении времени механического воздействия на катализатор до 12 ч происходит еще более существенное увеличение селективности образования ароматических углеводородов, которая при температуре 550 °C и объемной скорости 100 ч<sup>-1</sup> достигает 59.2 %.

При увеличении времени измельчения 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ до 18 ч селективность образования ароматических углеводородов снижается, но остается выше, чем при использовании необработанного образца. Катализатор, подвергнутый МО в течение 24 ч, характеризуется заметно меньшей ароматизирующей активностью по сравнению с другими исследованными образцами.

В табл. 5 приведены данные по влиянию продолжительности измельчения катализатора 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ на выход целевого продукта и состав газообразных и жидких продуктов превращения низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

ТАБЛИЦА 5

Состав продуктов конверсии низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ, подвергнутом МО в течение различного времени (T<sub>p</sub> = 550 °С, W = 100 ч<sup>-1</sup>)

Время МО, ч	Выход катализа- та, массовая доля, %	Состав жидких углеводородов, массовая доля, %							Состав газообразных углеводородов, массовая доля, %						
		бензол	толуол	арены C <sub>8</sub>	арены C <sub>9+</sub>	H <sub>2</sub>	CН <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
0	50.8	31.9	39.4	11.4	17.3	9.8	60.1	2.0	25.9	0.2	2.0				
6	50.6	30.4	37.9	14.3	17.4	11.3	54.9	1.7	29.9	0.2	2.0				
12	58.6	38.7	32.1	8.7	20.5	13.3	53.9	1.2	29.0	0.2	2.4				
18	52.0	40.0	37.9	6.5	15.6	11.0	57.9	1.5	27.3	0.2	2.1				
24	38.5	41.7	36.9	5.9	15.5	10.2	57.2	1.0	28.1	0.2	3.3				

Максимальное количество ароматических углеводородов образуется при использовании катализатора, обработанного в течение 12 ч, и составляет 58.6 %. При использовании других образцов выход ароматических углеводородов меньше, но все же достаточно высок. С ростом времени измельчения катализатора в составе образующихся на нем жидких продуктов прослеживается следующая закономерность: увеличивается содержание бензола и уменьшается количество углеводородов C<sub>8</sub> и выше, при этом концентрация толуола изменяется незначительно. На состав газообразных продуктов время измельчения катализатора влияет несущественно.

Таким образом, МО Zn-содержащего цеолита оказывает влияние в основном на состав жидких продуктов, что связано, по-видимому, с изменением степени дисперсности и микропористой структуры цеолита. Уменьшение размеров пор цеолита под действием внешних механических воздействий приводит к диффузионным осложнениям, связанным с ограничением возможности проникновения в поры или образования в них, а также транспорта по каналам цеолита больших по размеру молекул, например таких, как алкилнафталиновые углеводороды. В то же время можно отметить, что в результате измельчения цеолита в течение 12 или 18 ч увеличивается концентрация доступных для реагирующих молекул активных центров, содержащих катионы Zn<sup>2+</sup>, а это приводит к росту его ароматизирующей активности.

Исследовано время стабильной работы катализатора 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ после МО в течение 12 ч в реакции образования ароматических углеводородов из низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (рис. 1). Механохимическая обработка приводит к увеличению не только активности катализатора, но и продолжительности его стабильной работы. За 64 ч непрерывной работы такого катализатора выход ароматических углеводородов уменьшается на 13.8 %, тогда как при использовании необработанного катализатора снижение составляет 15.1 %. Кроме того, на протяжении всего реакционного цикла выход аренов на обработанном 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ существенно выше, чем на исходном образце, и спустя 64 ч он еще сохраняет довольно высокую ароматизирующую

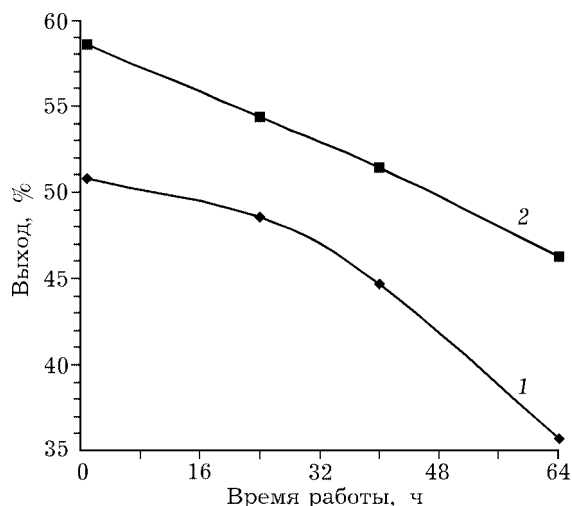


Рис. 1. Зависимость выхода ароматических углеводородов от времени работы 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ ( $T_p = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 100\text{ ч}^{-1}$ ): 1 – без МО; 2 – МО в течение 12 ч.

щую активность, поэтому при необходимости процесс можно продолжать.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что механохимическая обработка 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ в вибрационной мельнице в течение 12 ч приводит к повышению активности, селективности и стабильности катализатора в процессе ароматизации низших алканов  $C_2-C_4$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существенное изменение степени кристалличности, удельной поверхности и кислотности цеолитного катализатора происходит при его обработке в планетарной мельнице в течение 5 мин и в шаровой вибрационной мельнице в течение 48 ч. В составе продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции на обработанных цеолитах уменьшается концентрация ароматических углеводородов и

увеличивается содержание алкенов, нафтенов и изоалканов, а также выход бензинов. Активность и стабильность работы катализатора 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ в ароматизации низших алканов  $C_2-C_4$  повышается после его механохимической обработки в вибрационной мельнице. МО катализатора в течение 12 ч позволяет увеличить выход ароматических углеводородов почти на 10 %, а его межрегенерационный пробег превышает 60 ч. После механического воздействия на катализатор 0.5 % Zn(НРП)/ВКЦ в течение как минимум 18 ч он не только сохраняет свои каталитические свойства, но и несколько улучшает их. Это свидетельствует о том, что полученные при испытаниях в лабораторных условиях характеристики катализатора не должны существенно измениться при его промышленной эксплуатации, предусматривающей транспортировку, загрузку в реакторы, окислительную регенерацию, т. е. различные внешние механические воздействия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Р. А. Буянов, *Хим. пром-сть*, 3 (1996) 151.
- 2 Е. Г. Аввакумов, *Механохимический синтез в неорганической химии*, Наука, Новосибирск, 1991.
- 3 А. В. Восмерилов, В. И. Ерофеев, *Журн. физ. химии*, 69 (1995) 787.
- 4 А. В. Восмерилов, Л. М. Величкина, А. И. Вагин, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2 (1999) 30.
- 5 Г. С. Ходаков, *Успехи химии*, 32 (1983) 860.
- 6 Е. Г. Аввакумов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2 (1994) 541.
- 7 А. А. Кубасов, К. В. Топчиева, В сб.: *Современные проблемы физической химии*, Изд-во МГУ, Москва, 1975, т. 8, с. 309.
- 8 Н. С. Хашагульгова, Т. В. Лимова, С. Н. Хаджиев и др., *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, 20 (1979) 544.
- 9 Дж. Томас, У. Томас, *Гетерогенный катализ*, Мир, Москва, 1969.
- 10 С. И. Колесников, И. М. Колесников, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 6 (1996) 30.