

## Крекинг кумола на обогащенных морденитом модифицированных природных цеолитах

Ф.М. Бобонич<sup>а</sup>, К.И. Патриляк<sup>б</sup>, В.Г. Ильин<sup>а</sup>, З.В. Смелая<sup>а</sup>,  
И.А. Манза<sup>б</sup>, Л.К. Патриляк<sup>б</sup>, В.Н. Соломаха<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,  
Украина, 03039, Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

<sup>б</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Методом гидротермальной обработки клиноптилолитовой и морденит-клиноптилолитовой пород в щелочно-силикатном растворе осуществлено превращение клиноптилолита в морденит. Декаатионированные и деалюминированные формы полученного морденита исследованы в качестве катализаторов крекинга кумола. Установлено, что по скорости дезактивации H-формы значительно превосходят деалюминированные формы синтезированного морденита. Обсуждены причины различного распределения продуктов крекинга кумола на морденит- и фожазитсодержащих катализаторах в зависимости от числа импульсов кумола.

В щелочных реакционных смесях в результате гидротермальной обработки природный клиноптилолит превращается в цеолиты другого структурного типа. Среди них, в частности, жисмондин, представляющий интерес как эффективный поглотитель катионов стронция и цезия [1], и фожазит [2], являющийся активным компонентом современного катализатора крекинга [3, 4]. Помимо фожазита используют также цеолиты типа пентасила – ZSM-5 [5]. В настоящее время катализаторы крекинга, представляющие собой цеолитсодержащую микросферу (40–100 мкм), производят путем смешения чистых цеолитов типа Y или ZSM-5 с матричной компонентой (способ смешения), а также путем синтеза цеолитной фазы в предварительно сформованном до микросферы и термообработанном каолине с использованием последнего в качестве источников кремния и алюминия (способ *in situ*) [3]. Структурное превращение клиноптилолита в фожазит заслуживает внимания как еще один возможный способ получения катализатора крекинга. Промышленные катализаторы последнего поколения содержат до 50 % цеолитной фазы [5] и, следовательно, известные трудности полного превращения клиноптилолита в микрогранулах цеолитовой породы в фожазит [2] в данном случае не могут рассматриваться как препятствия для реализации метода.

Такой способ мог бы стать разновидностью способа *in situ* со всеми достоинствами последнего, в частности высокой стабилизирующей эффективностью матричной фазы по отношению к цеолитной благодаря их взаимной генетической связи [6, 7].

В данной работе изучены каталитические свойства образцов химически модифицированного морденита, синтезированного путем структурного превращения природного клиноптилолита и морденит-клиноптилолитовой породы. Отличающаяся высокой кислотно-

стью водородная форма морденита не относится к эффективным катализаторам крекинга, что обусловлено, прежде всего, высокой скоростью дезактивации данного катализатора [8, 9]. Результаты исследования импульсным методом крекинга кумола [10] свидетельствуют о том, что по сравнению с широкопористыми (HY, HKL) и среднепористыми (HZSM-5, HZSM-8, HZSM-11) цеолитами H-морденит характеризуется наибольшей скоростью дезактивации. Регулирование пористой структуры и состава каркаса морденита за счет кислотной и последующей термопаровой обработок позволяет, однако, повысить эффективность этого цеолита как катализатора крекинга вакуумного газойля [11].

В опытах по структурному превращению клиноптилолит → морденит использовали измельченные до размера частиц менее 0,25 мм природный клиноптилолит и морденит-клиноптилолитовую породу (соотношение морденит:клиноптилолит = 1:1) закавказских месторождений Сокирица и Липча соответственно. Фазовый и химический составы клиноптилолитовой и морденит-клиноптилолитовой пород приведены ранее в работах [1, 12]. В результате структурного и химического модифицирования цеолитов, условия которого представлены в табл. 1, получены образцы 1–4. Фазовый состав образцов контролировали рентгеновским методом (Дрон-3М, CuK<sub>α</sub>, скорость вращения счетчика импульсов 1 °/мин).

С целью определения объема микропор модифицированных образцов снимали изотермы адсорбции *n*-гексана при 293 К после предварительной вакуумтермической дегидратации навесок при 523 К. Каталитические свойства в реакции крекинга кумола изучали при 593 К импульсным методом [13]. Образцами сравнения служили синтетический морденит (Si/Al = 4,9), товарные катализаторы крекинга корпораций Энгельгард и Грейс/Девиссон (США), а также лабораторный

образец микросферического катализатора, синтезированного в ИБОНХ НАН Украины (далее – образцы 5, 6, 7 и 8 соответственно). Цеолитной фазой образцов 6 и 8 является фожазит Y ( $Si/Al = 2,25-2,5$ ), образца 7 – ZSM-5 ( $Si/Al = 15-20$ ).

Таблица 1. Структурное и химическое модифицирование клиноптилолитсодержащих пород

Но- мер образ- ца	Исходный образец для модифици- рования	Способ модифицирования, ста- дии			n, %
		1	2	3	
1	Морденит- клинопти- лолитовая порода	Гидротерма- льная обра- ботка поро- ды в щелоч- но-силикат- ном раство- ре	Ионный обмен в растворе 3М $NH_4Cl$	Деаммо- нирова- ние про- калива- нием при 873 К (2 ч)	0
2	Обработан- ная щелоч- но-силикат- ным раство- ром морде- нит-клино- птилолитов- ая порода	Кислотная обработка в растворе 5М HCl	–	–	21,7
3	Природный клинопти- лолит	Гидротерма- льная обра- ботка поро- ды в щелоч- но-силикат- ном раство- ре	Ионный обмен в растворе 3М $NH_4Cl$	Деаммо- нирова- ние про- калива- нием при 873 К (2 ч)	0
4	Обработан- ный щелоч- но-силикат- ным раство- ром клино- птилолит	Кислотная обработка в растворе 5М HCl	–	–	12,8

Примечание. n – степень деалюминирования.

Согласно полученным дифрактограммам (рис. 1), продукты гидротермальной обработки клиноптилолитсодержащих пород в щелочно-силикатной среде представлены единственной цеолитовой фазой – морденитом. Судя по отсутствию на дифрактограммах гало, аморфной фазы в них практически нет. Результаты адсорбционных измерений свидетельствуют (рис. 2), однако, что объем пор полученных образцов морденита, деалюминированных путем кислотной обработки, заметно ниже объема пор деалюминированного синтетического морденита. Не исключено, что отсутствие корреляции между данными рентгенофазового и адсорбционного исследований обусловлено окклюзией щелочного силиката (или продуктов его превращения в результате кислотной обработки образцов) во внут-

рикристаллических каналах полученного морденита (табл. 1) и недоступности по этой причине части микropop последнего для сравнительно крупных молекул *n*-гексана. В рамках такого подхода может быть объяснена и относительно высокая кислотоустойчивость полученных образцов – степень их деалюминирования при обработке 5М HCl не превышает 22 % (табл. 1), тогда как степень деалюминирования синтетического морденита при обработке даже 2М HCl составляет 61 %.

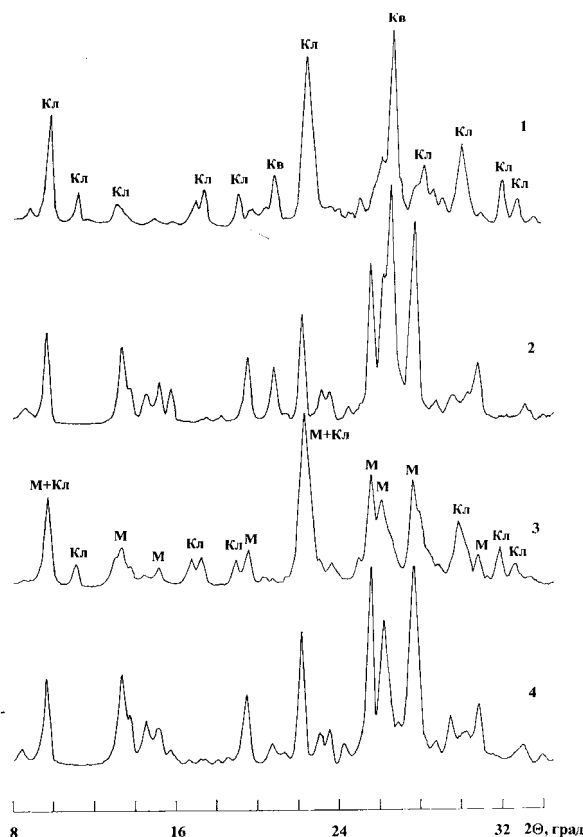


Рис. 1. Дифрактограммы клиноптилолитовой (1, 2) и морденитклиноптилолитовой (3, 4) пород до (1, 3) и после (2, 4) щелочно-силикатной обработки: М – морденит, Кл – клиноптилолит, Кв – кварц

Эффективность полученных в данной работе катализаторов тесно связана с их пористостью: чем выше последняя, тем большее число импульсов кумола не сопровождается существенным снижением величины конверсии (рис. 2, 3). Наиболее устойчивый к дезактивации катализатор 2 получен (табл. 1) в результате кислотного деалюминирования образца, синтезированного путем гидротермальной обработки в щелочно-силикатном растворе морденит-клиноптилолитовой породы. Заметно быстрее дезактивируется образец 4 – продукт кислотного деалюминирования морденита, полученного в результате подобной обработки клиноптилолита. По скорости дезактивации эти образцы превосходят товарный катализатор 7, но уступают товарному и лабораторному образцам 6 и 8. Водородные

формы (образцы 1 и 3) полученного морденита резко дезактивируются уже после нескольких импульсов кумола.

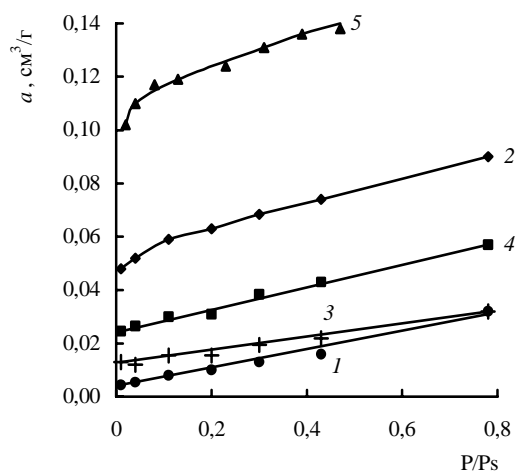


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-гексана на катализаторах (1–4) и деалюминированном синтетическом мордените (5)

Состав десорбирующихся продуктов превращения кумола на деалюминированных образцах полученного морденита, товарных катализаторах и образце 8 приведен в табл. 2. На менее эффективных катализаторах 2, 4 и 7, в отличие от более эффективных образцов 6 и 8, по мере увеличения числа импульсов кумола в целом возрастает выход бензола. Возможно, это связано с различиями спектров кислотности сопоставляемых катализаторов.

В деалюминированных морденитсодержащих катализаторах [14, 15], как и в образце 7 [16], преобладают сильные кислотные центры, тогда как катализаторы 6 и 8 характеризуются относительно равномерным распределением кислотных центров по силе [15, 16]. Общей особенностью всех исследованных образцов является снижение выхода толуола по мере увеличения числа импульсов, что, согласно [16], обусловлено возрастанием льюисовской кислотности в результате коксообразования

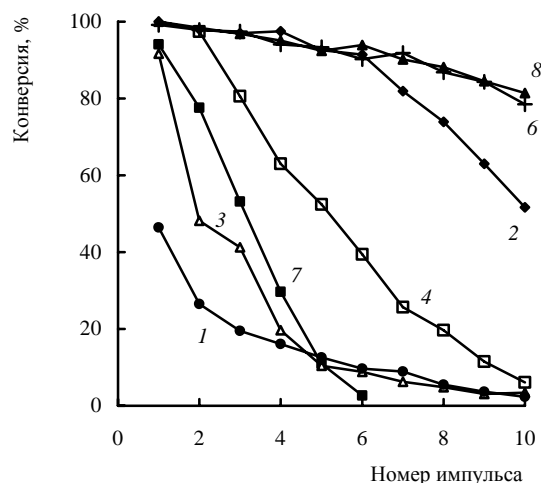


Рис. 3. Конверсия кумола в зависимости от числа импульсов на образцах полученных катализаторов (1–4) и катализаторов сравнения (6–8)

Таблица 2. Распределение (мас. доля, %) продуктов превращения кумола в зависимости от количества импульсов

Номер образца	Продукт крекинга	Номер импульса									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	32,1	24,2	30,0	29,5	27,5	26,8	28,7	28,6	24,1	24,7
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	57,4	63,5	60,2	61,7	62,4	64,7	64,6	67,0	70,9	72,2
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	8,2	8,4	7,8	5,6	5,5	4,3	2,9	1,9	2,5	1,6
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,3	3,9	4,0	3,2	4,6	4,2	3,8	2,5	2,5	1,4
4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	–	27,2	29,7	31,8	27,1	24,6	22,4	23,8	21,9	23,8
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	–	64,0	59,7	60,0	64,6	71,5	71,2	76,2	78,1	76,2
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	–	5,5	5,5	4,2	4,4	3,0	4,3	0	0	0
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–	3,3	5,1	4,0	3,9	0,9	2,1	0	0	0
6	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	26,2	26,4	28,4	26,5	25,1	28,2	26,1	28,5	27,4	27,0
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	62,9	61,7	61,8	61,5	63,4	60,1	65,2	60,2	60,9	61,6
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	7,2	6,5	5,9	6,2	5,9	5,9	4,3	5,0	6,1	4,3
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,7	5,4	3,9	5,8	5,6	5,8	4,4	6,3	5,6	6,1
7	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	30,9	24,6	24,4	17,5	13,8	44,4	–	–	–	–
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	56,7	61,9	61,3	63,6	67,9	55,6	–	–	–	–
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	4,8	3,7	3,2	4,4	0	0	–	–	–	–
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,5	9,8	11,1	14,5	18,3	0	–	–	–	–
8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	31,7	–	34,9	41,9	34,2	33,2	34,2	36,4	32,6	36,5
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	53,7	–	52,4	43,6	53,9	58,3	56,6	53,9	58,0	55,5
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	9,0	–	5,5	6,1	4,5	3,0	3,0	3,0	2,4	1,6
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,6	–	7,2	8,4	7,4	5,5	6,2	6,7	7,0	6,4

Очевидно, что образование кокса (прекурсоров кокса) должно уменьшать эффективный диаметр внутрикристаллических каналов цеолитовой фазы катализаторов и, соответственно, препятствовать диффузии и хемосорбции в этих каналах как молекул кумола, так и наиболее крупных молекул продуктов его превращения, а также уменьшать количество кислотных центров, доступных для этих молекул. Следовательно, по мере увеличения числа импульсов кумола, в первую очередь для катализаторов с более узкопористой активной цеолитной компонентой (в нашем случае – катализаторов на основе морденита), можно ожидать снижения конверсии кумола, увеличения выхода бензола и в меньшей степени пропилена. В рамках такого подхода изменение выходов толуола и этилбензола определяется несколькими факторами. Возрастание суммарного выхода бензола и пропилена естественным образом снижает (в процентном выражении) величину выхода толуола и этилбензола. Вместе с тем усиление молекулярно-ситового эффекта по мере накопления кокса (прекурсоров кокса) в цеолитовых каналах должно увеличивать относительный выход толуола и этилбензола. Одновременно молекулярно-ситовой эффект снижает число сильных кислотных центров, необходимых, согласно предложенному в работе [16] механизму крекинга кумола, для осуществления начальных стадий реакции крекинга кумола с образованием толуола или этилбензола. С учетом распределения электронной плотности в молекуле кумола [16] выход толуола должен быть более чувствителен к содержанию сильных кислотных центров, чем выход этилбензола. В итоге в случае толуола более вероятным представляется снижение его выхода по мере увеличения числа импульсов кумола, а в случае этилбензола более вероятна экстремальная зависимость. Качественно такая картина наблюдается на катализаторах 2, 4 и 7 (табл. 2).

Для катализаторов на основе более широкопористого, чем морденит, фожазита в соответствии с изложенными тенденциями к росту выхода бензола по мере увеличения числа импульсов кумола не наблюдается, выход наиболее крупных молекул крекинга (толуола и этилбензола) в целом выше, особенно при сравнительно большем числе импульсов кумола. Наблюдаемое для фожазитсодержащих катализаторов снижение выхода толуола по мере увеличения числа импульсов кумола можно объяснить эффектом блокировки наиболее сильных кислотных центров за счет хемосорбции кумола и ароматических продуктов его крекинга, в том числе и бензола. В качестве обоснования этого предположения отметим следующее. В целом при сравнительно большом числе импульсов кумола выход этилбензола, для образования которого блокировка самых сильных кислотных центров менее существенна, чем для образования толуола,

сопоставим или даже выше выхода толуола (табл. 2). В результате снижения концентрации сильных кислотных центров в фожазитсодержащем катализаторе крекинга путем его термодаровой обработки выход этилбензола выше, чем толуола, уже в первых импульсах кумола [17]. Кроме того, в большинстве опытов мольное отношение пропилен/бензол в полученных продуктах крекинга кумола ниже стехиометрического, что может быть объяснено хемосорбцией пропилена и его олигомеризацией. Однако в некоторых случаях мольное отношение пропилен/бензол выше стехиометрического (табл. 3), что можно трактовать большей по сравнению с пропиленом хемосорбцией бензола. Необходимо отметить, что имеются некоторые основания рассматривать толуол и этилбензол как продукты радикальных реакций [18, 19], скорость которых, естественно, не может определяться только кислотностью и эффективным диаметром каналов цеолитов.

Таблица 3. Изменение мольного отношения пропилен/бензол в зависимости от типа катализатора и числа импульсов

Номер образца	Номер импульса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	1,04	0,71	0,86	0,89	0,82	0,77	0,82	0,79	0,63	0,64
4	–	0,79	0,93	0,98	0,78	0,64	0,58	0,58	0,52	0,58
6	0,77	0,79	0,85	0,80	0,74	0,87	0,74	0,88	0,83	0,81
7	1,01	0,91	0,74	0,51	0,38	1,40	–	–	–	–
8	1,10	–	1,24	1,79	1,18	1,06	1,12	1,25	1,04	1,22

Таким образом, природный клиноптилолит в щелочно-силикатном растворе при гидротермальных условиях обработки претерпевает превращение в морденит. Деалюминирование последнего за счет кислотной обработки позволяет получить более стабильный катализатор крекинга кумола, чем декатионирование путем термообработки аммониевой формы. Распределение продуктов крекинга кумола на морденит- и фожазитсодержащих катализаторах различно, что может быть связано с различиями кислотных и молекулярно-ситовых свойств морденита и фожазита.

## Литература

1. Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1998, **71** (4), 588.
2. Баррер Р., *Гидротермальная химия цеолитов*, Москва, Мир, 1985.

3. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., Катализаторы процессов глубокой переработки нефти, Москва, Химия, 1992.
4. Scherzer J., *Appl. Catal.*, 1991, **75** (1), 1.
5. Avidan A.A., *AKZO Catalytic Symposium 1991. Fluid Catalytic Cracking*, Ed. by B. van Keulen, Amersfoort (Netherland), AKZO Chem. Div., 1991, 43.
6. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Manza I.A., Taranoookha O.M., *Book of Abstract of 4-th Eur. Cong. on Catalysis (EuropaCat-IV)*, Rimini (Italy), 1999, 122.
7. Патриляк Л.К., Ліхньовський Р.В., Кукушкіна А.В. та ін., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 100.
8. Abbot J., Wojciechowski B.M., *J. Catal.*, 1989, **115** (2), 521.
9. Corma A., Miguol P.J., Orchilles A.V., Koermer G., *Ibid*, 1994, **145** (1), 181.
10. Choudhary V.P., Akolekar D.B., *Ibid*, 1990, **125** (1), 143.
11. Lee K.-H., Lee Y.-W., Ha B.-H., *Ibid*, 1998, **178** (1), 328.
12. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Патриляк Л.К. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 10.
13. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 2000, **18** (5), 399.
14. Patrylyak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 129.
15. Яковенко О., Бобонич Ф., Волошина Ю. та ін., *Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2000, (388), 176.
16. Патриляк Л.К., Автореф. дис... канд. хім. наук, Київ, 2001.
17. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 16.
18. Biereubaum H.S., Chiremongkol S., Weiss A.H., *J. Catal.*, 1971, **23** (1), 61.
19. Пуцма М.Л., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т.2.

Поступила в редакцію 28 ноября 2001 г.

## Крекінг кумолу на збагачених морденітом модифікованих природних цеолітах

Ф.М. Бобонич<sup>а</sup>, К.І. Патриляк<sup>б</sup>, В.Г. Ільїн<sup>а</sup>, З.В. Сміла<sup>а</sup>, І.А. Манза<sup>б</sup>, Л.К. Патриляк<sup>б</sup>, В.М. Соломаха<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Україна, 03039, Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16;

<sup>б</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Методом гідротермальної обробки кліноптилолітової та морденіт-кліноптилолітової порід у лужно-силікатному розчині здійснено перетворення кліноптилоліту в морденіт. Декаціоновані та деалюмінізовані форми одержаного морденіту вивчено як катализатори крекінгу кумолу. Встановлено, що за швидкістю дезактивації Н-форми істотно переважають деалюмінізовані форми синтезованого морденіту. Обговорено причини різного розподілу продуктів крекінгу кумолу на морденіт- та фозжзитвмісних катализаторах залежно від кількості імпульсів кумолу.

## Cumene cracking over mordenite enriched modified natural zeolites

F.M. Bobonych<sup>a</sup>, K.I. Patrylak<sup>b</sup>, V.G. Il'in<sup>a</sup>, Z.V. Smelaya<sup>a</sup>, I.A. Manza<sup>b</sup>, L.K. Patrylak<sup>b</sup>, V.M. Solomakha<sup>a</sup>

<sup>a</sup>L.V. Piszhevskij Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 31, prosp. Nauki, Kyiv, 03039, Ukraine, Fax: (044)265-62-16;

<sup>b</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044)573-25-52

The transformation of clinoptilolite and clinoptilolite-mordenite rocks into mordenite by means of their hydrothermal treating in the alkaline silicate solution has been realized. Decationated and dealuminated forms of mordenite obtained have been studied as cumene cracking catalysts. H-forms after their deactivation rate have been ascertained to be essentially ranked before the dealuminated forms of mordenite synthesized. Causes of the different distribution of cracking products over the mordenite- and faujasite-containing catalysts depending on the number of cumene pulse number have been considered.