

## Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации *n*-гексана

Ф.М. Бобонич<sup>а</sup>, К.И. Патрляк<sup>б</sup>, Н.Н. Левчук<sup>б</sup>, И.Н. Цупрык<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

На основе природного клиноптилолита, синтетического Na-морденита и их H-форм получены Pd-содержащие катализаторы гидроизомеризации *n*-гексана. Как и в случае морденит-клиноптилолитовых пород, активация этих цеолитов соляной кислотой позволяет получать более эффективные, чем в случае активации серной кислотой, катализаторы. В отличие от морденит-клиноптилолитовой породы кислотная обработка H-форм клиноптилолита и морденита не повышает их каталитическую активность по сравнению с таковой dealюминированных нативных образцов индивидуальных цеолитов. Селективность образования 2,2-диметилбутана на различных катализаторах возрастает с увеличением конверсии *n*-гексана.

Исследование катализаторов гидроизомеризации *n*-гексана на основе dealюминированных морденит-клиноптилолитовых пород Закарпатского месторождения показало [1], что с ростом содержания в породе клиноптилолита величина конверсии *n*-гексана и выход 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ), изомера с более высоким, чем у 2-метилпентана (2-МП) и 3-метилпентана (3-МП), октановым числом, снижаются. Предварительное декатионирование породы с повышенным (массовая доля 50 %) содержанием клиноптилолита путем замещения ее обменных катионов (Ca > K > Na > Mg) [2] на катионы аммония с последующим прокаливанием NH<sub>4</sub>-формы при 673 К и кислотной обработкой (5 М HCl) образующейся H-формы позволяет получить катализатор, по своим свойствам близкий катализатору на основе синтетического морденита. Значительное влияние на каталитические свойства морденит-клиноптилолитовых катализаторов оказывает и способ кислотного dealюминирования цеолитсодержащих пород, а именно – природа кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Представляют интерес исследования влияния способа химического модифицирования индивидуальных компонентов – пород, изученных в работе [1], клиноптилолита и морденита – на свойства катализаторов на основе этих цеолитов.

В опытах использована цеолитовая порода месторождения Дзегви (Грузия), содержащая мас. доли 95 % клиноптилолита и синтетический Na-морденит (Si/Al = 4,9) производства ОА “Сорбент” (Нижний Новгород, Россия) по ТУ 38.102.168-85. Для получения аммониевой формы частицы породы (0,5–1 мм) обрабатывали при температуре водяной бани 1М раствором NH<sub>4</sub>Cl в течение 3 ч при соотношении твер-

дой и жидкой фаз (по массе) Т:Ж = 1:10. С целью получения декатионированной формы NH<sub>4</sub>-клиноптилолит прокаливали на воздухе в течение 2 ч при 873 К. Кислотное dealюминирование (HCl) исходной и декатионированной (водородной) форм породы проводили при температуре водяной бани в течение 3 ч, Т:Ж = 1:10. В случае синтетического морденита получение NH<sub>4</sub>-формы, ее декатионирование, кислотную обработку исходной натриевой и водородной форм проводили с использованием порошкообразного цеолита в тех же условиях, что и для клиноптилолита.

Адсорбционные измерения проводили при 293 К на образцах, предварительно вакуумированных при 623 К. По полученным данным определяли величину объема микропор по *n*-гексану (по значению адсорбции при относительном давлении P/P<sub>s</sub> = 0,4) и воде (путем анализа адсорбционных данных с применением известного уравнения изотермы адсорбции теории объемного заполнения микропор). Перед исследованием каталитических свойств dealюминированных образцов в них методом ионного обмена вводили мас. доли 0,5 % палладия в виде аммиаката. Катализаторы на основе синтетического морденита после нанесения палладия таблетировали прессованием, дробили и отбирали фракцию с размером частиц 0,5–1 мм. Методики восстановления образцов в атмосфере водорода и исследование каталитических опытов были те же, что и в работе [1].

Как видно из данных табл.1, предварительное декатионирование клиноптилолита резко повышает его кислотоустойчивость и снижает доступность микропор активированных кислотой образцов по отношению к молекулам воды и, особенно, *n*-гексана (отношение объемов микропор W/W<sub>0</sub> снижается).

Таблица 1. Влияние кислотной обработки на химический состав (Si/Al), а также объем микропор по воде ( $W_0$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и *n*-гексану ( $W$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) исходной (образцы 1–5) и декатионированной (образцы 6–10) форм природного клиноптилолита

Номер образца	Концентрация кислоты, моль/л	Si/Al	$W_0$	W	W/ $W_0$
1	0	4,55	0,149	0,017	0,11
2	0,5	5,90	0,155	0,042	0,27
3	1	6,70	0,161	0,049	0,30
4	3	11,30	0,157	0,074	0,47
5	5	37,90	0,149	0,068	0,46
6	0	4,55	0,132	0,013	0,10
7	0,5	5,30	0,147	0,031	0,21
8	1	5,70	0,149	0,032	0,21
9	3	5,90	0,142	0,028	0,20
10	5	7,40	0,149	0,043	0,29

Эффект роста кислотоустойчивости в результате предварительного декатионирования имеет место и в случае синтетического морденита (табл. 2). Он может быть обусловлен, в частности, возникновением в клиноптилолите и мордените при их декатионировании сильных брэнстедовских кислотных центров [3, 4], взаимодействующих с водой с образованием ионов гидроксония, распад которых, согласно механизму dealюминирования цеолитов Р.Баррера и М.Макки [5], лимитирует выход атомов алюминия из каркаса цеолитов при их кислотной обработке.

Таблица 2. Влияние кислотной обработки на химический состав (Si/Al), а также объем микропор по воде ( $W_0$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и *n*-гексану ( $W$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) исходной и декатионированной форм синтетического морденита

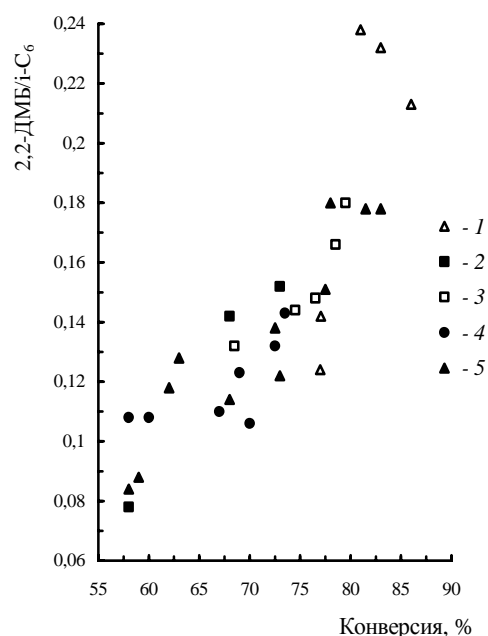
Номер образца	Исходный образец	Кислота	Si/Al	$W_0$	W	W/ $W_0$
1	NaM	2M HCl	14,1	0,172	0,140	0,81
2	NaM	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,5	0,171	0,140	0,82
3	NM	Без кислотной обработки	4,9	0,148	0,080	0,54
4	NM	2M HCl	7,9	0,154	0,112	0,73
5	NM	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,0	0,156	0,109	0,70

Результаты исследования каталитических свойств модифицированных образцов клиноптилолита (табл. 3) показывают, что конверсия *n*-гексана и выход 2,2-ДМБ возрастают с увеличением степени предварительного dealюминирования природного цеолита (образцы 3–5).

Предварительное декатионирование и последующее dealюминирование клиноптилолита не приводят, как в случае генетической смеси клиноптилолита и морденита [1], к росту конверсии *n*-гексана и выхода 2,2-ДМБ (образцы 5, 10). В определенной мере этот эффект может быть обусловлен более низкой доступностью микропор образца на основе dealюминирован-

ного декатионированного клиноптилолита для молекул *n*-гексана по сравнению с доступностью микропор dealюминированного исходного нативного клиноптилолита (табл.1), хотя однозначной связи между этими характеристиками катализаторов не наблюдается. Например, по *n*-гексану объем микропор образца 4 выше такого образца 5, степень dealюминирования первого ближе к оптимальной (9,0) [2], а следовательно, и число сильных кислотных центров приближается к оптимуму, однако эффективность образца 5 как катализатора выше таковой образца 4.

Результаты исследования каталитических свойств образцов на основе синтетического морденита (табл. 4) показывают, что предварительное декатионирование цеолита с последующим его dealюминированием также не приводит к росту конверсии *n*-гексана и выхода 2,2-ДМБ по сравнению с этими показателями для образцов катализаторов, полученных путем кислотной обработки исходной натриевой формы цеолита.



Зависимость относительного содержания 2,2-ДМБ в изогексанах при изомеризации *n*-гексана на образцах сульфатированного диоксида циркония (1), dealюминированных H-формах морденит-клиноптилолитовых пород (3,4), H-формах синтетического морденита (2) и фожазита (5)

Как и в случае природной генетической смеси морденита и клиноптилолита [1], катализаторы на основе синтетического морденита, при получении которых использовали серную кислоту, менее эффективны, чем полученные с применением соляной кислоты. Можно констатировать также, что активность и селективность катализаторов на основе H-форм клиноптилолита и морденита, не подвергшихся кислотной обработке, заметно ниже, чем в случае dealюминированных в результате такой обработки образцов (табл. 3, 4).

Таблица 3. Каталитические свойства образцов модифицированного клиноптилолита в реакции гидроизомеризации *n*-гексана

Но- мер об- разца	Темпе- ратура, К	Состав катализата, мас. доля, %					Конверсия, %	Содержание <i>i</i> -C <sub>6</sub> мас, доля, %.	Селективность по <i>i</i> -C <sub>6</sub> . %*	2,2-ДМБ/ <i>i</i> -C <sub>6</sub> , %
		<C <sub>6</sub>	2,2-ДМБ	2МП	3МП	<i>n</i> -C <sub>6</sub>				
3	573	0,58	0,03	4,14	2,84	92,41	7,6	7,01	92,2	0
4	548	1,18	0,24	6,78	5,20	86,62	13,4	12,22	91,2	2,0
	573	1,21	1,38	18,20	11,46	67,05	32,9	31,74	96,4	4,0
5	548	0,06	1,55	16,82	9,71	71,89	28,1	28,08	99,9	5,5
	573	1,82	4,92	30,03	16,83	47,21	52,8	51,76	98,1	9,5
6	573	1,65	следы	2,69	2,41	93,32	6,7	5,03	75,1	0
10	523 548	1,00	0,26	6,39	4,15	88,20	11,8	10,8	91,5	2,0
	573	1,29	1,08	14,44	8,41	74,88	25,1	23,93	95,3	5,0
		1,48	2,78	30,06	15,35	50,33	49,7	48,19	97,0	6,0

\* На превращенный *n*-гексан.

Таблица 4. Каталитические свойства образцов модифицированного синтетического морденита

Но- мер об- разца	Темпе- ратура, К	Состав катализата, доля мас, %					Конверсия, %	Содержание <i>i</i> -C <sub>6</sub> ,% мас	Селективность по <i>i</i> -C <sub>6</sub> ,%*	2,2-ДМБ/ <i>i</i> -C <sub>6</sub>
		<C <sub>6</sub>	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	<i>n</i> -C <sub>6</sub>				
1	523	0,86	2,88	25,88	13,78	56,66	43,3	42,54	98,2	7,0
	548	1,28	8,53	35,72	19,96	34,51	65,5	64,21	98,0	13,0
	573	3,47	12,01	38,34	21,29	24,89	75,1	71,64	95,4	17,0
2	523	0,85	2,20	15,04	7,68	74,23	25,8	24,92	96,6	9,0
	548	0,93	5,25	26,77	15,31	51,74	48,3	47,33	97,8	11,0
	573	4,38	10,58	36,41	20,59	28,09	71,9	67,53	93,9	16,0
3	523	0,56	0,86	7,24	4,04	87,30	12,7	12,14	95,6	7,0
	548	0,90	2,56	17,21	9,01	70,32	29,7	28,78	96,9	9,0
	573	4,63	4,72	24,36	12,55	53,81	46,2	41,63	90,1	11,0
4	523	0,94	3,46	23,84	12,90	58,86	41,6	40,20	97,8	9,0
	548	0,88	4,45	33,73	18,77	42,17	57,8	56,95	98,5	8,0
	573	4,16	10,36	40,77	17,60	27,11	72,9	68,73	94,3	15,0
5	523	0,56	1,80	12,43	6,81	78,40	21,6	21,04	97,4	9,0
	548	1,06	5,47	27,30	14,11	52,06	47,9	46,88	97,9	12,0
	573	3,58	9,49	35,67	20,31	30,95	69,0	65,47	93,7	14,0

\* На превращенный *n*-гексан

Возможно, что принципиальное отличие в характере влияния предварительного декатионирования с последующим кислотным dealюминированием генетической смеси цеолитов, с одной стороны, а также индивидуальных морденита и клиноптилолита, с другой, на свойства получаемых на их основе катализаторов гидроизомеризации связано с различиями в скорости диффузии молекул *n*-гексана и продуктов его превращения в активированных кислотой образцах морденита и клиноптилолита. Исходя из данных Д. Брека [6], табл. 1 и существенного различия каталитических свойств декатионированных цеолитов (табл. 3, образец 6, табл. 4, образец 3), сопротивление диффузии гексанов в каналах dealюминированных клиноптилолита должно быть выше, чем в случае морденита. Не исключено, что в тесной генетической смеси морденита и клиноптилолита последний уве-

личивает сопротивление диффузии гексанов в гранулах катализатора, а это, согласно исследованиям гидроизомеризации алкилароматики [7], равно как и гидроконверсии *n*-гексана на морденитовом катализаторе [8] и других каталитических системах [9], способствует росту активности катализатора.

Вместе с тем необходимо, отметить, что авторы работы [10] не относят диффузионные ограничения к факторам, определяющим каталитическую активность морденита в гидроконверсии *n*-гексана, а в работе [11] увеличение активности морденита в гидроизомеризации *n*-гексана в результате кислотной обработки цеолита, наоборот, связывают со снижением диффузионных ограничений.

Таким образом, можно сделать следующее заключение, что в дальнейших исследованиях нуждается и связь между размером пор катализаторов, селективно-

стью образования 2,2-ДМБ и кинетическим диаметром молекул [6]. Согласно бимолекулярному механизму изомеризации *n*-гексана [12], образование 2,2-ДМБ в сравнительно узких внутрикристаллических каналах деалюминированного морденита должно быть затруднено. Из сопоставления результатов исследования гидроизомеризации *n*-гексана на платинусодержащих образцах сульфатированного диоксида циркония [13] и ультрастабильного фожазита [14], палладийсодержащих деалюминированных H-формах морденит-клиноптилолитовых пород [1, 2] и исследованных в данной работе деалюминированных H-форм синтетического морденита (рисунок) следует, что селективность образования 2,2-ДМБ возрастает с увеличением конверсии *n*-гексана. Точки на рисунке для катализаторов на основе морденита и морденитсодержащих пород в целом не нарушают тенденцию, наблюдаемую для более широкопористых, чем морденит, фожазита и сульфатированного диоксида циркония.

### Литература

1. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (11), 1836.
2. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Y.G. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1998, 174 (1/2), 187.

3. Мишин И.В., Бруева Е.Р., Капустин Г.И., *Кинетика и катализ*, 1997, **38** (4), 626.
4. Цицишвили Г.В., Кобаладзе Е.В., Дубинин М.И. и др., *Синтез цеолитов с разнорядными катионами*, Тбилиси, Мецниереба, 1986, 83.
5. Barrer R.M., Makki M.B., *Can. J. Chem.*, 1964, **42** (6), 148.
6. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита*, Москва, Мир, 1976.
7. Wei J., *J. Catal.*, 1982, **76** (2), 433.
8. Aboul-Gheit A.K., Ghoneim S.A., Al-Owais A.A., *Appl. Catal. A: General*, 1998, **170** (1), 277.
9. Satterfield C.N., Sherwood T.K., *The Role of Diffusion in Catalysts*, Addison – Wesley, Reading, MA, USA, 1963.
10. Almanza L.O., Narbeshuber T., d'Araugo P. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **178** (1), 39.
11. Tromp M., Van Bokhoven J.A., Carriga Ovstenbrink M.T. et al., *J. Catal.*, 2000, **190** (2), 209.
12. Bolton A.P., Lanewala M.A., *J. Catal.*, 1970, **18** (1), 1.
13. Brei V.V., Fraissard J., Melezhyk A.V. et al., *Chem., Phys. Technol. Surf.*, 2001, Is. 4–6, 99.
14. Козлов Н.С., Урбанович И.И., Русак М.Ф., *Ультрастабильные цеолиты*, Минск, Наука и техника, 1979.

Поступила в редакцию 26 ноября 2001 г.

## Вплив хімічного модифікування на каталітичні властивості клиноптилоліту та морденіту в реакції гідроізомеризації *n*-гексану

Ф.М. Бобонич<sup>а</sup>, К.І. Патриляк<sup>б</sup>, М.М. Левчук<sup>б</sup>, І.М. Цуприк<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, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; Факс: (044)573-25-52

На основі природного клиноптилоліту, синтетичного Na-морденіту та їх H-форм одержано Pd-вмісні катализатори гідроізомеризації *n*-гексану. Як і у разі морденіт-клиноптилолітових порід, активація цих цеолітів соляною кислотою дозволяє одержати більш ефективні, ніж у випадку активації сірчаною кислотою, катализатори. На відміну від морденіт-клиноптилолітової породи кислотна обробка H-форм клиноптилоліту та морденіту не підвищує їх каталітичну активність порівняно з такою деалюмінованих нативних зразків індивідуальних цеолітів. Селективність утворення 2,2-диметилбутану на різних катализаторах зростає зі збільшенням конверсії *n*-гексану.

## Influence of chemical modification on catalytic properties of clinoptilolite and mordenite in *n*-hexane hydroisomerization

*F.M. Bobonych<sup>a</sup>, K.I. Patrylak<sup>b</sup>, M.M. Levchuk<sup>b</sup>, I.M. Tsupryk<sup>b</sup>, V.M. Solomakha<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup>L.V.Pisarzhevskij 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 *n*-hexane isomerization Pd-containing catalysts on the basis of natural clinoptilolite, synthetic Na mordenite and their H forms have been synthesized. It has been shown, that the activation of these zeolites by HCl similar to mordenite-clinoptilolite rocks activation allows to prepare more effective catalysts than in case of activation by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In contrast to the mordenite-clinoptilolite rock, the acidic treatment of clinoptilolite and mordenite H forms does not increase their catalytic activity in comparison with the activity of the dealuminated native samples of individual zeolites. It has been shown that the selectivity of 2,2-dimethylbutane formation over the different catalysts increases with the increase of *n*-hexane conversion.

### ПОДАРУЙ СОБІ ЧИСТУ ПИТНУ ВОДУ – ЗАПОРУКУ МІЦНОГО ЗДОРОВ'Я!

Розроблено високоефективний неорганічний коагулянт-флокулянт “Сизол-2500” для очищення питної води. Реагент “Сизол-2500” може використовуватися під час очищення будь-яких природних вод на діючих системах водопідготовки без зміни існуючих технологій водоочищення. Готується на доступній вітчизняній сировині при нормальних температурах і тиску.

В основу отримання реагенту “Сизол-2500” покладена принципова можливість одержання стабілізованих золь кремнезему (до 20 % SiO<sub>2</sub> і вище) в присутності каталітичних систем, тобто таких золь, в яких процеси агрегації-полімеризації або повністю виключаються з самого початку, або швидко припиняються. Разом з тим використані поліфункціональність кремнієвої кислоти та здатність її утворювати з металами зв'язок, подібний хелатному, що значно розширює діапазон практичного використання таких систем. Систематичні дослідження реагенту “Сизол-2500” визначили ряд його унікальних властивостей: коагулюючих, флокулюючих, іонообмінних, комплексо- і хелатоутворюючих.

Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку реагенту та одержано дозвіл МОЗ України для його використання за призначенням. Розроблено Технічні умови на реагент і Технологічний регламент на процес його отримання та використання. Проведено дослідно-промислові випробування на Богуславській станції водопідготовки, які показали високу ефективність “Сизол-2500”.

Телефон: 559-04-95