

УДК 544.47:661.183.6

## ДИНАМІЧНА КАТІОННА КОНФІГУРАЦІЯ ПОЛІКАТІОН-ДЕКАТІОНОВАНОЇ ФОРМИ ЦЕОЛІТУ ТИПУ X

Репецький І.А., Патриляк К.І. \*, Патриляк Л.К., Яковенко А.В.

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України  
вул. Мурманська, 1, Київ, 02660, Україна*

*Катіони, що компенсують негативні заряди алюмокисневих тетраедрів цеолітів, є активними центрами цеолітних каталізаторів. Вони, однак, не є жорстко фіксованими в окремих позиціях цеолітної структури, характеризуючись певними ступенями свободи. Активність каталізаторів на основі цеолітів визначається не лише їх катіонним складом, але й локалізацією катіонів у межах цеолітного кристала, а тому інформація щодо катіонної конфігурації цеолітних каталізаторів є важливою з точки зору активності зразків. Разом з тим, визначення локалізації катіонів не є простим завданням, оскільки вимагає застосування не завжди доступних для пересічного дослідника сучасних фізичних методів. Цінну інформацію в цьому відношенні можна одержати застосуванням добре опанованого методу термопрограмованої десорбції аміаку.*

### ВСТУП

З хімічної точки зору цеоліт являє собою неорганічний полімер, складений алюмокисневими та кремнекисневими тетраедрами [1]. Негативний заряд кожного алюмокисневого тетраедра компенсується катіонами. Як правило, це – катіони натрію, здатні обмінюватись (зі збереженням правила валентності) на інші катіони, в тому числі на протони. Обмінні катіони, як і протони, є каталітично активними центрами, а тому здатність до іонного обміну перетворює натрієві форми цеолітів, які, за невеликими винятками, є лише адсорбентами, на каталізatori кислотної природи [2], ефективні у карбоній-іонних реакціях, передусім у перетвореннях вуглеводнів. Ці перетворення лежать в основі таких процесів нафтопереробки та нафтохімії як каталітичний крекінг нафтових фракцій, алкілування ізопарафінових і ароматичних вуглеводнів олефінами, ізомеризація й ароматизація нормальних парафінів, диспропорціонування моноалкілзаміщених ароматичних вуглеводнів у бензол та діалкілзаміщену ароматику тощо. Загальна річна потужність перелічених процесів за сировиною перевищує сьогодні 1 млрд. тонн, що еквівалентно приблизно чверті річного світового нафтовидобутку. Цеоліти є активною фазою переважної більшості сучасних каталізаторів нафтопереробки та нафтохімії.

Наймасовішим, продукованим нині каталізатором цеолітної основи, є каталізатор крекінгу на базі фожазиту – цеоліту типу Y. В інтенсивній розробці знаходиться твердий каталізатор алкілування ізобутану бутенами [3–5], процесу, супутнього каталітичному крекінгу, оскільки алкілування ефективно утилізує бутан-бутенову фракцію, якої в цьому процесі утворюється до 15%. Твердий каталізатор покликаний замінити використовувані в даний час висококонцентровані сірчану та фтористоводневу кислоти. Найперспективнішими твердими каталізаторами алкілування є кислотні цеоліти [6, 7], передусім фожазити типу X [8–11].

Компенсуючі катіони у стані рівноваги, тобто в ідеалізованому стані, займають в окремих елементах цеолітної структури певні, енергетично найвигідніші позиції. Разом з тим, катіони не є жорстко фіксованими частинками у цих позиціях і зберігають значні ступені свободи, які можуть проявитись за певних, завжди нерівноважних, реальних умов застосування цеолітів чи проведення над ними тих чи інших процедур. А тому відомості про поведінку катіонів у процесі використання цеолітів є важливими.

Метою даної роботи є вивчення термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку з полікатіон-декатіонованих форм фожазиту типу X задля одержання інформації щодо катіонної конфігурації зразків.

\* контактний автор [kipatrylak@ukr.net](mailto:kipatrylak@ukr.net)

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтезовано два зразки на основі цеоліту NaX виробництва АТ "Сорбент" (Нижній Новгород, Росія) за ТУ 38.102168-85. Співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також статична ємність ( $\text{cm}^3/\text{г}$ ) за водою і бензолом – 2.3; 0.30 та 0.29, відповідно. Структуру цеоліту підтверджено рентгенографічно. Іонообмінні розчини готували на основі солей: амонію азотнокислого, ч.д.а. (ГОСТ 22867-77), Україна; кальцію азотнокислого 4-водного, ч.д.а. (ГОСТ 4142-77), Україна; лантану азотнокислого 6-водного ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ч.д.а. (ТУ 6-09-4676-78), "Реахим". ТПД аміаку проводили з використанням хімічно-чистих газоподібних гелію та аміаку.

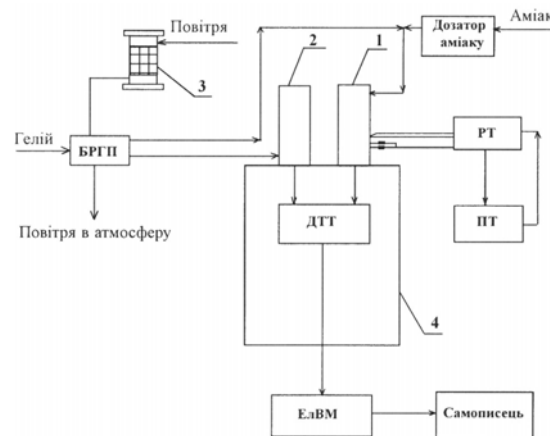
Зразок 1 одержували 4-разовим обміном, по 2 год кожен, нативного натрію на кальцій із 0.5M розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в обертовому автоклаві з нержавіючої сталі при  $140^\circ\text{C}$ , з наступним 2-разовим введенням в NaCa-форму за такої ж процедури лантану із 0.5M розчину  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Насамкінець у NaCaLa-форму вводили амоній з 3M розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дворазовим обміном при  $60^\circ\text{C}$  впродовж 10 хв кожний. При цьому одержано зразок зі співвідношенням  $\text{NH}_4 : \text{La} : \text{Ca} : \text{Na} 20 : 55 : 20 : 5$ . Зразок 2 синтезували шляхом 2-разового обміну вихідного Na на амоній так, як і у випадку зразка 1. У зразку 2 амонієм заміщено 30 % натрію. Після одержання обидва зразки сушили впродовж 10–12 год при  $90\text{--}95^\circ\text{C}$ , а відтак зберігали їх на повітрі.

Використаний метод ТПД аміаку зводиться до термодесорбції останнього в потоці гелію в діапазоні  $200\text{--}500^\circ\text{C}$ . Амiак попередньо хемосорбують на термоактивованому при  $380^\circ\text{C}$  і охолоджену до  $200^\circ\text{C}$  зразку. В процесі термоактивації має місце як дегідратація зразка, так і розклад іонів амонію на амiак і протони, тобто амонійна форма цеоліту стає певною мірою його декатіонованою формою, суттєво впливаючи на формування активного центру цеолітного каталізатора.

Досліджуваний зразок розташовують в мікрореакторі, вмонтованому у хроматографічну схему на місці випаровувача (рис. 1).

Гелій з балона після редукування тиску надходить до блоку регулювання газових потоків (БРГП), який забезпечує постійну витрату газу в робочому 1 та порівняльному 2

реакторах. Після реакторів потоки газу надходять у робочу й порівняльну комірки детектора теплопровідного типу (ДТТ), розташованого в термостаті 4. Температура в реакторах підтримується регулятором температури (РТ), а швидкість її підйому задають програматором ПТ. Сигнал з ДТТ надходить на електричний вимірювальний міст, а після підсилення – на самописець.



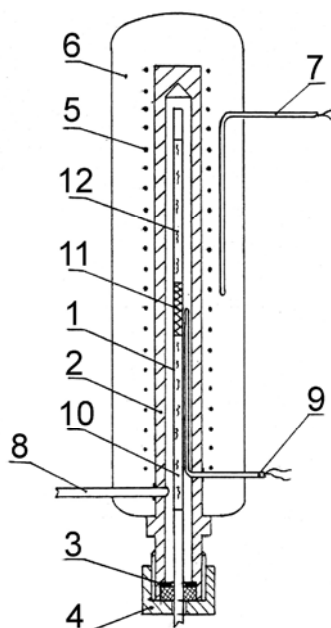
**Рис. 1.** Блок-схема установки ТПД аміаку: 1 – робочий реактор; 2 – порівняльний реактор; 3 – адсорбер-осушувач; 4 – термостат; БРГП – блок регулювання газових потоків; РТ – регулятор температури; ДТТ – детектор теплопровідного типу; ПТ – програматор температури; БПК-20 – електричний вимірювальний міст

Власне мікрореактор 1 з нержавіючої сталі (рис. 2) внутрішнім діаметром 3 мм розташовано в кожусі 2. Потрібну температуру в реакторі підтримують за допомогою ніхромового електронагрівача 5, в теплоізоляцію 6 якого вмонтовано глуху трубку регулюючого платинового термометра опору 7. Газ-носіє через трубку 8 надходить до міжстінного простору, де розташовано також глуху трубку контрольної термопари 9.

Аміак із балона подається на спеціальний кран з дозуючою петлею – дозатор аміаку (рис. 1), звідки порціями під атмосферним тиском інжектуються в потік газу-носія. Після проходження міжстінного простору суміш потрапляє в реактор. Реактор порівняння працює аналогічно, але без подачі аміаку.

Порядок роботи на описаній установці такий. У нижню частину робочого реактора (рис. 2) засипають кварцову кришку 10 з розмірами частинок 0.5–0.2 мм. Далі вносять наважку 11 (100 мг) досліджуваного зразка

(0.063–0.1 мм). Реактор доповнюють кварцовою кришкою 12. Зразок розташовують з таким розрахунком, щоб середина його шару знаходилась на рівні спаю термопари 9.



**Рис. 2.** Мікрореактор установки ТПД аміаку: 1 – реактор; 2 – кожух; 3 – прокладка; 4 – накидна гайка; 5 – електронагрівач; 6 – теплоізоляція; 7 – регульовальний платиновий термометр опору; 8 – трубка подачі газу-носія; 9 – контрольна термопара; 10, 12 – кварцова кришка; 11 – досліджуваний зразок

Особливістю даного реактора є те, що шар досліджуваного катализатора має значну висоту – приблизно 20–25 мм. Реактор монтують у корпусі 2 і з'єднують з ДТГ (рис. 1). За допомогою БРГП в обох реакторах встановлюють потоки гелію –  $10 \text{ см}^3/\text{хв}$ . Зі швидкістю 10 град/хв піднімають температуру до  $50^\circ\text{C}$  і витримують реактори при цій температурі до виходу самописця на нульову лінію. Потім вмикають програматор ПТ, який забезпечує зростання температури з такою ж швидкістю. В процесі прогріву зразка здійснюють його проміжне контрольне термостатування при  $200^\circ\text{C}$  до виходу самописця на нульову лінію. Після цього температуру термопрограмовано підвищують до  $380^\circ\text{C}$ , забезпечуючи подальшу дегідратацію зразка та його деамоніювання, і після досягнення цієї температури систему витримують до виходу самописця на нульову лінію. Реактор охолоджують до  $200^\circ\text{C}$ , знов-

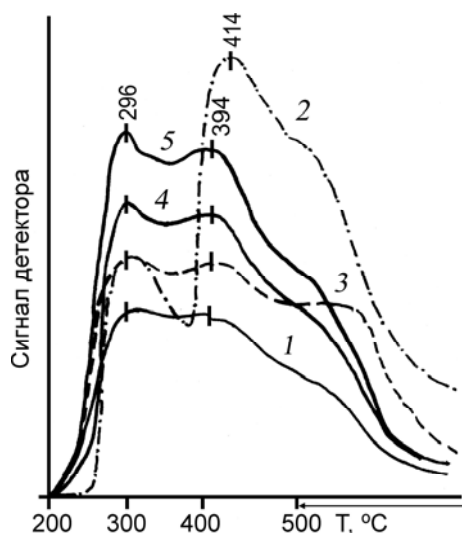
таки з виходом самописця на нульову лінію. На зразок з використанням каліброваної петлі ( $0.77778 \text{ см}^3$ ) подають певне число доз аміаку до проскоку за межі зразка. Зразок з хемосорбованим аміаком витримують в потоці гелію при  $200^\circ\text{C}$  до виходу самописця на нульову лінію, після чого програмовано, з указаною вище швидкістю, піднімають температуру до  $500^\circ\text{C}$ . При досягненні цієї температури програматор автоматично вимикається, після чого добиваються виходу самописця на нульову чи горизонтальну лінії в ізотермічному режимі.

#### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3 наведено п'ять профілів ТПД аміаку для зразка 1, знятих з певними часовими інтервалами. При цьому кожен раз використовували свіжу наважку того чи іншого зразка. Неочікувано кожен раз одержували нову залежність ТПД аміаку – переважно з вельми істотною різницею величини площ під профілями ТПД при схожій, одночасно, конфігурації чотирьох кривих і однакових перших температурних максимумах ( $296^\circ\text{C}$ ) для всіх п'яти кривих. Профіль 2 радикально відрізняється від решти чотирьох також за конфігурацією: він демонструє чіткий та інтенсивний високотемпературний максимум при  $414^\circ\text{C}$ . Крім того, на спадаючій ділянці цього профілю наявне плече при  $500^\circ\text{C}$ . Відзначимо також достатньо чіткі температурні максимуми при  $395^\circ\text{C}$  на перших чотирьох профілях, які навряд чи перебувають у зв'язку з високотемпературним максимумом на залежності 2.

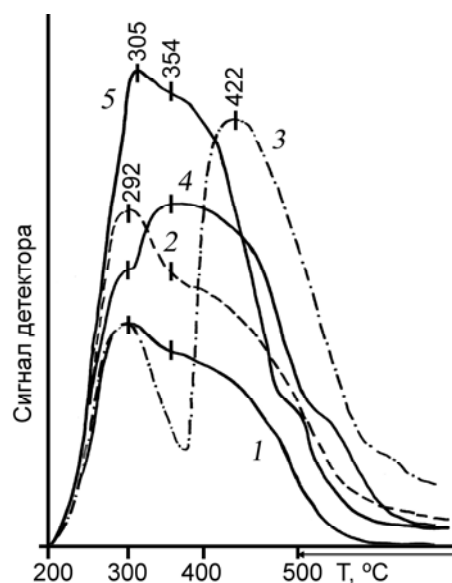
Схожий розкид кривих ТПД показує значно простіший за катіонним складом зразок 2, для якого теж знято п'ять залежностей з різними часовими інтервалами (рис. 4). Цікаво, що залежність 3 даного зразка по суті ідентична залежності 2 зразка 1, з тою відмінністю, що спадаюча вітка залежності 2 зразка 1 має явне плече (рис. 3), якого позбавлена залежність 3 зразка 2. В цілому ж залежності для зразка 2 характеризуються трьома температурними максимумами. Перший і третій із них ( $292$  і  $422^\circ\text{C}$ ) практично збігаються з відповідними температурними максимумами залежностей для зразка 1. Особливий інтерес становить залежність 4: вона характеризується широким температурним максимумом при  $354^\circ\text{C}$ , який

на залежностях 1, 2 і 5 проступає лише як згладжене плече. Цікаво, що сама залежність 4 є немов би чіткою надбудовою до власної висхідної гілки, ідентичної висхідним гілкам залежностей 1 і 2. Що стосується найбільшої за площею залежності 5, то її чіткий температурний максимум при 305 °С пов'язаний швидше за все з точністю його визначення: насправді він є тим самим, що і низькотемпературні максимуми на решті залежностей для обох зразків. Звідси якраз можна оцінити кількісно точність експериментальних даних: перший і другий температурний максимуми знаходяться в діапазоні 292–305 і 414–422 °С, відповідно, а отже, точність їх визначення знаходиться в межах  $\pm(5-7)$  °С, що видається цілком прийнятним.



**Рис. 3.** Термопрограмована десорбція аміаку з каталізатора 1: невдовзі після синтезу зразка та через 21, 48, 92 і 95 днів після його приготування (залежності 1–5 відповідно)

Вкажемо на певну неточність експериментальних даних, пов'язану з різницею між температурою дегідратації зразків (380 °С) і максимальною температурою, яка досягається при термодесорбції аміаку (500 °С). Вона означає, що при температурах термодесорбції, що перевищують 380 °С, фіксується не лише аміак, але й залишкова вода. Однак дана неточність є, по-перше, невеликою і приблизно однаковою для обох зразків, а, по-друге, вона не впливає принципово на картину термодесорбції (рис. 3 і 4) в цілому.



**Рис. 4.** Термопрограмована десорбція аміаку із каталізатора 2: невдовзі після синтезу зразка та через 17, 19, 50 і 51 днів після його приготування (залежності 1–5 відповідно)

Призначення методу ТПД аміаку полягає, як відомо, у визначенні розподілу кислотності за силою в досліджуваних зразках. Якби для кожного зі зразків було знято по одній залежності ТПД, то можна було б обговорювати питання розподілу кислотності. При п'яти ж кривих для кожного зразка, причому кривих, з яких жодна не повторюється, питання розподілу кислотності відходить на другий план (здавалось би, цей розподіл повинен залишатись постійним для зразка даного катіонного складу), а першоплановим стає трактування причини одержаного розкиду експериментальних даних. Цей розкид, безумовно, виходить за межі можливих помилок визначення: наведені на рис. 3 і 4 криві ТПД аміаку дають інформацію, додаткову до інформації про розподіл кислотності за силою – вони відбивають перемінний стан зразків у процесі їх дослідження. Цей стан вдалось виявити завдяки особливостям використаного методу, а саме, завдяки великому співвідношенню висоти використовуваного нами реактора (рис. 2) до його діаметра. Оскільки каталізатор у реакторі знаходиться у вигляді шару висотою 20–25 мм, то, скоріш за все, він виконує роль свого роду хроматографічної колонки, що забезпечує не лише термодесорбцію хемосорбованого аміаку в міру зростання сили кислотних центрів, але й уможливило виявлення додаткових,

перемінних, факторів, які діють у зразках у процесі їх підготовки до хемосорбції аміаку, а також під час термодесорбції останнього. Незвичність одержаних даних і спонукала нас до детального опису використаного експериментального методу.

Наведені дані свідчать про те, що катіони, в тому числі й протони, справді, у процесі роботи зі зразками не є фіксованими у певних позиціях цеолітної структури з мінімальною потенціальною енергією, а характеризуються високою рухливістю.

Різні за величиною площі під кривими ТПД відбивають різну доступність катіонів і протонів для молекул аміаку: чим менша доступність, тим менша площа під відповідною залежністю. Постає питання про причину перемінної доступності. Скоріш за все, вона полягає у більшому чи меншому ступені локалізації катіонів у тих позиціях цеолітної структури, куди не може проникнути аміак. Такими позиціями є гексагональні призми: катіони то більше, то менше зосереджуються саме в них, тому складається враження про зміну їх числа при знятті залежностей ТПД.

Залежності 2 і 3 на рис. 3 і 4, відповідно, характеризують, на нашу думку, термодесорбцію аміаку з протонних центрів, оскільки ці залежності практично ідентичні як для полікатион-декатіонованого зразка 1, так і для частково декатіонованого зразка 2. Дані

залежності свідчать про те, що доступними для молекул аміаку залишились самі протони, а всі чи практично всі катіони передислокувались у недоступні для аміаку позиції цеоліту.

Разом з тим, одержані дані свідчать також про високу рухливість не лише катіонів, але й протонів, коли останні не проявляються на переважній більшості знятих залежностей.

Таким чином, дані з ТПД аміаку дозволяють судити про конфігурацію катіонів у досліджуваному зразку. Вона є динамічною, і це не може не позначатись на властивостях цеолітних катализаторів, їх активності та селективності. Зрозуміло, що у випадку фожазитів оптимальним є розташування катіонів і протонів у великих порожнинах. Тоді від зразка можна очікувати найвищої ефективності. При їх дислокації в гексагональних призмах зразок буде найменш активним, а при розташуванні на зовнішній поверхні цеолітних кристалів втрачатиметься як активність в силу невеликої величини зовнішньої поверхні, так і молекулярно-ситовий ефект цеолітної структури, тобто селективність катализатора.

Порушені в даній статті питання вимагають подальшого вивчення. В тому числі, актуальним виглядає питання щодо можливості цілеспрямованого забезпечення потрібної катіонної конфігурації цеолітного катализатора.

## **Динамическая катионная конфигурация поликатион-декатіонованной формы цеолита типа X**

**Репецкий И.А., Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Яковенко А.В.**

*Институт биорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины  
ул. Мурманская, 1, Киев, 02660, Украина, kpatrylak@ukr.net*

*Катионы, компенсирующие отрицательные заряды алюмоокислородных тетраэдров цеолитов, являются активными центрами цеолитных катализаторов. Они, однако, не фиксированы жестко в отдельных позициях цеолитной структуры, а характеризуются известными степенями свободы. Активность катализаторов на основе цеолитов формируется не только их катионным составом, но и локализацией катионов в пределах цеолитного кристалла, поэтому информация в отношении катионной конфигурации цеолитных катализаторов является важной с точки зрения активности образцов. Вместе с тем, определение локализации катионов не является простой задачей, поскольку требует использования не всегда доступных рядовому исследователю современных физических методов. Ценную информацию в этом отношении можно получить с использованием хорошо освоенного метода термoproграммированной десорбции аммиака.*

## Dynamic cationic configuration of polycation-decationized form of X type zeolite

Repetskiy I.A., Patrylak K.I., Patrylak L.K., Yakovenko A.V.

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Murmanskaya Str., Kyiv, 02660, Ukraine, kipatrylak@ukr.net*

Cations compensating the negative charges of zeolite alumina-oxygen tetrahedra are the active sites of zeolite catalysts. However, they are not fixed strong in separate zeolite structure positions but characterized by some freedom degrees. The activity of zeolite-based is catalyst formed not only by their cation content but also by cation localization in the framework of zeolite crystal, and so the information concerning the cationic configuration of zeolite catalysts is of great importance for the activity of the samples. At the same time, the cation localization determination is not a simple problem because it needs using up-to-date physical methods frequently not accessible for the common investigator. Valuable information in this respect one can get from well learned method of ammonia thermoprogrammed desorption.

**Keywords:** zeolite, cation localization, catalytic activity, thermoprogrammed desorption, active site

### ЛІТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита: Пер. с англ. – Москва: Химия, 1976. – 781 с.
2. Патриляк К.И., Цупрык И.Н., Бортышевский В.А., Байбурский В.Л. О роли обменных катионов в формировании активных центров цеолитных катализаторов алкилирования изопарафинов олефинами // III Всесоюзная конференция «Применение цеолитов в катализе» (11–15 ноября 1985, Москва, СССР). – Тезисы. – С. 7–9.
3. Rao P., Vatcha S.R. Solid Acid Alkylation: Catalyst and Process Performance Criteria and R&D Guidelines // Preprints Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 41, N 4. – P. 685–692.
4. Крылов О.В. Новое в алкилировании // Катализ в промышленности. – 2005. – № 4. – С. 9–13.
5. Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дулякин В.К. Твердокислотное алкилирование изобутана бутенами: путь от выяснения причин быстрой дезактивации катализаторов к технологическому оформлению процесса // Катализ в промышленности. – 2009. – № 1. – С. 28–38.
6. Sievers C., Liebert J.S., Stratmann M.M. et al. Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation // Appl. Catal. A. – 2008. – V. 336, N 1–2. – P. 89–100.
7. Ширязданов Р.Р. Исследование закономерностей получения и применения цеолитсодержащих катализаторов алкилирования изобутана олефинами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2011. – 24 с.
8. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. – Киев: Наукова думка, 1991. – 176 с.
9. Іонін В.О. Кислотність та активність цеолітних катализаторів алкілування ізобутану бутенами: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.13/ ІБОНХ НАН України. – Київ, 2005. – 177 с.
10. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Ionin V.O. et al. Zeolites as the Modern Catalysts for the High Octane Gasoline Component Production // Polish J. Chem. – 2008. – V. 82, N 1–2. – P. 101–107.
11. Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І. Модифікування зовнішньої поверхні цеолітних кристалів – шлях до підвищення їх каталітичної активності // Сб. Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2008. – Вып.14. – С. 429–436.

Надійшла 12.04.2013, прийнята 17.06.2013