

УДК 542.97

СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

С.В. Лысенко, И.О. Крюков, О.А. Саркисов, А.Б. Абикенова, С.В. Баранова,
В.А. Остроумова, С.В. Кардашев, Н.Ф. Ковалева, Э.А. Караханов

(кафедра химии нефти и органического катализа; e-mail: ls@oil.chem.msu.ru)

Мезопористые алюмосиликаты, имеющие удельную поверхность до 1030 м²/г и диаметр пор от 33 до 43 Å, получены с использованием в качестве структурирующих агентов гексадециламина и триблоксополимера полиэтилен- и полипропиленоксида. Изучена их каталитическая активность в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля при 500°C.

Ключевые слова: мезопористые алюмосиликаты, синтез, неионогенные ПАВ, гексадециламин, плуроник P₁₂₃, каталитический крекинг, гидроочищенный вакуумный газойль.

Упорядоченные мезопористые алюмосиликаты в последние годы привлекают внимание исследователей как компоненты гетерогенных катализаторов [1–4]. Впервые они были получены в 1992 г. исследователями фирмы “Mobil” [5]. Подход к синтезу, предложенный авторами [5], заключался в том, что гидроксиды алюминия и кремния осаждаются из раствора, содержащего так называемый темплат, которым служат мицеллы поверхностно-активного вещества (ПАВ). В результате осаждения образуется исходная форма мезопористого материала, весь объем пор которого заполнен молекулами темплата. Затем темплат удаляется прокаливанием образцов на воздухе при 550–600°C. Материалы, полученные в присутствии катионных ПАВ (галогенидов цетилтриметиламмония), имели большие значения удельной поверхности (до 1100 м²/г), объем пор до 0,7 см³/г и диаметр пор от 20 до 100 Å.

Путем варьирования условий синтеза могут быть получены мезопористые алюмосиликаты с достаточно широким спектром физико-химических характеристик [4]. Указанные материалы, подобно цеолитам, могут быть модифицированы с целью придания им необходимых каталитических свойств [6]. Среди рассматриваемого класса материалов наибольший интерес для нефтепереработки и нефтехимии представляют, на наш взгляд, алюмосиликаты, полученные в присутствии неионогенных ПАВ. Это связано с тем, что использование неионогенных ПАВ позволяет получать материалы с диаметром пор от 25 до 500 Å; сопоставимым с размерами молекул большинства веществ, входящих в состав нефтяного сырья. Анализ

литературных данных показал, что наибольшей термической устойчивостью среди мезопористых алюмосиликатов, удовлетворяющих перечисленным требованиям, обладают материалы, синтез которых осуществляется в присутствии гексадециламина (Al–MMS, Al–HMS) и триблоксополимеров полиэтилен- и полипропиленоксида (Al–SBA–15) [7–10]). Поскольку промышленные цеолитсодержащие микросферические катализаторы крекинга нефтяных газойлей подвергаются в процессе эксплуатации воздействию высокой температуры как в реакторе (около 500°C), так и в регенераторе (около 700°C), на наш взгляд, актуально было бы апробировать указанные выше материалы именно в этом процессе.

Цель настоящей работы – получение мезопористых алюмосиликатов в присутствии неионогенных ПАВ и изучение их активности в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля.

Экспериментальная часть

Синтез мезопористых алюмосиликатов осуществляли в присутствии темплатов, которыми служили гексадециламин C₁₆H₃₃NH₂ (HDA) (“Acros Organics”) и сополимер полиэтилен- и полипропиленоксида EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (“Aldrich”). В качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан Si(OEt)₄ (“Acros Organics”), содержание основного вещества не менее 98%. В качестве источника алюминия использовали вторичный бутаоксид алюминия (втор-БуО)₃Al (“Fluka”) и изопропоксид алюминия (изо-PrO)₃Al (“Acros Organics”). Образцы 1 и 2 получали следующим образом. В колбу, снабженную

мешалкой и обратным холодильником, помещали раствор 10,4 г (0,05 моль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в 20 мл этанола, прибавляли раствор 1,23 г (0,005 моль) (*втор*- BuO) $_3\text{Al}$ в 9 мл изопропанола. Смесь интенсивно перемешивали 4 ч при 70°C, затем ее прибавляли при перемешивании к раствору 3 г (0,0125 моль) HDA в смеси 20 мл воды и 30 мл этанола. При этом водно-спиртовой раствор HDA был нагрет до 25°C при синтезе образца 1 и до 30°C при синтезе образца 2. Смесь перемешивали в течение 5 мин и оставляли на 20 ч при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали, сушили 20 ч на воздухе, помещали в муфельную печь, нагревали до 110°C, сушили 4 ч. Образцы нагревали до 200°C со скоростью 2°/мин, выдерживали 3 ч, далее нагревали в течение 1 ч до 600°C и прокаливали в токе воздуха 6 ч при 600°C, затем 3 ч при 650°C.

Синтез образца 3 проводили следующим образом. В полиэтиленовый стакан помещали раствор 3 г (0,0125 моль) HDA в смеси 50 мл воды и 15 мл изопропанола, перемешивали 30 мин при 30°C. Во второй стакан помещали раствор 1,23 г (0,005 моль) (*втор*- BuO) $_3\text{Al}$ в 17,5 мл изопропанола, при перемешивании прибавляли к нему 10,4 г (0,05 моль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$ и 20 мл воды, смесь перемешивали 30 мин. Полученный раствор смеси соединений кремния и алюминия прибавляли при интенсивном перемешивании к раствору HDA в смеси воды и изопропанола, нагретому до 30°C, прибавляли по каплям 20 мл воды и перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч, затем оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, сушили 24 ч на воздухе, дальнейшую сушку и прокаливание проводили в том же режиме, что и в случае образца 1.

Образец 4 получали следующим образом. В колбу помещали 1,64 г (0,008 моль) (*изо*- PrO) $_3\text{Al}$ в 20 мл водного раствора HCl, имеющего pH 1,5. При перемешивании прибавляли 16,8 г (0,08 моль) $\text{Si}(\text{OEt})_4$, перемешивали 3 ч. Полученную смесь при интенсивном перемешивании прибавляли к раствору 8 г (0,0014 моль) $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ в 300 мл водного раствора HCl, имеющего pH 1,5, нагретому до 40°C. Смесь перемешивали 1 ч при 40°C, переносили в герметичную полипропиленовую колбу и помещали ее в термостат, выдерживали 60 ч при 60°C, осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Образец помещали в муфельную печь, медленно нагревали до 110°C, сушили в потоке воздуха 3 ч. Затем медленно в течение 4 ч нагревали до 550°C, прокаливали при указанной температуре 6 ч в потоке воздуха. Харак-

теристики пористой структуры образцов определяли на анализаторе "ASAP-2020" ("Micromeritics") по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350°C. Изотерму адсорбции-десорбции азота снимали при температуре -196°C. Для определения характеристик пористой структуры использовали прибор "ASAP-2020" и стандартное программное обеспечение. Удельная поверхность рассчитана по модели BET при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$, общий объем пор – по модели BJH при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,95$. Анализ состава материала проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии, на приборе "Analyst800" фирмы "PerkinElmer", для чего образцы предварительно сплавляли с флюсом (смесь тетрабората лития и фторида лития), а затем растворяли в винной кислоте.

Мезопористые алюмосиликаты испытывали в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля (интервал выкипания 350–525°C, содержание серы 0,59 мас.%). Крекинг проводили на лабораторной установке проточного типа с закрепленным слоем катализатора, соответствующей стандарту "ASTM D-3907-2003", при температуре 500°C и объемной скорости подачи сырья 15 ч⁻¹. Предварительно образцы прессовали в пресс-форме при давлении 1250 атм, измельчали, отбирали фракцию гранулометрического состава 0,18–0,25 мм. Загрузка образца в реактор 4 см³ (1,5 г). Выход бензина и фракции 200–300°C определяли методом газожидкостной хроматографии с использованием колонки 5% "SE-30/Chromaton-N-AW-DMCS". Состав газообразных продуктов крекинга определяли методом газоадсорбционной хроматографии с использованием двух колонок: молекулярные сита 5A (анализ H₂ и CH₄) и PLOT KCl/Al₂O₃ (анализ газов C₂–C₄). Выход кокса определяли гравиметрически. После проведения крекинга закоксованные образцы регенерировали от кокса в токе воздуха в течение 3 ч при 650°C, после чего проводили следующий цикл – крекинг-регенерацию.

Результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, определяющих каталитические свойства мезопористых алюмосиликатов, является содержание в них алюминия. Так, с ростом содержания алюминия кислотность и активность материалов, синтезированных в одинаковых условиях, как правило, возрастают. Однако при этом наблюдается постепенное снижение их термической устойчивости и уменьшение удельной поверхности. В насто-

ящей работе были синтезированы четыре образца алюмосиликатов с атомным соотношением Si/Al, равным 10. За основу синтеза образцов **1** и **2** были взяты литературные данные по исследованию влияния состава алюмосиликатов Al–MMS, полученных в присутствии додециламина, на их стабильность и активность в крекинге кумола [8, 9]. Следует отметить, что методика синтеза, разработанная в [8], включает в себя стадию нагревания смеси соединений Si(OEt)₄ и (изо-PrO)₃Al при 70°C до ее прибавления к темплату. Указанная процедура, по мнению авторов, способствует образованию связей Al–O–Si, в результате чего в конечных материалах большая часть алюминия входит в структуру алюмосиликата.

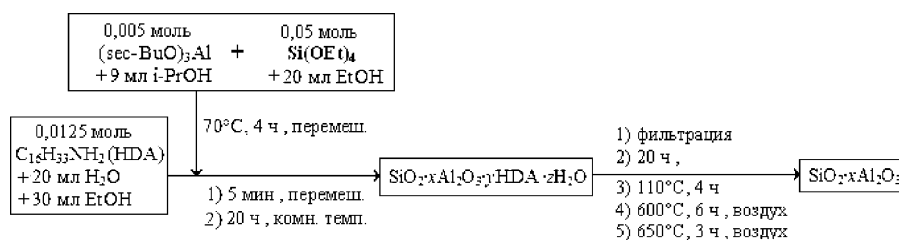
В отличие от методики [8], в которой темплатом служил додециламин, в настоящей работе в качестве ПАВ использовали гексадециламин; источником алюминия служил (втор-БуО)₃Al, поскольку указанное вещество хорошо растворимо в изопропанол. Образцы **1** и **2** получали по схеме.

Смесь соединений кремния и алюминия перемешивали 4 ч при 70°C, а затем прибавляли к раствору гексадециламина в водно-этанольной смеси. При этом раствор темплата термостатировали на водяной бане при 25°C (при синтезе образца **1**) и при 30°C

(при синтезе образца **2**); поскольку при более низких температурах гексадециламин плохо растворим в водно-этанольной смеси. После выдерживания реакционных смесей при комнатной температуре в течение 20 ч полученные осадки были отфильтрованы, высушены и прокалены на воздухе в муфельной печи с использованием ступенчатого нагрева с целью предотвращения разрушения структуры.

Полученные материалы **1** и **2** были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Их изотермы имеют петлю гистерезиса (рис. 1), которая свидетельствует о том, что материалы являются мезопористыми. Характеристики материалов, рассчитанные на основании результатов низкотемпературной адсорбции азота, представлены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, температура реакционной смеси оказывает большое влияние на формирование структуры алюмосиликатов. Так, образец **2**, полученный прибавлением источников кремния и алюминия к ПАВ при 30°C, имеет заметно большую удельную поверхность (670 м²/г) и больший средний диаметр пор, чем образец **1**. Методом атомно-адсорбционной спектроскопии было установлено, что соотношение Si/Al в образце **2** составляет 12:1, т.е. близко соотношению компонентов в реакционной смеси.

С х е м а



Т а б л и ц а 1

Характеристики пористой структуры образцов мезопористых алюмосиликатов

Номер образца	Используемый темплат	D _{пор} , Å	V _{пор} , см ³ /г	S _{уд.} , м ² /г	Si/Al (ат.)
1	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	33	0,65	489	–
2		37	0,78	670	12
3		39	1,11	1030	10
4	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	43	0,66	750	80

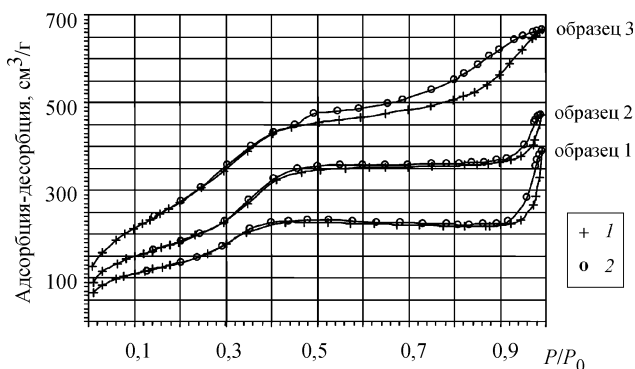


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции образцов 1, 2 и 3:
1 – адсорбция, 2 – десорбция

Опираясь на результаты, полученные в 2006 г. исследователями из Индийского института нефти [9], а также на приведенные выше экспериментальные данные, мы получили мезопористый алюмосиликат (образец 3) с соотношением Si/Al, равным 10:1. Для синтеза использовали те же исходные вещества, что и при получении образцов 1 и 2, при этом несколько отличался состав и соотношение растворителей. В отличие от [9], где в качестве источника алюминия использовали (*изо*-BuO)₃Al, в настоящей работе исходным соединением служил (*втор*-BuO)₃Al. Полученный мезопористый образец 3 обладает высокой удельной поверхностью (1030 м²/г) и средним размером пор 39 Å (табл. 1, рис. 1) Соотношение Si/Al составляет 10:1, что соответствует соотношению компонентов в реакционной смеси. Материалы 1, 2 и 3 имеют достаточно узкое распределение пор по размерам (рис. 2).

Таким образом, варьирование условий синтеза позволяет получать материалы, заметно различающиеся по своим характеристикам. Следует отметить, что все образцы, синтезированные в присутствии гексаде-

циламина, получены с выходами, близкими к количественным, в расчете на взятые соединения кремния и алюминия.

Использование в качестве темплатов триблоксополимеров полиэтилен- и полипропиленоксида (например, при получении материалов типа Al-SBA-15) позволяет проводить синтез мезопористых алюмосиликатов в водной среде без применения органических растворителей [11]. В настоящей работе синтез образца 4 осуществляли по методике, аналогичной описанной в [11], за исключением того, что в качестве источника алюминия использовали (*втор*-BuO)₃Al вместо (*изо*-PrO)₃Al. Полученный материал имел удельную поверхность 750 м²/г и средний диаметр пор 43 Å (табл. 1). Его изотерма адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам представлены на рис. 3. В отличие от образцов 1, 2 и 3 материал 4 помимо мезопор имел также микро- и макропоры (рис. 3, б).

Соотношение Si/Al в реакционной смеси на стадии синтеза образца 4 составляло 10, однако в конечном материале это соотношение составило 80, что может быть связано с неполным осаждением алюминия из реакционной смеси. Подобный эффект отмечен также авторами работы [12], в которой изучалось влияние источника алюминия на свойства материалов типа Al-SBA-15.

Для испытания в качестве компонентов катализаторов крекинга мы выбрали образцы 2 и 4. Поскольку указанные материалы представляли собой мелкодисперсные порошки, то перед испытанием образцы прессовали в пресс-форме, дробили и отбирали фракцию гранулометрического состава 0,18–0,25 мм. Результаты крекинга гидроочищенного вакуумного газойля при 500°C, полученные на проточной лабораторной установке, представлены в табл. 2. Как видно из приведенных данных, образец 2 обладает высокой

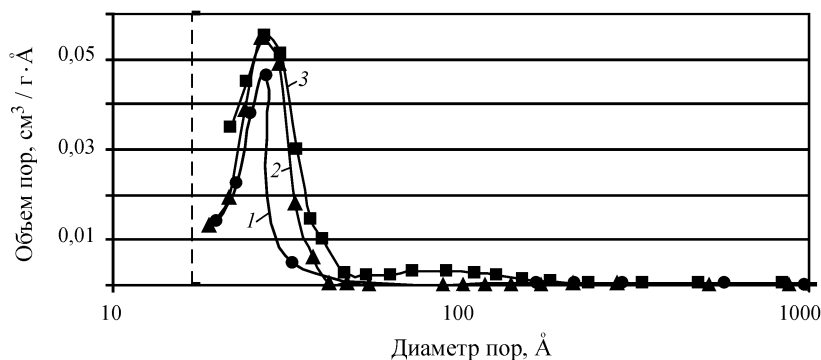


Рис. 2. Распределение пор по размерам образцов 1, 2 и 3

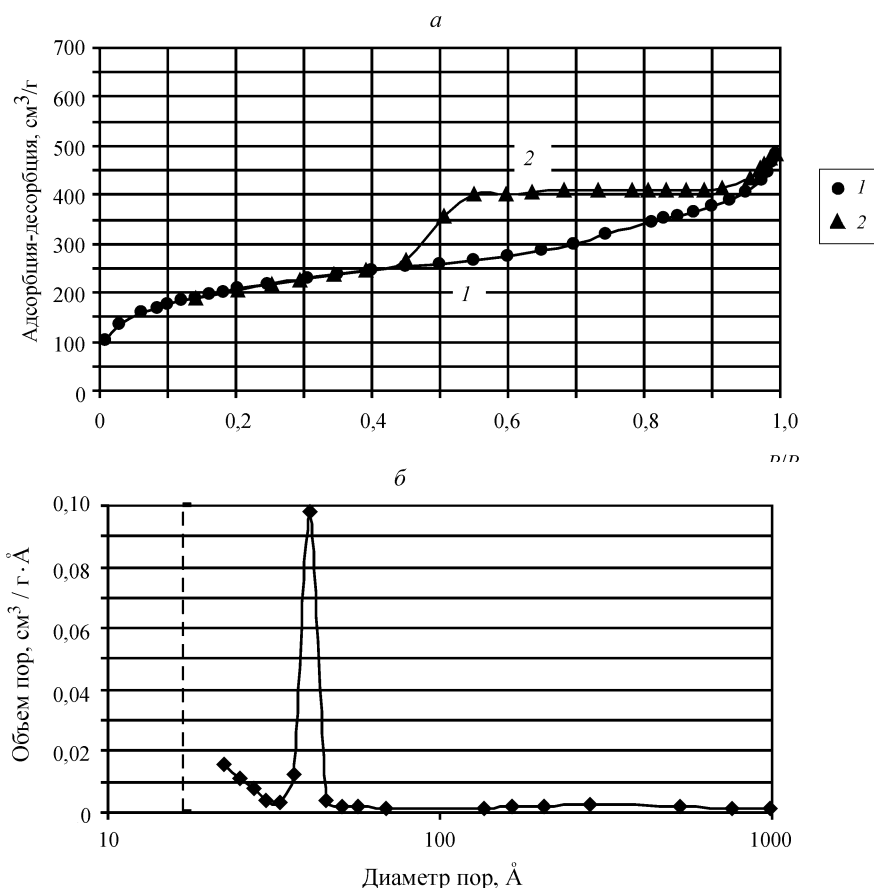


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и распределение пор по размерам (б) образца 4

Т а б л и ц а 2

Результаты крекинга гидроочищенного вакуумного газойля при 500°C

Показатели крекинга	Образец 2	Образец 4
Выход, мас. % :		
бензина	26,8	21,1
фр.200–300°C	26,5	21,0
газов, в том числе:	3,34	3,05
H ₂	0,031	0,019
CH ₄	0,29	0,18
C ₂ H ₆	0,46	0,70
C ₂ H ₄	0,29	0,16
C ₃ H ₈	0,28	0,70
C ₃ H ₆	1,39	0,91
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,43	0,18
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,02	0,03
C ₄ H ₈	0,15	0,17
Конверсия*, мас. %	56,6	45,2

* конверсия приведена без учета образовавшегося кокса.

каталитической активностью. Так, выход бензина составляет 26,8 мас.%, выход фракции 200–300°C – 26,5 мас.%, конверсия – 56,6 мас.%.
 Выход бензиновой фракции на образце 4 составляет 21,1 мас.%, практически столько же образуется фракции 200–300°C. Конверсия газойля составляет 45,2 мас.%, что на 11,4 мас.% ниже, чем конверсия в присутствии образца 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образец 4 менее активен, чем 2. По-видимому, одной из основных причин этого является более низкое содержание в образце 4 алюминия. Показатели крекинга на образцах 2 и 4 все же ниже, чем показатели крекинга этого же сырья в присутствии промышленного цеолитсодержащего катализатора. Так, выход бензина на образце цеолитсодержащего катализатора составил в тех же условиях 30,0 мас.%, выход фракции 200–300°C – 23,7 мас.%, конверсия – 62,6 мас.%.

Следует отметить, что при испытании для каждого из образцов было проведено 15 циклов крекинг-регенерации и было установлено, что в течение этого времени материалы не снижают своей каталитической активности.

Работа проводилась при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Государственный контракт № 02.740.11.0268)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciesla U., Schuth F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. **27**. P. 131.
2. Taguchi A., Schuth F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. **77**. P. 1.
3. Oye G., Sjoblom J., Stocker M. // *Adv. in Colloid and Interface Science.* 2001. **89-90**. P. 439.
4. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // *Appl. Catal. A.* 2003. **253**. P. 545.
5. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. **114**. P. 10834.
6. Viswanathan B., Bindhu J. // *Catal. Rev.* 2005. **47**. P. 1.
7. Mokaya R., Jones W. // *Chem. Commun.* 1996. P. 981.
8. Mokaya R., Jones W. // *J. Catal.* 1997. **172**. P. 211.
9. Chiranjeevi T., Muthu Kumaran G., Gupta J.K., Murali Dhar G. // *Termochimica Acta.* 2006. **443**. P. 87.
10. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N. et al. // *Science.* 1998. **279**. P. 548.
11. Yue Y., Gedeon A., Bonardet J.-L., Melosh N., D'Espinose J.-B., Fraissard J. // *Chem. Commun.* 1999. N 19. P. 1967.
12. Li W., Huang S.-J., Liu S.-B., Coppens M.-O. // *Langmuir.* 2005. **21**. 2078.

Поступила в редакцию 20.01.10

PROPERTIES OF MESOPOROUS ALUMINOSILICATES, PREPARED WITH NON-IONIC SURFACTANTS

S.V. Lysenko, I.O. Krukov, O.A. Sarkisov, A.B. Abikenova, S.V. Baranova, V.A. Ostroumova, S.V. Kardashev, N.F. Kovaleva, E.A. Karakhanov

(Division of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis)

Mesoporous aluminosilicates with specific surface area up to 1030 m²/g and pore diameters from 33 to 43 Å were obtained using hexadecylamine and block-copolymers of polyethylene and polypropylene oxides as structural - directing agents. The synthesized materials were tested in catalytic cracking of hydrotreated vacuum gas oil at 500°C.

Key words: *mesoporous aluminosilicate, synthesis, non-ionic surfactant, hexadecylamine, Pluronic P₁₂₃, catalytic cracking, hydrotreated vacuum gas oil.*

Сведения об авторах: Лысенко Сергей Васильевич – профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ls@petrol.chem.msu.ru); Крюков Илья Олегович – дипломник кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ (939-55-69); Саркисов Олег Алексеевич – магистрант факультета Высшей школы инновационного бизнеса МГУ (939-55-69); Абикенова Айнура Баймукановна – бакалавр кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ (939-55-69); Баранова Светлана Васильевна – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент (939-55-69); Остроумова Вера Александровна – аспирантка кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ (939-55-69); Кардашев Сергей Викторович – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Ковалева Надежда Федоровна – науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук (939-55-69); Караханов Эдуард Аветисович – зав. кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (Kar@petrol.chem.msu.ru).