

## ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ

*Темникова В.А., Герзелиев И.М., Басханова М.Н.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г.Москва*

**Ключевые слова:** ионный обмен, цеолит NaX, гетерогенный катализатор алкилирования, алкилирование изобутана бутиленами.

**Аннотация.** Синтезированы катализаторы алкилирования на основе цеолита NaX, формованного со связующим веществом, двумя методами ионного обмена. Установлено, что катализатор, полученный гидротермальной обработкой, лучше сохранил первоначальную структуру цеолита и обладает более высокой концентрацией кислотных центров.

## AN EFFECTIVE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ISOBUTANE ALKYLATION CATALYST BY BUTYLENES

*Temnikova V.A., Gerzeliev I.M., Baskhanova M.N.*

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis Russian academy of science, Moscow*

**Keywords:** ion exchange, zeolite NaX, heterogeneous alkylation catalyst, isobutane alkylation with butylenes.

**Abstract.** Synthesized alkylation catalysts based on NaX zeolite, molded with a binder, using two ion exchange methods. It was found that the catalyst obtained by hydrothermal treatment better preserved the initial structure of the zeolite and has a higher concentration of acid centers.

В промышленности применяются два процесса алкилирования изобутана олефинами с использованием в качестве катализаторов минеральных кислот – серной и фтористоводородной кислот. Эти кислоты токсичны и опасны в обращении. Альтернативными, безопасными катализаторами в сравнении с промышленными служат твердые кислотные катализаторы, в частности катализаторы на основе цеолитов типа FAU [1, 2]. Цеолитные катализаторы показывают высокую каталитическую активность в реакции алкилирования изобутана бутиленами после проведения ионного обмена с высокой степенью замещения натрия на катионы кальция и редкоземельных элементов [2, 3].

Традиционный метод ионного обмена проводится при температурах до 90°C с перемешиванием над гранулами. При этом необходимы промежуточные стадии сушки и прокаливания обработанного цеолита после каждого обмена. Метод трудоемок и занимает много времени. Более технологичным способом ионного обмена является гидротермальная обработка в автоклаве, которая позволяет исключить промежуточные стадии сушки и прокаливания между обработками цеолита.

Цель работы – сравнение методов ионного обмена (ИО) цеолита NaX, формованного со связующим веществом, для получения катализаторов алкилирования близкого химического состава.

Синтез катализаторов проводился с помощью ионного обмена и перевода цеолита типа NaX, формованного со связующим, в катионзамещенную форму двумя методами. Первый метод ИО заключается в последовательной обработке цеолита растворами нитратов кальция, лантана и аммония при температуре 80°C при перемешивании над гранулами с использованием промежуточных сушек и прокаливаний после каждого обмена. Второй метод ИО представляет последовательную гидротермальную обработку цеолита растворами солей при температуре 140°C в автоклаве с промежуточными промывками, по окончании которых проводили сушку и прокаливание катализатора.

Химический состав (табл. 1) синтезированных катализаторов показал, что для получения образцов близкого состава с содержанием остаточного оксида натрия меньше 1 мас% необходимо проведение трехкратного ионного обмена гидротермальной обработкой и четырехкратного ионного обмена при температуре 80°C с использованием промежуточных прокалок при использовании растворов солей одинаковой концентрации.

Табл. 1. Состав формованного цеолита NaX и катализаторов, полученных после ИО при перемешивании над гранулами (1) и в автоклаве (2)

Показатели	Исходный цеолит	Синтезированные катализаторы	
		1	2
Химический состав, мас%			
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	17.38	17.52
CaO	0.41	0.18	0.14
Na <sub>2</sub> O	12.21	0.56	0.50

Рентгенофазовый анализ показал снижения интенсивности основных рефлексов в синтезированных образцах. Причем интенсивность рефлексов у катализатора (катализатор 1), полученного первым методом, меньше, чем у катализатора (катализатор 2), полученного в автоклаве. Это свидетельствует о большем искажении кристаллической структуры катализатора 1 и подтверждается

большим изменением текстурных характеристик, а именно снижением удельной поверхности и соотношения микропор и мезопор в сравнении с исходный цеолитом и катализатором 2.

Текстурные характеристики коррелируются со значениями концентраций кислотных центров, которые показывают, что катализатор 1 обладает меньшими значениями концентраций кислотных центров, чем у катализатора 2. Таким образом, следует ожидать, что катализатор 2 проявит большую активность и селективность в реакции алкилирования изобутана бутиленами.

На основании результатов работы сделаны следующие **выводы**:

- с применением двух методов ионного обмена синтезированы цеолитные катализаторы в CaLaH-форме на основе формованного цеолита близкого состава.

- показано, что катализатор, полученный гидротермальной обработкой, лучше сохранил первоначальную структуру цеолита и обладает более высокой концентрацией кислотных центров.

- показано, что метод ионного обмена гидротермальной обработкой цеолита растворами солей (в автоклаве) является более эффективным способом в сравнении ионным обменом при перемешивании над гранулами, так как исключена стадия промежуточных процедур сушки и прокаливания на каждой стадии ионного обмена.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2019-1848, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0246).*

#### **Список литературы**

1. Chen Zh., Gao F., Ren K., Wu Q., Luo Y., Zhou H., Zhang M., Xu Q. Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites // RSC Advances. Royal Society of Chemistry. 2018. V. 8. № 7. P.
2. Sievers C., Liebert J.S., Stratmann M.M., Olindo R., Lercher J.A. Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation // Applied Catalysis A General. 2008. V. 336. № 1–2. P. 89–100.
3. Герзелиев И.М., Темникова В.А., Денискин О.В., Басханова М.Н., Хусаимова Д.О., Максимов А.Л. Влияние химического состава цеолитных катализаторов на их каталитические свойства в реакции алкилирования изобутана бутиленами // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 423-427.

#### Сведения об авторах:

*Темникова Вера Александровна* – научный сотрудник, ИНХС РАН, г.Москва;

*Герзелиев Ильяс Магомедович* – к.х.н., заведующий сектором № 5 «Химии и технологии процессов переработки нефти и нефтехимии», ИНХС РАН, г.Москва;

*Басханова Марьям Назарбековна* – научный сотрудник, ИНХС РАН, г.Москва.