

Крекинг парафинов на катализаторах из природного цеолита месторождения Шанканай Казахстана

Л.У. Кребаева¹, Ж.Д. Алғабас¹,
А.Н. Есенбаева¹, А.Р. Бродский²,
С.Р. Конуспаев^{1*}

¹ТОО «Инновационная компания Стерин»,
Алматы, Казахстан

²Институт топлива катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Алматы, Казахстан

*E-mail: srkonuspayev@mail.ru

Проведен крекинг парафина на катализаторах, приготовленных из природного цеолита Шанканайского месторождения модифицированного 1N HCl, в интервале температур 500-570°C и атмосферном давлении на стационарном слое катализатора для получения длинноцепных α -олефинов. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали химическими и хроматографическими методами, регенерацию катализатора проводили паровоздушной смесью до полного отсутствия углекислого газа в контактных газах в течение 30 мин. Для оценки структуры и текстуры полученных катализаторов использовали методы мессбауэровской спектроскопии, РФА дифрактометрический анализ, элементный анализ по приставке СЭМ. В результате исследований установлены следующие результаты: модифицирование цеолита позволяет увеличить активность катализаторов в два раза и повысить селективность от 23,8 до 44,8%, установлены групповые составы олефинов, алканов и газообразных продуктов. Показано, что соединения железа в природном цеолите, больше всего препятствующих получению из них катализаторов крекинга, находятся в виде α -Fe₂O₃, ε -FeOOH и γ -FeOOH и не удаляются соляной кислотой. Установлен фазовый состав исходного и модифицированного образцов, при отмывке 1N раствором соляной кислоты, идет частичное разрушение кристаллического каркаса клиноптилолита.

Ключевые слова: парафин; крекинг; клиноптилолит; α -олефины; алканы; модифицирование.

Қазақстандағы Шанқанай кен орнының табиғи цеолитінен жасалған катализаторларда парафиндерді крекингілеу

Л.У. Кребаева¹, Ж.Д. Алғабас¹,
А.Н. Есенбаева¹, А.Р. Бродский²,
С.Р. Конуспаев^{1*}

¹«Стерин Инновациялық компаниясы»
ЖШС, Алматы, Қазақстан

²Д.В. Сокольский атындағы Жанармай,
катализ және электрохимия институты,
Алматы, Қазақстан

*E-mail: srkonuspayev@mail.ru

Табиғи цеолиттен 1N тұз қышқылымен модифицирленіп дайындалған катализаторларда 500-570°C температуралар аралығы мен атмосфералық қысымда тұрақты қабаттында парафиннен ұзын тізбекті α -олефин алу үшін крекингілеу жүргізілді. Сұйық және газ тәрізді реакция өнімдері химиялық және хроматографиялық әдістермен талданды, катализаторлар бу-ауа қоспасымен регенерацияланып байланыс газдарда көмір қышқыл газы жоқ болғанға дейін 30 минут аралығында жүргізілді. Алынған катализаторлардың құрылымы мен текстурасын бағалау үшін Мессбауэр спектроскопиясы, РФА дифрактометриялық талдау, сканерлеу электронды микроскопы СЭМ қосымшасы бойынша элементтік талдау әдістері қолданылды. Зерттеуде келесі нәтижелер анықталды: цеолитті модифицирленгенде катализаторлардың белсенділігін екі есе және селективтілікті 23,8%-ден 44,8%-ға дейін өсті. Олефиндердің, алкандардың және газ тәрізді өнімдердің топтық құрамы анықталды. Крекинг катализаторларын өндіруге жол бермейтін темір табиғи цеолитте α -Fe₂O₃, ε -FeOOH және γ -FeOOH түрінде екені және тұз қышқылымен кетпейтіндігі көрсетілді. Бастапқы және модифицирленген үлгілердің фазалық құрамы, 1N тұз қышқылы ерітіндісімен жуылған клиноптилолиттің кристалды қаңқасының жартылай бұзылуы байқалды.

Түйін сөздер: парафин; крекинг; клиноптилолит; α -олефиндер; алкандар; модифицирлеу.

Cracking of the paraffins on catalysts from natural zeolite of Kazakhstan Shankanay field

L.U. Krebayeva¹, Z.D. Algabass¹,
A.N. Essenbayeva¹, A.R. Brodskiy²,
S.R. Konuspayev^{1*}

¹LLC "Innovative Company Sterin",
Almaty, Kazakhstan

²D.V. Sokolskyi Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: srkonuspayev@mail.ru

Cracking of paraffins was held to obtain long chain α -olefins using the catalysts from natural zeolite of Shankanay field modified with 1N HCl at the temperature range of 500-570°C and atmospheric pressure on a fixed layer. Liquid and gaseous reaction products were analyzed by gas chromatography; regeneration of the catalyst was carried out with a steam-air mixture until total absence of CO₂ in the contact gases. To evaluate the structure and texture of the obtained catalysts, the methods of Mössbauer spectroscopy, X-Ray diffractometry analysis, and elemental analysis using scanning electron microscopy were used. As results, zeolite modification allowed doubling the activity of the catalysts and increasing the selectivity by 23.8-44.8%. The group compositions of olefins, alkanes and gaseous products were detected. Iron form under α -Fe₂O₃, ε -FeOOH and γ -FeOOH was present. The modified and blank form of catalysts under 1N hydrochloric acid solution washing phase content was detected; partial destruction of the crystalline carcass of clinoptilolite was observed.

Keywords: paraffin; cracking; clinoptilolite; α -olefins; alkanes; modification.



Крекинг парафинов на катализаторах из природного цеолита месторождения Шанканай Казахстана

Л.У. Кребаева¹ , Ж.Д. Алгабас¹ , А.Н. Есенбаева¹ , А.Р. Бродский² , С.Р. Конуспаев^{1*} 

¹ТОО «Инновационная компания Стерин», 242 Тургут Озала, Алматы 055552, Казахстан

²Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 142 Кунаева, Алматы 050010, Казахстан

*E-mail: srkonuspayev@mail.ru

1. Введение

Природные цеолиты Шанканайского месторождения Алматинской области на 80% состоят из клиноптилолита, состав его зависит от глубины залегания и природы пласта. В настоящее время промышленная добыча его ведется открытым способом и используется в различных областях народного хозяйства. Основными качествами его являются повышенная адсорбционная емкость, механическая прочность и термическая устойчивость. В литературе известны работы [1-3] по получению из них катализаторов крекинга парафинов. Авторы [4-6] использовали природный цеолит, состоящий из клиноптилолита в качестве носителей для катализаторов различных процессов, так в [4] на нем получали необходимые наноструктуры, в [5] получали катализаторы для низкотемпературного окисления SO_2 в SO_3 при синтезе серной кислоты, в работе [6] на базе природного клиноптилолита получали сорбенты для магниевых и кальциевых солей.

Авторы [1-3] природный цеолит Шанканайского месторождения модифицировали водными растворами соляной кислоты для удаления ионов щелочных и щелочноземельных металлов. При этом был установлен порог концентрации кислоты, выше которой идет разрушение кристаллического каркаса цеолита и превращение его в аморфный алюмосиликат. В растворах с концентрацией кислоты выше 1,75Н HCl идет разрушение цеолита и алюминий из кристаллического каркаса переходит в раствор.

Однако ионы железа при этом удаляются лишь частично. Известно [3], что железо катализирует превращение углеводородов в углерод, который является нежелательным при синтезе длинноцепных α -олефинов. Для удаления с внешней поверхности ионов железа были использованы органические кислоты и соединения, образующие с ионами трехвалентного железа растворимые

в воде комплексные соединения. В качестве таких соединений использованы сульфосалициловая кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота и его динатриевая соль, трилон Б и лимонная кислота. Однако полностью удалить соединения железа с поверхности не удалось.

Целью настоящей работы является установление структуры и текстуры исходного и обработанного соляной кислотой природного цеолита Шанканайского месторождения с использованием комплекса современных физических методов и проведение крекинга парафинов на приготовленных из них катализаторах.

2. Эксперимент

Природный цеолит был взят на карьере, где его добывают шахтным способом. Для удаления с поверхности катионов щелочных и щелочноземельных металлов его обрабатывали раствором 1Н соляной кислоты (10:1 по массе цеолита) на кипящей водяной бане с перемешиванием в течение <5 ч. По истечении заданного времени образцы тщательно отмывали от остатков кислоты дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу в течение 1,5 ч.

2.1 Крекинг парафинов

Крекинг парафинов проводили на стационарном слое катализатора в режиме реакция – регенерация при атмосферном давлении в интервале температур 500-570°C на установке МАК-10 (ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика», г. Уфа, Россия), предназначенной для аттестации катализаторов крекинга. Система продувается азотом и очищенным воздухом и позволяет проводить реакцию в режиме реакция – регенерация.

В реактор установки МАК-10, сделанный из кварца толщиной 1,5 мм, диаметром 12 мм и высотой 150 мм

загружали 5 мл катализатора с размером гранул 1-2 мм. Через этот объем катализатора при помощи стеклянного шприца и мотора Уоррена пропускали 10 мл расплавленного парафина Т-1 (ГОСТ 23683-89, ОАО «Лукойл-Пермнефте-оргсинтез», Россия) плотностью 0,88 г/мл с температурой плавления 55°C. После опыта собирали продукты реакции в виде контактных газов, жидких и твердых углеводородов для последующего анализа.

2.2 Хроматографический анализ

Углеводородный состав продуктов реакции крекинга и целевых фракций после вакуумной ректификации анализировали на хроматографе 6890N (Agilent, США) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм в потоке азота. Температуру термостата повышали с 50 до 300°C при скорости нагрева 3°C/мин. Идентификацию соединений проводили автоматически по временам удерживания с использованием базы данных. Количественное содержание компонентов смеси определяли методом нормализации по площадям пиков.

Состав крекинг газов определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографах Хром-4 (Чехословакия) и Хром-5 (Чехословакия). На хроматографе Хром-4 была установлена насадочная металлическая колонка длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, а на хроматографе Хром-5 – насадочная стеклянная колонка длиной 1,8 м и внутренним диаметром 3 мм. Образец газа объемом 250 мкл при помощи шприца вводили в устройство для ввода хроматографа при 150°C. В колонке на хроматографе Хром-4 твердым носителем служил хроматон, а в качестве неподвижной жидкой фазы – сквалан в количестве 15,0% от веса твердого носителя. Данная колонка эффективно разделяет только насыщенные углеводороды, т.е. компоненты исходного газа. Поэтому для определения состава контактного газа была использована колонка, заполненная Порапаком Q. Так как в данной колонке из ненасыщенных углеводородов удовлетворительно разделяется только этилен, а пропилен на полученных хроматограммах выходит вместе с пропаном сплошным пиком, разделение также проводили на колонке с полисорбом на хроматографе Хром-5 с применением пламенно-ионизационного детектора при программировании температуры от 40 до 150°C. В качестве газа-носителя применялись аргон (>99,993%, ООО «Мониторинг», Россия) при скорости потока 30 мл/мин. На выходе из колонок были установлены пламенно-ионизационные детекторы, работающие при чувствительности 1:50 или 1:100 (Хром-4) и 128/100 (Хром-5). Скорости потока водорода и воздуха составляли 40 и 300 мл/мин, соответственно. Концентрации газообразных продуктов определяли методом нормализации по площадям пиков автоматически по электронной базе данных. Водород определяли на стальной

хроматографической колонке, заполненной цеолитом NaX (фракция 0,16-0,25 мм), длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм в потоке гелия (>99,990%, ООО «Мониторинг», Россия) с расходом 1,8 л/ч с использованием детектора по теплопроводности.

Содержание олефинов в газовых продуктах реакции определяли на газоанализаторе МХТИ-3 по бромной воде. Содержание олефинов в жидких продуктах реакции устанавливали по определению бромных чисел.

После прокачки 10 мл расплавленного парафина через слой катализатора 5 мл при одной температуре катализатор подвергали регенерации. Регенерацию проводили в токе паровоздушной смеси до полного отсутствия углекислого газа в контактных газах, обычно это достигалось в течение 30 мин. Отсутствие углекислого газа определяли по баритовой воде.

Для установления структуры и текстуры природного Шанканайского цеолита использовали комплекс физических методов исследования.

2.3 Мессбауэровская спектроскопия

Источником служил кобальт 57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно α -Fe. Температура снятия спектров – 293 К. Режим съёмки «на просвет». Спектрометр MS 1104Em.

$$\Delta IS = \pm 0,03 \text{ мм/с}; \Delta QS = \pm 0,03 \text{ мм/с}; \Delta S = \pm 2\%.$$

2.4 Рентгенодифрактометрический анализ

Рентгенодифрактометрический анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (ИЦ «Буревестник», Россия), с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β -фильтр. Условия съёмки дифрактограмм: $U=35 \text{ кВ}$; $I=20 \text{ мА}$; съёмка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определяли количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводили расчет содержания.

2.5 Элементный анализ

Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV (JEOL, Япония). Оксидные и элементные составы образцов природного цеолита Шанканайского месторождения определяли методом эмиссионно-спектрального анализа на дифрактометре ДФС-13.

Таблица 1 – Крекинг парафина на катализаторах из природного цеолита Шанканайского месторождения

Катализатор	T, °C	Состав продуктов реакции, масс.%				Конверсия по олефину, %	Селективность по олефину, %
		Жидкие продукты	Газы	Углерод	Непревращенный парафин		
Исходный цеолит	500	2,8	7,6	0,8	88,8	12,8	21,8
	540	6,4	18,8	1,6	73,2	26,8	23,8
	570	12,5	50,6	2,4	34,5	65,5	19,0
Отмытый 1 Н HCl	500	6,2	10,1	1,8	81,9	18,1	34,2
	540	18,8	21,2	1,9	58,1	41,9	44,8
	570	23,7	64,5	2,6	9,2	90,8	26,1

3. Результаты и обсуждение

Природный цеолит Шанканайского месторождения Алматинской области имеет следующий состав: Al_2O_3 – 8,5%; SiO_2 – 65,0%; Fe_2O_3 – 10,2%; CaO – 3,5%; MgO – 2,5%; Na_2O – 2,1%; K_2O – 2,3%. Поверхность и поры цеолита, состоящего в основном из клиноптилолита забиты пустой породой глины и песка. При обработке природного цеолита соляной кислотой ионы щелочных и щелочноземельных металлов уносятся в раствор, и твердая кислота цеолит должна переходить в кислоту Бренстеда. Нами были приготовлены два катализатора: из природного цеолита без обработки и из цеолита, отмытого 1 Н соляной кислотой.

В таблице 1 представлены результаты крекинга парафина на этих катализаторах в стационарном режиме при атмосферном давлении в интервале температур 500–570°C. Продукты реакции из реактора, проходя через холодильник, попадали в приемник, где разделялись на две фазы жидкая, которая состояла из олефинов и алканов и твердая, состоящая из непрореагировавшего парафина. Газообразные продукты по выходу из холодильника собирались в газометр.

На необработанном цеолите за один проход через стационарный слой катализатора (таблица 1) продукты реакции образуются в трех фазах: жидкие, газообразные и твердый – непрореагировавший парафин. Продукты реакции после выхода из реактора проходят через холодильник и накапливаются в сборнике, а газообразные продукты собираются в газометр. Количество углерода, отложенного на катализаторе, определяли по количеству углекислого газа, выделившегося при регенерации катализатора. Так, на необработанном цеолите при 540°C (таблица 1) за один проход образуется 6,4% жидких, 18,8% газообразных продуктов, на катализаторе откладывается 1,6% углерода и остается 73,2% твердого парафина. Селективность по жидким продуктам составляет 23,8% при конверсии парафина 26,8%. Снижение температуры до 500°C приводит к уменьшению конверсии до 12,8%, а повышение температуры до 570°C приводит к тому, что образуется до 50,6% газообразных продуктов. При 570°C парафин крекируется с образованием газообразных

углеводородов, в то время как селективность по жидким продуктам снижается до 19,0%.

На катализаторе, полученном после модифицирования (таблица 1), картина несколько меняется. За один проход фиксированного количества парафина при 540°C выход жидких продуктов возрастает до 18,8%, конверсия парафина возрастает 41,9% и селективность возрастает до 44,8%. Повышение температуры до 570°C приводит к росту выхода газов до 64,5%, но при этом селективность по жидким продуктам снижается до 26,1%.

Декатионирование цеолита ведет к тому, что с поверхности удаляются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Очевидно, что это должно привести к росту кислотных центров, что ведет к росту активности реакции крекинга.

Состав жидких продуктов определяли хроматографическим методом, группированные составы олефинов и алканов приведены в таблице 2. На необработанном цеолите сумма олефинов $C_5 - C_8$ составляет 34,6%, сумма длинноцепных олефинов $C_9 - C_{16}$ несколько ниже 24,7%, а сумма олефинов $C_{17} - C_{20}$ только 13,2%. На катализаторе, полученном отмытой природного цеолита 1 н соляной кислотой несколько выше, так сумма олефинов $C_5 - C_8$ увеличивается до 39,2%, $C_9 - C_{16}$ осталось на том же уровне 24,7%, количество $C_{17} - C_{20}$ несколько возросло 14,6%. Общая сумма олефинов на необработанном цеолите 72,5%, а на отмытом цеолите 78,5%.

Таблица 2 – Состав жидких продуктов крекинга парафинов на природных цеолитах при 540°C

Углеводороды	Состав жидких продуктов крекинга, вес.%	
	Исходный цеолит	Отмытый 1 Н HCl цеолит
	<i>Олефины</i>	
$\Sigma C_5 - C_8$	34,6	39,2
$\Sigma C_9 - C_{16}$	24,7	24,7
$\Sigma C_{17} - C_{20}$	13,2	14,6
	<i>Алканы</i>	
$\Sigma C_5 - C_8$	18,9	16,7
$\Sigma C_9 - C_{16}$	8,6	4,8

Сумма легких алканов на необработанном цеолите составляет 18,9%, на отмытом цеолите 16,7%, такая же картина для суммы алканов $C_9 - C_{16}$ на необработанном – 8,6%, а на отмытом – 4,8%.

Состав газообразных продуктов приведен в таблице 3. Здесь помимо углеводородных газов обнаруживается водород, содержание которого колеблется от 3,1 до 4,2%, причем больше его на необработанном цеолите. Очевидно, что при высоких температурах наряду с крекингом идут процессы дегидрирования и деструкции, что приводит к образованию углерода и водорода. Кроме того, наряду с каталитическим процессом при высоких температурах идут радикальные реакции, долю которых проследить невозможно.

В работах [1-3] было показано, что для получения хорошего катализатора крекинга из Шанканайского цеолита мешают соединения железа, содержание которых составляет 10,2%. Попытка авторов работы [3] удалить

ионы железа удалением их с поверхности органическими кислотами, образующим с ионами Fe^{3+} растворимые в воде комплексные соединения, дали лишь частичный результат. Для полного удаления с поверхности и пор цеолита железа, необходимо знать структуру, строение и фазовый состав соединений с участием ионов железа.

Для установления этого были сняты Мессбауэровские спектры, они приведены на рисунке 1.

Обработка спектра 1 дала следующие результаты:

Магнитоупорядоченные фазы

1. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,37; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=-0,21; $H_{эфф}$, кЭ=513; S (%)=60

2. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,39; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=-0,17; $H_{эфф}$, кЭ=486; S (%)=7

Парамагнитные фазы

3. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,35; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,61; S (%)=27

4. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=1,19; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=2,26; S (%)=6

Исходя из [7] магнитоупорядоченные фазы отвечают $\alpha-Fe_2O_3$ и гидроксиду $\varepsilon-FeO(OH)$, соответственно.

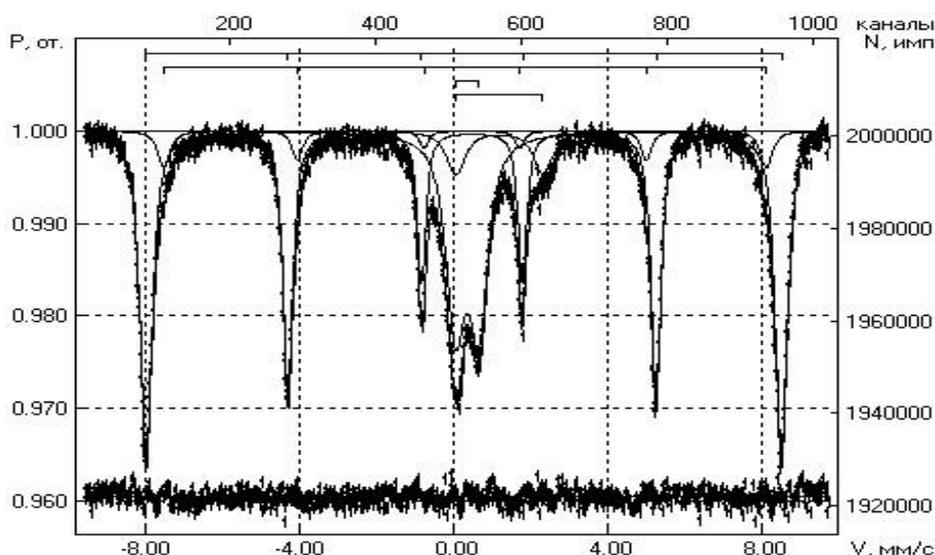


Рисунок 1 – Мессбауэровский спектр исходного образца природного цеолита Шанканайского месторождения

Таблица 3 – Состав газообразных продуктов крекинга парафинов на природных цеолитах при 540°C

Газообразные продукты	Состав газообразных продуктов, вес.%	
	Исходный цеолит	Отмытый 1 Н HCl цеолит
Водород	4,2	3,1
Метан	10,8	16,5
Этан	9,5	12,5
Этилен	23,3	17,8
Пропан	10,5	13,5
Пропилен	16,5	14,8
Н-бутан	9,8	7,2
Изобутан	4,5	3,8
Бутен-1	7,5	8,5
Цис-бутен-2	2,9	2,1
Транс-бутен-2	0,5	0,2

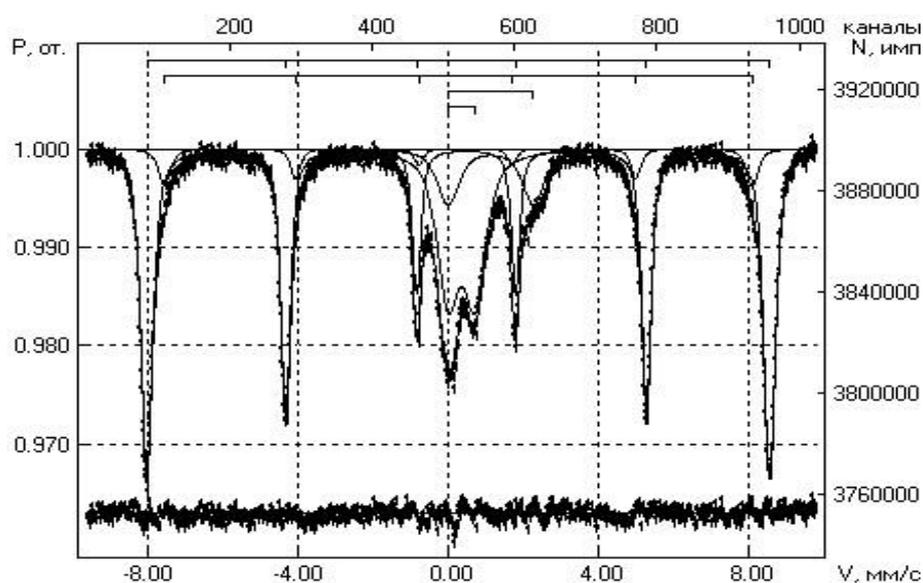


Рисунок 2 – Мессбауэровский спектр образца природного цеолита Шанканайского месторождения модифицированный HCl

Первая парамагнитная фаза имеет мессбауэровские параметры близкие к гидроксиду γ -FeOOH (лепидокрокит), в тоже время, аналогичные параметры могут иметь мелкодисперсные частицы (менее 8 нм) магнитоупорядоченных фаз, которые в мессбауэровском спектре при комнатной температуре не дают зеемановское магнитное сверхтонкое расщепление. Вторая парамагнитная фаза относится к состоянию окисления Fe^{2+} .

На рисунке 2 представлены спектры отмытого 1N раствором соляной кислоты. Обработка спектра 2 дала следующие результаты:

Магнитоупорядоченные фазы

1. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,37; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=-0,21; $H_{эфф}$, кЭ=514; S (%)=59

2. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,37; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=-0,19; $H_{эфф}$, кЭ=485; S (%)=7

Парамагнитные фазы

3. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,35; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=0,72; S (%)=24

4. IS ($mm \cdot c^{-1}$)=1,13; QS ($mm \cdot c^{-1}$)=2,27; S (%)=10

После отмытки соляной кислотой количество α - Fe_2O_3 и гидроксида ε -FeOOH несколько снижается. Также уменьшается содержание парамагнитной фазы, относящейся к состоянию окисления двухвалентного железа.

Дифрактограмма образца природного цеолита Шанканайского месторождения, отмытого 1N HCl представлена на рисунке 3. Все приведенные дифракционные пики принадлежат только указанным в таблице 4 фазам. Характерные дифракционные рефлексы позволяют провести идентификацию фаз, представленных в таблице 5. При удалении ионов щелочных и щелочноземельных металлов соляная кислота частично разрушает кристаллический каркас цеолита.

Таблица 4 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав природного целолита, отмытого 1 N HCl

d , Å	I , %	Минерал
8,95435	100,0	цеолит
8,39431	23,5	ликит
7,93096	19,3	цеолит
6,81502	17,9	цеолит
5,25246	23,3	цеолит
5,11152	22,8	цеолит
4,66814	23,5	цеолит
4,36253	19,7	цеолит
4,23794	18,6	кварц
3,97086	54,6	цеолит
3,92081	35,3	цеолит
3,76370	22,3	альбит, цеолит
3,66830	19,8	альбит, гематит
3,56361	24,0	цеолит
3,43140	28,2	цеолит
3,33137	29,4	кварц
3,22473	28,5	ликит
3,18475	76,5	альбит, цеолит
3,13045	28,5	ликит
2,98097	43,0	цеолит
2,94531	27,0	альбит
2,80002	34,4	гематит, ликит
2,74142	19,3	гематит
2,69845	21,7	гематит, альбит
2,51965	21,0	цеолит
2,12678	15,0	гематит
1,96256	14,4	цеолит, альбит
1,69731	15,0	цеолит

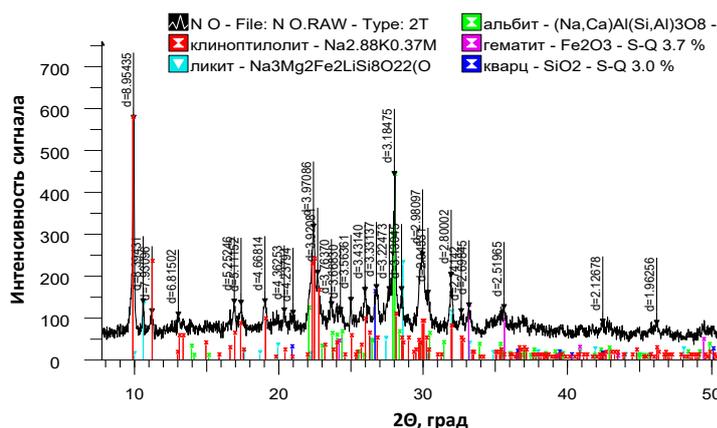


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца природного цеолита Шанканайского месторождения, отмытого 1N HCl

Таблица 5 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз

Минерал	Формула	Концентрация, %
клиноптилолит	$\text{Na}_{2.88}\text{K}_{0.37}\text{Mg}_{0.80}\text{Ca}_{0.84}\text{Ba}_{0.15}(\text{Al}_{6.84}\text{Si}_{29.16}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})$	50,8
ликит (амфибол)	$\text{Na}_3\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{LiSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	36,5
альбит (ПШ)	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	6,0
гематит	Fe_2O_3	3,7
кварц	SiO_2	3,0

Если в исходном цеолите по данным [3] содержится 82% клиноптилолита, то в нашем случае после отмытки остается 50,8%, хотя ликит и альбит являются формами цеолита, гематит кристаллическая структура $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кроме того в составе природного цеолита имеется кварц, содержание которого составляет 3,0%.

Элементный анализ исходного и отмытого природного цеолита показывает (таблица 6), что концентрация элементов уменьшается. Так, содержание Na уменьшается

с 1,01 до 0,87%; Mg с 1,29 до 0,57%; Ca с 3,12 до 0,91%, в то время как содержание ионов K практически не изменяется и остается на уровне 1,58-1,67%. Содержание ионов железа уменьшается с 3,63 до 2,53%, такая же тенденция для ионов алюминия, содержание которого снижается от 11,76 до 4,49%.

Соляная кислота вымывает с поверхности элементы (металлы), например, с поверхности полностью исчезают ионы марганца. В составе цеолита возрастает количество

Таблица 6 – Элементный состав природного цеолита Шанканайского месторождения, %

Спектр	Исходный цеолит									
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	52,39	1,17	1,35	9,14	26,70	1,73	3,23	0,40	0,09	3,80
2	52,66	1,03	1,56	8,88	26,36	1,75	3,34	0,44	0,10	3,88
3	52,50	0,83	0,97	17,26	20,62	1,25	2,81	0,45	0,12	3,20
Среднее	52,52	1,01	1,29	11,76	24,56	1,58	3,12	0,43	0,10	3,63
Спектр	Отмытый 1 N HCl цеолит									
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	
1	53,84	0,85	0,57	4,70	34,61	1,77	0,96	0,20	2,51	
2	53,68	0,86	0,55	4,54	35,05	1,48	0,94	0,24	2,65	
3	53,73	0,89	0,58	4,25	35,27	1,77	0,84	0,22	2,44	
Среднее	53,75	0,87	0,57	4,49	34,98	1,67	0,91	0,22	2,53	

кремния от 24,56 до 34,98%. Уменьшение содержания алюминия в отмытом цеолите приводит к частичному разрушению кристаллического каркаса. Так если в исходном цеолите было 82%, то в отмытом остается 50,8% клиноптилолита.

4. Заключение

Показано что катализаторы, полученные из модифицированного природного цеолита при крекинге твердого парафина в два раза активнее, чем из исходного, селективность образования олефинов возрастает от 23,8 для исходного цеолита до 44,8% при модифицировании соляной кислотой. Это хорошие данные поскольку теоретически выход олефинов не может превышать 50%.

Установлен фазовый состав исходного и модифицированного образцов природного цеолита, состоящего

преимущественно из клиноптилолита. Показано, что при обработке соляной кислотой наряду с декатионированием цеолита идет частичное разрушение кристаллического каркаса клиноптилолита.

Соединения железа в природном цеолите, больше всех препятствующих получению из них катализаторов крекинга, находятся в виде α -Fe₂O₃, ϵ -FeOOH и γ -FeOOH и не удаляются соляной кислотой.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ТОО «Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева» за определение фазовых составов изученных природных цеолитов при подготовке данной статьи.

Литература

- 1 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К. Каталитический синтез высших α -олефинов крекингом парафина // Нефтехимия. – 2010. – Т.50. – №5. – С.378-382.
- 2 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Кощеев С. В., Саланов А.Н., Зайковский В.И. Влияние железа в составе природного цеолита на его активность при крекинге технического парафина // Материалы VII Росс. конференции «Механизмы каталитических реакций». – Санкт-Петербург, 2006. – Т.1. – С.79-81.
- 3 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. Новые катализаторы на основе системы гетерополиоксида-цеолит для крекинга парафинов в синтезе длинноцепных α -олефинов // Катализ в промышленности. – 2010. – №6. – С.23-28.
- 4 Rajic N., Stojakovic D., Daneu N., Recnik A. The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol.72. – P.800-803.
- 5 Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Раскола Л.А., Голубчик Х.О., Шульга Г.Б. и др. Закріплені на природному кліноптилоліті хлориди 3d-металів у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря // ВісникОНУ. Хімія. – 2018. – Т.23. – Вип.2. – С.8-13.
- 6 Makhmudov F.T., Nuriyev A.N., Gadjiyev M.A., Abbasov M.A., Aliyeva V.H., Ilyasova Kh.A. Static of sorbtion of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions on na-clinoptilolite // Azerbaijan Chemical Journal. – 2015. – №4. – С.63-65.
- 7 Stevens J.G., Khasanov A.M., Miller (Bill) J.W., Pollak H., Li Z. (ed.) Mössbauer Mineral Handbook. – North Carolina, USA: Mössbauer Data Center, 2005. – 624 p.

References

- 1 Konuspaev SR, Kadirbekov KA, Sarsekova AT, Nurbaeva RK, Zhambakin DK (2010) Petrochemistry [Neftekhimiya] 50(5):378-382. (In Russian)
- 2 Konuspaev SR, Kadirbekov KA, Sarsekova AT, Nurbaeva RK, Koshcheev SV, Salanov AN, Zaykovsky VI (2006) Influence of iron in natural zeolite on its activity during cracking of technical paraffin [Vliyaniye zheleza v sostave prirodnogo tseolita na yego aktivnost' pri krekinge tekhnicheskogo parafina]. Proceedings of the VII Russian conference «Mechanisms of catalytic reactions [Mekhanizmy kataliticheskikh reaktsiy]», St. Petersburg, Russia. Vol.1. P.79-81. (In Russian)
- 3 Konuspaev SR, Kadirbekov KA, Nurbaeva RK, Sarsekova AT (2010) Catalysis in Industry [Kataliz v Promyshlennosti] 6:23-28. (In Russian)
- 4 Rajic N, Stojakovic D, Daneu N, Recnik A (2011) J Phys Chem Solids 72:800-803. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.03.018>
- 5 Rakitskaya TL, Kiose TO, Raskola LA, Golubchik KO, Shulga AB (2018) Odessa National University Herald. Chemistry [Visnyk ONU. Chemistry] 23(2):8-13. (In Ukrainian)
- 6 Makhmudov FT, Nuriyev AN, Gadjiyev MA, Abbasov MA, Aliyeva VH, Ilyasova KhA (2015) Azerbaijan Chemical Journal 4:63-65.
- 7 Stevens JG, Khasanov AM, Miller (Bill) JW, Pollak H, Li Z (ed) Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer Data Center, North Carolina, USA.