

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

**ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В КАРКАСЕ ЦЕОЛИТОВ  
СО СТРУКТУРОЙ ВЕТА НА ПОКАЗАТЕЛИ РЕАКЦИИ  
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА**© 2021 г. Е. Ю. Бразовская<sup>1</sup>, \*, О. Ю. Голубева<sup>1</sup><sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия**\*e-mail: Brazovskaya.ics@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.05.21 г.

После доработки 03.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Цеолиты [Al]Beta и [Al,V]Beta были синтезированы из алюмосиликатных гелей без добавления и в присутствии гидроксида бора ( $B(OH)_3$ ) соответственно. Было показано, что в процессе кристаллизации не только алюминий, но и бор внедряется в кремнекислородный каркас структуры цеолита Beta. Химических анализ показал, что около 35% всего вводимого бора находится в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещает кремний в кремне-кислородном каркасе. Преимуществом метода является увеличение концентрации на поверхности образца Бренstedовских кислотных центров (с рКа 5), что привело к увеличению селективности в два раза по отношению целевому продукту  $C_3$  в реакции алкилирования изобутана изобутенном.

**Ключевые слова:** цеолиты, Beta, бор, гидротермальный синтез, алкилирование**DOI:** 10.31857/S0132665121060032

Алкилирование изопарафинов олефинами является ключевым процессом в современном производстве бензина. Получаемый  $C_7$ – $C_8$  алкилат является идеальным компонентом смеси бензина, который легко сгорает с высоким октановым числом и низким давлением паров и не содержит вредные примесей, таких как сера, кислород и азот [1]. В России до сих пор промышленное производство алкилата основано на применении опасных и токсичных жидких катализаторов – концентрированной серной или безводной фтористоводородной кислот. Из-за присущих этим материалам недостатков, связанных с их утилизацией, существует необходимость в замене этих жидких катализаторов твердыми кислотами с целью защиты окружающей среды и предотвращения коррозии [2]. Перспективным направлением в развитии производства алкилбензина на твердокислотных катализаторах является применение цеолитов, которые благодаря своим специфическим свойствам (наличие системы регулярных каналов и сообщающихся полостей, наличие кислотности) могут быть конкурентоспособными с традиционными промышленными катализаторами [3]. Цеолиты, обладающие свойствами очень сильной кислоты, проявляют высокую активность, селективность, стабильность и способность к регенерации при проведении реакции алкилирования. Кислотные характеристики цеолита могут быть оптимизированы посредством синтетических методов модификации, к которым можно отнести любое гетерозаряд-

**Таблица 1.** Химический анализ образцов

Образец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H-[Al]Beta	69.4	8.5	–	0.3	0.21	12.1
H-[Al,B]Beta	72.39	4.28	0.28	0.04	0.03	16.9

ное изоморфное замещение катионов кремния в кремнекислородном каркасе на другие катионы по типу  $Si^{4+} = M^{n+}$ , где  $n \neq 4$ . В работах [4, 5] было показано, что внедрение атомов бора в структуру цеолитов может усилить их каталитические свойства.

Цеолит Beta ( $Na_7^+[Al_7Si_{57}O_{128}]$ ) представляет собой трехмерный каркас с большими полостями, присутствующими в структуре, которые связаны между собой 12-членными кольцевыми каналами. В работе [6] сообщается, что цеолит HBeta является активным и селективным катализатором для алкилирования изобутана олефинами, который работает даже в мягких условиях (при 80°C). Также он обладает относительно высокой плотностью кислотных центров Бренстеда, которые являются целевыми в реакции алкилирования [7]. Борсодержащий цеолит со структурой Beta имеет структурную формулу  $Na_7^+[(Al, B)_7Si_{57}O_{128}]$  [8]. При изоморфном замещении атомов Si на B происходит уменьшение параметров элементарной ячейки, поскольку связь B–O короче связи Al–O. Известно, что чем меньше радиус атома, тем короче длина связи. Таким образом, сокращение среднего межатомного расстояния способствует повышению стабильности кристаллической решетки цеолита [9]. Исходя из выше сказанного, физико-химические, сорбционные и каталитические свойства боросиликатов со структурой цеолитов должны отличаться от алюмосиликатных цеолитов.

Данная работа является продолжением исследования влияния изоморфных замещений в каркасе цеолитов со структурой Beta [10]. Исследование каталитических свойств цеолитов на примере реакции алкилирования изобутана изобутоном позволит оценить влияние изоморфного замещения атомов кремния на бор на показатели реакции.

Были исследованы протонные формы цеолита Beta (H-[Al]Beta) и борсодержащего цеолита со структурой Beta (H-[Al,B]Beta). Содержание кремния определяли гравиметрическим методом. Количество алюминия и бора устанавливали с помощью комплексометрического титрования при pH 5. Методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре ICE 3300 находили концентрацию щелочных металлов. Химический анализ протонированных форм цеолитов представлен в табл. 1. Функциональный состав поверхности образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2. Содержание активных центров определяли по изменению оптической плотности водных растворов индикаторов с использованием УФ-спектроскопии поглощения на спектрофотометре LEKISS2109UV. Испытания полученных цеолитов проводили на проточной установке алкилирования следующим образом. Катализатор прокалывали в муфельной печи при температуре 350°C. Затем засыпали в реактор в токе осушенного азота, во избежание попадания влаги. Сырье содержало 5% изобутена и 95% изобутана. Процесс проводили при температуре 80°C, давлении 0.6 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья  $3 \text{ ч}^{-1}$  на стационарном слое твердых частиц катализатора. Результаты, полученные с образцами H-[Al]Beta и H-[Al,B]Beta представлены в табл. 2.

По данным химического анализа, при декатионировании значительная часть катионов бора выходит из силикатного каркаса и лишь 35% атомов бора остается в тетраэдрических позициях каркаса. Установлено, что в результате декатионирования на-

Таблица 2. Данные по каталитической активности образцов

№	Образец	30'	60'	C <sub>5</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>9+</sub>	C <sub>8</sub>
1	H-Beta	99.5	96.6	73.8	15.8	10.4
2	H-Beta-B	99.8	96.2	55.6	22.2	21.2

трий и калий практически полностью были удалены из структуры цеолитов. Увеличение решеточного модуля в борсодержащем цеолите свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки и подтверждает присутствие атомов В<sup>3+</sup> в изоморфных позициях в кремнекислородном каркасе.

Анализ поверхности исследуемых образцов (рис. 1) показал, что концентрация мостиковых Бренstedовских кислотных центров (БКЦ) с рКа 5, определяющих кислотные свойства цеолитов, увеличивается в образце H-[Al,B]Beta, по-видимому, за счет синергетического эффекта каркасного бора, сосуществующего с каркасным алюминием. Небольшое количество слабых БКЦ с рКа 2.5, ускоряющих побочные реакции, присутствует только на поверхности цеолита H-[Al]Beta в виде силанольных OH-групп. Также, вероятно, БКЦ образца H-[Al,B]Beta в результате дегидроксилирования превратились в Льюисовские кислотные центры, что внесло вклад в рост активных центров с рКа 14.2.

Результаты испытаний образцов H-[Al]Beta и H-[Al,B]Beta показывают, что борсодержащие цеолиты обладают большей селективностью по отношению к продуктам C<sub>8</sub>, что говорит о том, что атомы бора входят в состав активных центров.

Таким образом, сравнение данных каталитических испытаний образцов H-[Al]Beta и H-[Al,B]Beta показало преимущества и перспективы использования цеолита Beta, содержащего катионы В<sup>3+</sup> в алюмосиликатном каркасе, в отношении увеличения селективности катализатора.

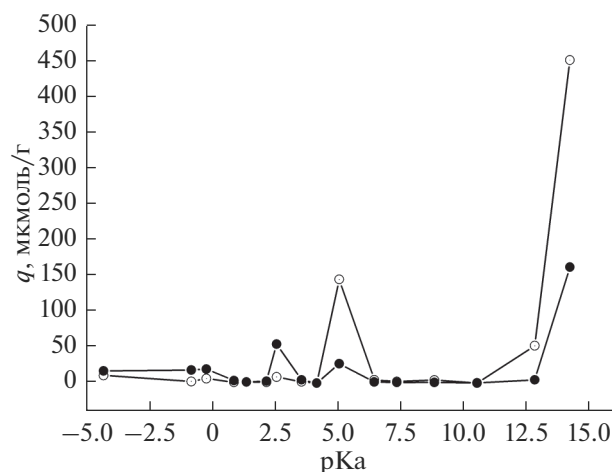


Рис. 1. Спектр распределения активных центров на поверхности образцов: ● – H-[Al]Beta; ○ – H-[Al,B]Beta.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulprathipanja S.* Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. 2010. P. 507–508.
2. Патент России, № 2700792, 2019. Способ получения катализатора для осуществления процесса алкилирования парафинов олефинами.
3. *Шуриязданов Р.Р.* Научно-прикладные основы процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах: дис. ... док. тех. наук: 05.17.07. Уфа. 2017. 412 с.
4. *Zhang L., Wang S., Shi D., Qin Z., Wang P., Wang G., Li J., Dong M., Fan W., Wang J.* Methanol to olefins over H-RUB-13 zeolite: regulation of framework aluminum siting acid density and their relationship to the catalytic performance // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. I. 6. P. 1835–1847.
5. *Mihalyi R.M., Lonyi F., Beyer H.K., Szegedi A., Kollar M., Pal-Borbely G., Vallyon J.* n-Heptane hydroconversion over nickel-loaded aluminum- and/or boron-containing BEA zeolites prepared by recrystallization of magadiite varieties // *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2013. V. 367. P. 77–88.
6. *Unverricht S., Ernst S., Weitkamp J.* Iso-Butandl-Butene Akylation on Zeolites Beta and MCM-22 // *Studies in Surface and Catalysis.* 1994. V. 84. P. 1693–1700.
7. *Costa B.O.D., Querini C.A.* Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite // *Applied Catalysis A: General.* 2010. V. 385. I. 1–2. P. 144–152.
8. *Reddy K.S.N., Eapen M.J., Josh P.N., Mirajkar S.P., Shiralkar V.P.* Physicochemical characterization of boro-and gallo-silicate isomorphs of  $\beta$ -zeolite // *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry.* 1995. V. 20. P. 197–210.
9. *Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Павлов М.Л., Басимова Р.А.* Синтез ультрастабильного гранулированного, без связующих веществ цеолита типа Y, и на его основе катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолами // *Прикладные и академические исследования.* 2013. Т. 11. № 4. С. 158–164.
10. *Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.* Исследование влияния изоморфных замещений в каркасе цеолитов со структурой Beta на их пористость и сорбционные характеристики // *Физика и химия стекла.* 2017. Т. 43. № 4. С. 57–64.