

На правах рукописи

ЖМЫЛЕВ ВИТАЛИЙ ПАВЛОВИЧ

**АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева Российской академии наук в лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза.

Научный руководитель: **Герзелиев Ильяс Магомедович**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Кустов Леонид Модестович**
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии
наук, заведующий лабораторией
разработки и исследования
полифункциональных катализаторов

Аглиуллин Марат Радикович
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт нефтехимии и катализа
Российской академии наук, научный
сотрудник лаборатории приготовления
катализаторов

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Российский государственный
университет нефти и газа (НИУ) имени И.М.
Губкина»

Защита состоится 23 декабря 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного
совета Д 002.234.01 при ИНХС РАН по адресу:
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИНХС РАН.
Диссертация и автореферат размещены на web-сайте:// [www. ips.ac.ru](http://www.ips.ac.ru)
Отзывы на диссертацию и автореферат направлять на e-mail: dissovet@ips.ac.ru

Автореферат разослан 23 октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди многочисленных нефтехимических процессов производство кумола, по объему выпускаемой продукции, входит в пятерку самых крупнотоннажных производств в мире после этилена, пропилена, бензола и этилбензола. Около 20% выпускаемого бензола используется для производства изопропилбензола (ИПБ). Кумол – важный промежуточный продукт при производстве фенола и ацетона, на производство которых идет 90% всего получаемого ИПБ, и 10% - на производство α -метилстирола. Мировое производство ИПБ методом алкилирования бензола пропиленом превысило 16 миллионов тонн в год, и с каждым годом этот показатель только растет. В России производится примерно 600 тысяч тонн кумола в год.

За последние годы в развитых странах осуществлен переход от катализатора хлористого алюминия к твердым цеолитным катализаторам, как экологически безопасным. Преимущества цеолитсодержащих катализаторов перед хлористым алюминием в процессе алкилирования бензола пропиленом - отсутствие коррозии аппаратуры, низкие расходы на эксплуатацию, отсутствие нескольких стадий, связанных с приготовлением и отмывкой катализаторного комплекса, регенерируемость катализатора, высокий выход ИПБ.

Первая установка получения изопропилбензола с применением цеолитных катализаторов введена в эксплуатацию в 2018 году в России на заводе ПАО «Уфаоргсинтез» по технологии фирмы ExxonMobil. Для отечественной нефтехимической промышленности, где продолжают использовать в производстве ИПБ хлористый алюминий весьма актуальны исследования, направленные на совершенствование процесса алкилирования бензола пропиленом и разработку для него высокоэффективных цеолитных катализаторов.

Цель работы – исследовать реакцию алкилирования бензола пропиленом на цеолитных катализаторах, установить взаимосвязь их активности, селективности и стабильности с физико-химическими свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать цеолитные катализаторы алкилирования бензола пропиленом и изучить их физико-химические свойства;
- провести испытания каталитических свойств синтезированных катализаторов;
- изучить влияние физико-химических свойств катализаторов на их каталитическую активность;
- провести испытания стабильности опытного образца цеолитного катализатора на пилотной установке в условиях достижения высокой активности и селективности.

Научная новизна. Впервые проведено исследование реакции алкилирования бензола пропиленом с применением катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW и модифицированного лантаном цеолита типа H-бета. Определены оптимальные условия процесса алкилирования бензола пропиленом (температура 180 – 200 °С, объемная скорость подачи сырья 7 ч⁻¹) на катализаторе на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW, при которых выход ИПБ составляет 93,9 – 94,9 % масс., селективность по ИПБ – 92,7 – 93,0 % масс., съём кумола на грамм катализатора – 0,77 – 0,78 г/г катализатора.

Для модифицированного лантаном цеолита типа Н-бета установлена корреляция содержания лантана и концентрации сильных кислотных центров. Концентрация кислотных центров средней силы при добавлении лантана в размере 0,25 % масс. снижается, при этом увеличивается концентрация сильных кислотных центров. При добавлении большего количества лантана концентрация слабых кислотных центров существенно снижается, а концентрация средних и сильных кислотных центров увеличивается. Однако повышение концентрации лантана выше 1 % масс. приводит к резкому снижению сильных кислотных центров с 235 мкмоль/г до 94 мкмоль/г; следовательно, оптимальное содержание лантана для катализаторов на основе цеолита Н-бета равно 1% масс.

Исследованы физико-химические характеристики и найдена взаимосвязь концентрации сильных кислотных центров и каталитических свойств модифицированного лантаном цеолита типа Н-бета в реакции алкилирования бензола пропиленом.

Впервые методом ИКДО проведено исследование поверхностных гидроксильных групп и установлена оптимальная температура прокаливания катализаторов (300 °С) на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW и на основе цеолита Н-бета.

Впервые показано влияние типа связующего вещества на кислотные и каталитические свойства катализаторов на основе иерархического цеолита структурного типа MWW. Определено методом ТПД NH_3 , что отечественная гидроокись алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$) в меньшей степени снижает кислотность исходного цеолита.

Практическая значимость работы. Проведенные исследования могут лечь в основу отечественного промышленного производства кумола путём алкилирования бензола пропиленом с использованием высокоэффективных катализаторов на основе цеолита Н-бета и иерархического цеолита структурного типа MWW. Показана возможность проведения реакции алкилирования бензола пропиленом в специальном режиме, который позволяет повысить как селективность образования целевого продукта алкилирования – изопропилбензола, так и стабильность каталитических свойств разработанного цеолитного катализатора.

В рамках работы:

- найдены закономерности между каталитической активностью катализаторов и кислотностью;
- предложен вариант модификации лантаном отечественного цеолита Н-бета для улучшения его активности, стабильности и селективности.

Результаты работы по процессу и реакции алкилирования бензола пропиленом могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, в которых изучают каталитические процессы превращения углеводородов.

Личный вклад автора работы. Автор самостоятельно проводил все каталитические эксперименты на разработанной и собранной им лабораторной проточной установке алкилирования бензола пропиленом, готовил сырьё и выполнял анализы по определению состава сырья и продуктов реакции, активно участвовал в обсуждении полученных результатов, занимался подготовкой публикаций (статей и патентов) по теме диссертации и представлял доклады на научных конференциях.

Апробация работы. По материалам диссертационной работы было опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных журналах, получен 1 патент, опубликованы тезисы 4 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 27 таблиц, библиография включает 62 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0167).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлены обоснование выбора темы работы, сформулированы цели и задачи, которые необходимо решить для достижения цели, приведены научная новизна и практическая значимость данного исследования.

В **первой главе** (обзор литературы) описаны катализаторы процесса алкилирования бензола пропиленом и рассмотрены различные варианты и условия проведения процесса алкилирования.

Вторая глава (экспериментальная часть) включает информацию о реактивах, реагентах и катализаторах, используемых в работе. Приведены методы приготовления и модифицирования цеолитов. Описана пилотная и лабораторная проточная установка алкилирования, методика проведения испытаний на данной установке, используемые методы физико-химических исследований и приборы для определения свойств катализаторов:

- *рентгено-флуоресцентный анализ* проводили на рентгено-флуоресцентном спектрометре ARL PERFORM X 2500 (Thermo Fisher Scientific) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 ВА;

- *рентгенофазовым анализом* исследовали структурные характеристики катализаторов, используя рентгеновский дифрактометр Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом на $\text{CuK } \alpha$ –излучении в режиме 50 кВ-160 мА;

- *пористую структуру* катализаторов изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе ASAP2020 фирмы «Microomeritics»;

- *определение кислотности катализаторов методом ТПД* проводили на приборе TPDRO 1100 фирмы Thermo Fisher Scientific;

- *ИК-спектроскопия диффузного отражения in situ* использовали для изучения кислотных центров катализатора на спектрометре FTIR-8400 фирмы Shimadzu;

- *ГХ-анализ* жидких продуктов и сырья проводили на газовом хроматографе Nexis GC-2030 фирмы Shimadzu с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-1 (фирма Agilent, 100 м * 0,25 мм * 0,5 мкм). Анализ газообразных продуктов и сырья проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности по двухколоночной схеме на капиллярных колонках PLOT-колонка HP-PLOT/Q (фирма Varian, 30 м * 0,32 мм * 20 мкм) и HP-Al/S+PT (фирма Agilent, 50 м * 0,32 мм * 3 мкм).

Третья глава посвящена обсуждению результатов проведенных исследований реакции алкилирования бензола пропиленом на катализаторах на основе цеолита Н-бета и рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW.

Физико-химические свойства катализатора Н-бета, модифицированного лантаном

Известно, что при модифицировании цеолита лантаном образуются пары редкоземельных катионов, связанных общей гидроксильной группой, которая также оказывает стабилизирующее влияние на общую структуру цеолита по следующей реакции:

$$2\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{2-} \rightarrow (\text{La}^3\text{-OHLa}^3)^{5-} + \text{HO}_2^-.$$

Представляется, что цеолитные катализаторы, модифицированные по данной схеме, будут проявлять высокую каталитическую активность в реакции алкилирования бензола пропиленом. Исходя из этого, цеолит Н-бета производства АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» был модифицирован лантаном (от 0,25 до 2,00 % масс.).

Химический состав катализаторов, полученных после модифицирования лантаном представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав полученных катализаторов на основе цеолита Н-бета.

Соединение, % масс.	Н-бета	Н-бета + 0,25 % La ₂ O ₃	Н-бета + 0,5 % La ₂ O ₃	Н-бета + 1,0 % La ₂ O ₃	Н-бета + 1,5 % La ₂ O ₃	Н-бета + 2,0 % La ₂ O ₃
SiO ₂	91,56	91,51	91,08	90,76	90,36	89,97
Al ₂ O ₃	7,65	7,53	7,69	7,68	7,50	7,58
MgO	0,26	0,25	0,30	0,28	0,27	0,30
La ₂ O ₃	-	0,22	0,41	0,90	1,36	1,68
CaO	0,23	0,20	0,24	0,18	0,22	0,19
Fe ₂ O ₃	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,11
Na ₂ O	0,07	0,08	0,07	-	0,09	0,11

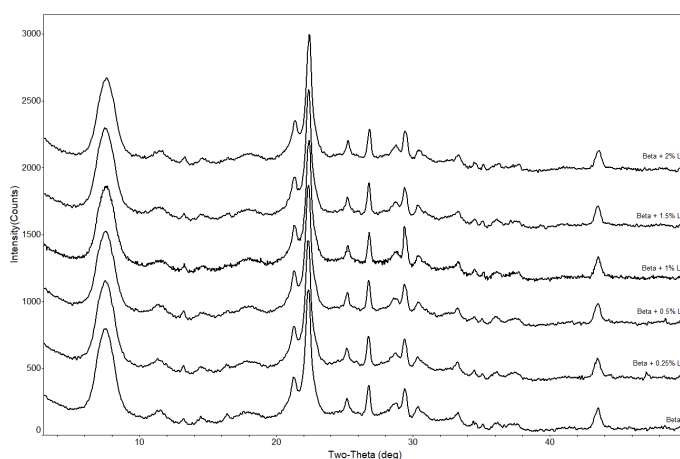


Рисунок 1. Дифрактограммы цеолита Н-бета и катализаторов на основе модифицированных лантаном образцов цеолита Н-бета

Важно было проверить какое воздействие оказала процедура модифицирования на кристаллическую структуру цеолита. На дифрактограммах исходного цеолита Н-бета и катализаторов на его основе с различным содержанием лантана (рисунок 1) видно, что дифрактограммы идентичны как по наличию характерных пиков, так и по их интенсивности. Таким образом введение лантана методом беззаточной пропитки не оказало существенного влияния на состояние кристаллической структуры цеолита.

По спектрам термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃) для синтезированных образцов катализаторов на основе цеолита Н-бета были определены кислотные свойства (рисунок 2).

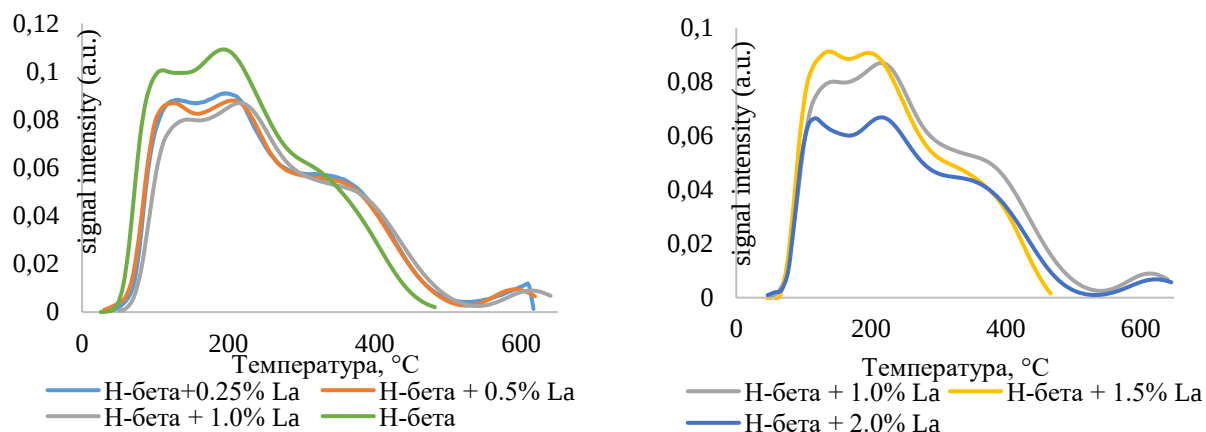


Рисунок 2. Кривые ТПД NH_3 для катализаторов на основе цеолита Н-бета

Методом деконволюции было определено распределение слабых, средних и сильных кислотных центров. Как видно из таблицы 2 с увеличением концентрации лантана общая кислотность катализаторов на основе цеолита Н-бета снижается; при этом происходит перераспределение кислотных центров по силе. Концентрация кислотных центров средней силы при добавлении лантана в размере 0,25 % масс. снижается, одновременно увеличивается концентрация сильных кислотных центров.

Таблица 2. Кислотность и распределение кислотных центров катализаторов Н-бета, исходного и модифицированного лантаном.

Образец цеолита	Общая кислотность, мкмоль/г	Концентрация слабых кислотных центров, мкмоль/г	Концентрация средних кислотных центров, мкмоль/г	Концентрация сильных кислотных центров, мкмоль/г
Н-бета	1230	475	721	34
Н-бета + 0,25% La_2O_3	1133	498	457	178
Н-бета + 0,5% La_2O_3	1093	287	578	228
Н-бета + 1,0% La_2O_3	1025	319	471	235
Н-бета + 1,5% La_2O_3	847	301	452	94
Н-бета + 2,0% La_2O_3	794	282	430	82

При добавлении большего количества лантана концентрация слабых кислотных центров существенно снижается, а концентрация средних и сильных кислотных центров увеличивается. Однако повышение концентрации лантана выше 1 % масс. приводит к резкому снижению сильных кислотных центров с 235 мкмоль/г до 94 мкмоль/г. Можно сделать предварительный вывод, что оптимальное содержание лантана для катализаторов на основе цеолита Н-бета равно 1 % масс. Чтобы подтвердить данные ТПД аммиака были проведены дополнительные исследования кислотных центров методом ИК-спектроскопии диффузного отражения in-situ (ИКДО).

Исследование кислотных центров катализаторов на основе типа Н-бета методом высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения in situ

Поскольку структура поверхностных центров существенным образом зависит от температуры прокаливания цеолита и от природы модификатора, исследование ИКДО

спектров поверхности цеолитных катализаторов на основе цеолита Н-бета проводили при различных температурах. Методом высокотемпературной ИК–спектроскопии диффузного отражения *in situ*¹ были зарегистрированы спектры для 6 образцов катализаторов на основе цеолита Н-бета: 1) цеолит Н-бета; 2) цеолит Н-бета + 0,25% La₂O₃; 3) цеолит Н-бета + 0,5% La₂O₃; 4) цеолит Н-бета + 1,0% La₂O₃; 5) цеолит Н-бета + 1,5% La₂O₃; 6) цеолит Н-бета + 2,0% La₂O₃. Для каждого из образцов спектры регистрировались в непрерывном режиме в ходе прокаливания в токе аргона при температурах: 25 °С, 100 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 450 °С (10 минут продувки аргоном), 450 °С (30 минут продувки аргоном) и затем в ходе охлаждения в токе аргоне при температурах 300, 200, 100 и 25 °С.

На рисунке 3 представлены три спектра цеолита Н-бета, зарегистрированные в токе аргона при температуре 25 и 450 °С (30 мин продувки аргоном) и спектр того же образца цеолита, зарегистрированный в ходе охлаждения в токе аргона при температуре 200 °С. На рисунке 4 представлены спектры ИКДО в области поглощения связей СН для катализатора на основе цеолита типа Н-бета с содержанием лантана 1 % масс.

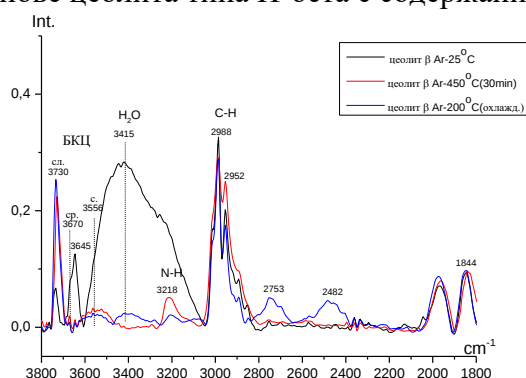


Рисунок 3. Спектры ИКДО катализатора на основе цеолита Н-бета в токе аргона при разных температурах.

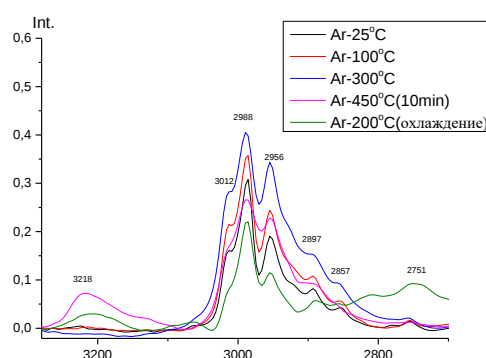


Рисунок 4. Спектры ИКДО образца катализатора на основе цеолита Н-бета + 1,0 % La₂O₃ в области полос валентных колебаний связей СН.

Полосы от сильных БКЦ проявляются в спектрах, зарегистрированных при температурах выше 200 °С в виде очень широких полос с максимумом при 3556 см⁻¹ и имеют очень невысокую интенсивность. Кроме того, одними из самых интенсивных полос являются полосы в области 3000-2800 см⁻¹ от валентных колебаний связей СН, причем эти полосы сохраняются в спектре катализатора, зарегистрированном после 30 минут прокаливания при 450 °С в токе аргона. Необходимо отметить, что используемый метод ИКДО позволяет дать достаточно четкое определение о природе органических соединений в составе катализаторов на основе цеолита типа Н-бета, учитывая, что в качестве темплата при синтезе цеолита Бета использовали бромид тетраэтиламмония. Из представленных данных очевидно, что для всех изученных цеолитов содержание органических соединений в них растет в диапазоне 25 – 300 °С, а затем при температурах 300 – 450 °С резко падает, при остывании катализатора в токе аргона тоже происходит уменьшение содержания органических соединений (до 200 °С),

¹ Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., профессору Бондаренко Г.Н. (ИНХС РАН) за помощь в проведении исследований методом высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in-situ*.

дальнейшее уменьшение температуры не приводит к изменению содержания органических соединений в катализаторах. Такая зависимость содержания органических соединений в катализаторах от температуры характерна для всех 6 исследованных образцов. Однако, из диаграмм, представленных на рисунке 5, можно заключить, что в образце катализатора на основе цеолита типа Н-бета с содержанием лантана 1 % масс. как и в образце с содержанием лантана 0,5 % масс. органические соединения более подвижны: они в большей степени выходят на поверхность цеолита при температуре 300 °С и легче удаляются из катализатора при более высоких температурах.

Сильные БКЦ характеризуются в спектрах цеолитов бета широкими полосами низкой интенсивности в области 3556 см^{-1} . Расчеты показывают, что содержание их в немодифицированном цеолите бета не превышает 7,5%. Количество сильных БКЦ растет при введении лантана, причем рост этот прямо пропорционален содержанию лантана (таблица 3).

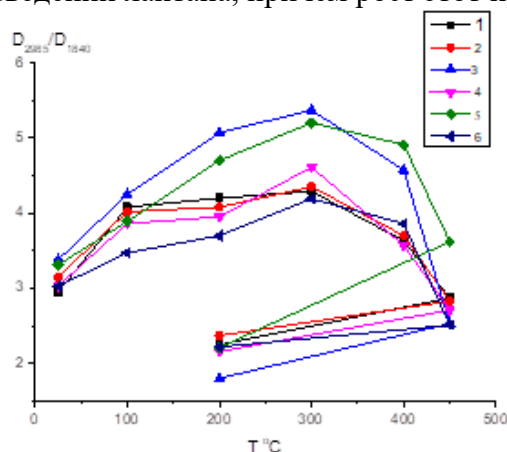


Рисунок 5. Графические зависимости содержания органических соединений в катализаторах на основе цеолита Н-бета от температуры: 1 – Н-бета, 2 – Н-бета + 0,25 % La_2O_3 , 3 – Н-бета + 0,5 % La_2O_3 , 4 – Н-бета + 1,0 % La_2O_3 , 5 – Н-бета + 1,5 % La_2O_3 , 6 – Н-бета + 2,0 %

Максимальное содержание сильных БКЦ наблюдается при температурах 300 °С, особенно в цеолите с содержанием лантана 1% масс. При более высоких температурах количество сильных БКЦ падает. Полоса от ОН связей в составе сильных БКЦ (3556 см^{-1}) очень широкая, что указывает на ассоциацию этих ОН групп путем водородного связывания. Поскольку при этих температурах вода в цеолитах отсутствует, то можно полагать, что возможна ассоциация сильных БКЦ с протонами аммониевых катионов. То есть возможно два типа сильных БКЦ (рисунок 6): несимметрично связанная с координационно-ненасыщенным атомом алюминия молекула воды (а) и мостичная гидроксильная группа между атомами кремния и алюминия (б), которая ассоциируется с аммониевыми катионами через водородные связи. Можно высказать предположение,

что такого типа центры могут иметь очень высокий положительный заряд на одном из протонов, то есть выступать как суперкислотные центры.

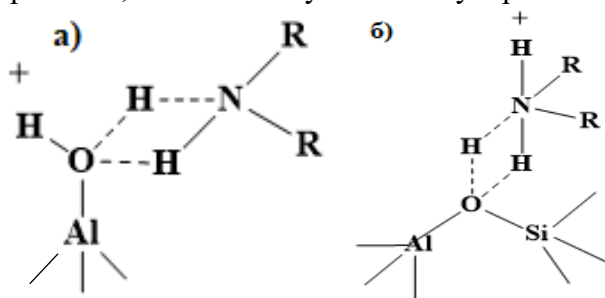


Рисунок 6. Схемы возможной ассоциации сильных БКЦ с аммониевыми катионами.

Данные ИКДО подтверждают результаты, полученные методом ТПД аммиака. Концентрация сильных кислотных центров возрастает при увеличении концентрации лантана в образцах. На основании анализа спектров ИКДО можно определить зависимость влияния температуры прокаливания образца на концентрацию кислотных центров от (таблица 3).

Таблица 3. Зависимость концентрации кислотных центров от температуры прокаливания образцов катализаторов на основе цеолита типа Н-бета

Цеолит	Температура, °С	Содержание БКЦ			H ₂ O 3415 см ⁻¹
		Слабые 3730 см ⁻¹	Средние 3670, 3645 см ⁻¹	Сильные 3556 см ⁻¹	
Н-бета	200	80	11	6	3
	300	83	11	6	-
	400	82	10,5	7,5	-
	450 (10мин)	72	9	7	-
Н-бета + 0,25% масс.	200	77	11	9	3
	300	78,5	10,5	11	-
	400	78	9	9	-
	450 (10мин)	66	7,5	8,5	-
Н-бета + 0,5% масс.	200	73,5	10	11,5	5
	300	79	9,5	11,5	-
	400	72	9,5	11,5	-
	450 (10мин)	63	9	9	-
Н-бета + 1,0% масс.	200	73	11,5	10,5	5
	300	73	12	15	-
	400	70	8,5	10,5	,
	450 (10мин)	62	8	8	-
Н-бета + 1,5% масс.	200	68	11	11,5	9,5
	300	72,5	12	15,5	-
	400	75	9,5	11	,
	450 (10мин)	61	7,5	8,5	-
Н-бета + 2,0% масс.	200	59	19	15	7
	300	65	19	16	-
	400	72	12	12	,
	450 (10мин)	64	10	11	-

Видно, что максимальная концентрация сильных кислотных центров достигается при температуре прокаливания 300 °С. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания (400 и 450 °С) концентрация сильных кислотных центров снижается. Можно сделать вывод, что для максимально эффективной работы катализатора, нужно проводить дегидратацию (активацию) при температурах не выше 300-400 °С. При температурах ниже 300 °С в образце еще сохраняется остаточная влага, что можно увидеть из результатов, приведенных в таблице 3, при температурах выше 400°С начинаются процессы дегидроксилирования поверхности катализаторов.

Исследование влияния температуры дегидратации катализатора на основе цеолита Н-бета на показатели процесса алкилирования бензола пропиленом

При подготовке к эксплуатации реактора алкилирования проводится дегидратация (активация) цеолитного катализатора, который практически полностью насыщается парами воды во время хранения и транспортировки. Для достижения оптимальной каталитической

активности необходимо знать конечную температуру дегидратации. Методом ИКДО было определено, что при 300 °С в образцах катализаторов на основе цеолита типа Н-бета концентрация сильных кислотных центров достигает максимума, а дальнейшее увеличение температуры прокаливания снижает концентрацию сильных кислотных центров. В связи с изложенным были поставлены эксперименты по алкилированию бензола пропиленом с изменением температуры дегидратации при значениях 200, 300, 400 и 450°С.

Для исследований был выбран катализатор с содержанием лантана 1 % масс. Реакцию проводили на лабораторной проточной установке с загрузкой катализатора в реактор 2 см³. Дегидратацию вели в токе аргона с плавным нагревом и выдержкой при конечной температуре 30 мин. На рисунке 7 представлен график зависимости выходных параметров реакции алкилирования бензола пропиленом от температуры дегидратации катализатора.

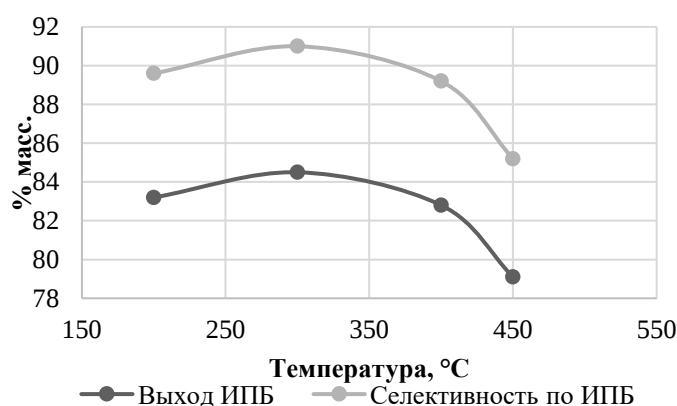


Рисунок 7. Зависимость выходных параметров от температуры дегидратации катализатора на основе цеолита Н-бета. Условия: температура 205 °С, давление 0,1 МПа, мольное соотношение бензол:пропилен – 8:1, объемная скорость подачи сырья 10 ч⁻¹.

Полученные данные влияния температуры дегидратации на показатели процесса алкилирования соответствуют данным ИКДО. Максимальные значения выхода и селективности достигались при температуре дегидратации 300 °С и составили 84,5 % масс. и 91,0 % масс, соответственно. Оптимальной температурой дегидратации для катализатора Н-бета + 1 % масс. La₂O₃ является 300 °С. При этой температуре в катализаторе достигается максимальная концентрация сильных БКЦ, что коррелируется с его высокими каталитическими свойствами.

Исследование каталитической активности и стабильности катализаторов на основе цеолита типа Н-бета в реакции алкилирования бензола пропиленом

Прямую оценку активности и стабильности цеолитных катализаторов на лабораторных установках получения кумола, воспроизводящих условия близких к промышленным, на практике осуществить трудно, так как это потребует длительного многомесячного испытания. Для оценки стабильности работы катализаторов во времени необходимо четко дифференцировать их по устойчивости к воздействию дезактивирующих факторов и получить корреляцию по результатам каждого из них при эксплуатации в оптимальных условиях на промышленной установке. Полученные катализаторы на основе цеолита Н-бета с различным содержанием лантана были испытаны на специально разработанной лабораторной проточной установке при определенных стандартных условиях: температура – 205 °С, давление – атмосферное, соотношение бензол:пропилен= 8:1, продолжительность опыта – 240 мин, отбор проб каждые 40 мин.

В таблице 4 и на рисунке 8 представлены результаты каталитических испытаний. Из представленных данных видно, что добавление лантана положительно влияет на каталитическую активность катализатора. Однако, содержание лантана более 1 масс. % ведет к снижению активности катализатора на основе цеолита Н-бета. Полученные результаты коррелируются с данными по кислотности.

Таблица 4. Результаты каталитических исследований катализаторов на основе цеолита Н-бета

№ опыта	Катализатор	Конверсия пропилена, % масс. (средняя проба)	Селективность по кумолу, % (средняя проба)	Выход кумола, % масс. (средняя проба)	ККЦ, мкмоль/г	
					Слабые + средние	Сильные
1	Н-бета	100,0	90,2	81,1	1195	34
2	Н-бета + 0,25 % La_2O_3	100,0	90,3	80,6	955	178
3	Н-бета + 0,5 % La_2O_3	100,0	90,3	80,7	865	228
4	Н-бета + 1,0 % La_2O_3	100,0	91,0	84,5	790	235
5	Н-бета + 1,5 % La_2O_3	100,0	90,0	83,6	753	94
6	Н-бета + 2,0 % La_2O_3	100,0	90,6	80,5	712	82

Каталитические свойства катализаторов на основе цеолита Н-бета коррелируются с данными ТПД NH_3 . Увеличение концентрации сильных кислотных центров ведет к увеличению выходных параметров (выход ИПБ, селективность по ИПБ, конверсия бензола). Как и по данным ТПД аммиака, оптимальным катализатором для реакции алкилирования бензола пропиленом является катализатор с содержанием лантана 1 % масс. При использовании этого катализатора в условиях проведения экспериментов, описанных выше, достигаются следующие показатели: выход ИПБ – 84,5 % масс., селективность по кумолу – 91,0 %, конверсия бензола – 17,5 % масс. Данный образец был испытан далее в условиях жидкофазного процесса на стабильность его каталитических свойств.

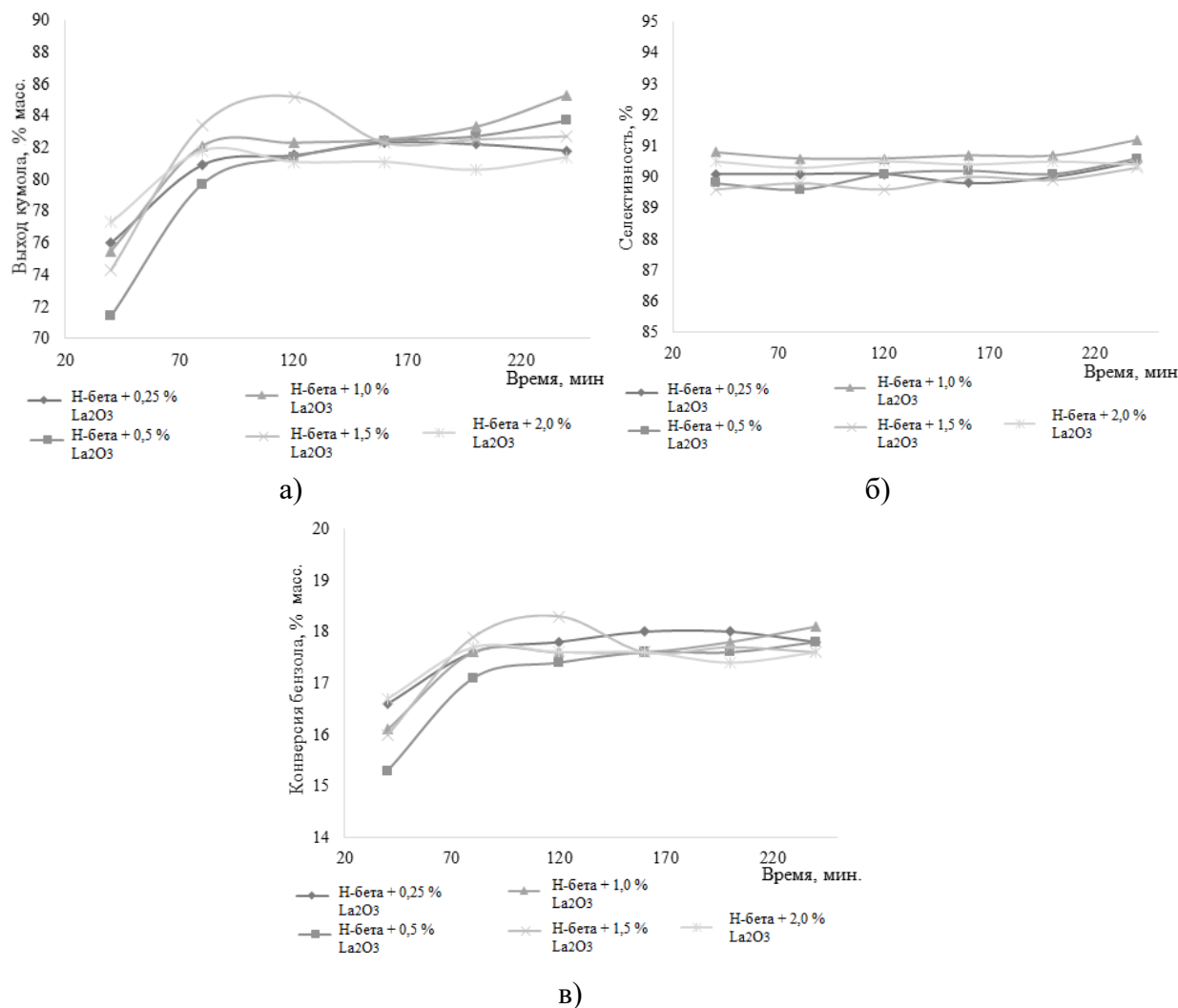


Рисунок 8. Зависимости а) выхода ИПБ (% масс.), б) селективности по ИПБ (%), в) конверсии бензола (% масс.) от продолжительности опыта

Физико-химические свойства катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW

Для приготовления цеолитсодержащих катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW использовали несколько связующих веществ. Оксид алюминия – традиционный связующий, для приготовления цеолитсодержащих катализаторов. Обычно конечной формой оксида алюминия в катализаторе является γ -Al₂O₃, для получения которой используют различные прекурсоры. При приготовлении образцов со связующим в качестве прекурсоров для Al₂O₃ были использованы бемит AlOOH (SASSOL) и гидроксид алюминия Al(OH)₃ (“Промышленные катализаторы”, г. Рязань). Также в качестве связующего был использован оксид кремния, прекурсором для которого являлся силиказоль, представляющий собой коллоидную поликремневую кислоту. В качестве добавки, используемой для регулирования прочностных и текстурных характеристик образцов, был взят каолин – природный слоистый алюмосиликат.

Цеолитсодержащие катализаторы готовили из расчета 70 масс. % ИЦ-MWW и 30 масс. % связующего. При использовании каолина его брали в количестве 20% от массы связующего вещества.

Как следует из данных таблицы 5, текстурные свойства использованных связующих веществ отличаются в части присутствия микропор (образцы Al_2O_3 /бемит и Al_2O_3 /гидроксид) и диаметра мезопор. Кроме того, связующие вещества Al_2O_3 , полученные из разных прекурсоров, обладали собственной кислотностью; концентрация кислотных центров для этого типа связующего составила 350 и 560 мкмоль/г. В отличие от Al_2O_3 , оксид кремния, полученный из силиказоля, характеризовался очень низкой кислотностью.

Условия приготовления и физико-химические свойства образцов КТ-ИЦ-MWW приведены в таблице 6.

Таблица 5. Исходные материалы для приготовления образцов КТ-ИЦ-MWW

Цеолитный компонент	Связующее		Характеристики пористой структуры				Концентрация кислотных центров по данным ТПД NH_3 , мкмоль/г
	Вещество	Прекурсор	Поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр мезопор, нм	
ИЦ-MWW-18	-	-	530	0,565	0,142	3	880
-	Al_2O_3	бемит	300	0,420	0,000	7	350
-	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	260	0,154	0,083	3	560
-	SiO_2	силиказоль	180	0,174	0,000	4	120
-	каолин	каолин	18	0,040	0,000	-	-

Таблица 6. Условия получения и физико-химические свойства экспериментальных образцов КТ-ИЦ-MWW

Образец	Состав КТ-ИЦ-MWW	Температура прокаливания, $^{\circ}\text{C}$	Механическая прочность на раздавливание	Характеристики пористой структуры КТ-ИЦ-MWW			Концентрация кислотных центров по данным ТПД NH_3 , мкмоль/г		
	Связующее			Поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Общая	Слабые + средние	Сильные
1	-	-	-	530	0,565	0,142	880	558	322
2	30% Al_2O_3 (бемит)	500	2,8	350	0,340	0,075	730	484	246
3	30% Al_2O_3 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	500	0,6	440	0,343	0,087	800	507	293
4	30% Al_2O_3 + каолин	500	0,6	410	0,318	0,087	740	462	278
5	30% SiO_2	500	1,1	410	0,383	0,098	580	427	153
6	30% SiO_2 + каолин	500	0,7	370	0,330	0,095	620	430	190

1 – ИЦ-MWW-18; 2 – КТ-ИЦ-MWW-1; 3 – КТ-ИЦ-MWW-4; 4 – КТ-ИЦ-MWW-5; 5 – КТ-ИЦ-MWW-6; 6 – КТ-ИЦ-MWW-7

Сравнение кислотных свойств, полученных экспериментальных образцов КТ-ИЦ-MWW, показало следующее. Как следует из величин концентрации кислотных центров, определенных по методу ТПД аммиака (таблица 6) и кривым термодесорбции аммиака (рисунок 9а), независимо от типа связующего, концентрация кислотных центров в КТ-ИЦ-MWW всегда ниже, чем в активной цеолитной фазе ИЦ-MWW. Явной корреляции между концентрацией кислотных центров в катализаторе и содержанием цеолитного компонента в катализаторе не наблюдается, что свидетельствует о взаимодействии компонентов катализатора между собой. Анализ кривых ТПД аммиака на рисунке 9а показывает, что взаимодействие цеолитного компонента и связующего сопровождается количественными и качественными изменениями кислотных свойств КТ-ИЦ-MWW. Количественные изменения, связанные с уменьшением концентрации как сильных, так и слабых кислотных центров имеют место в ряду ИЦ-MWW-18 - КТ-ИЦ-MWW-1 - КТ-ИЦ-MWW-4 - КТ-ИЦ-MWW-6. Качественные изменения проявляются в части положения высокотемпературного пика на кривой ТПД, которое смещается в сторону низких температур в ряду 415 – 400 – 390 – 380 °С. Это свидетельствует об уменьшении силы кислотных центров для экспериментальных образцов КТ-ИЦ-MWW в указанной последовательности.

Интересным оказывается влияние каолина на кислотные свойства КТ-ИЦ-MWW. Как показывают данные таблицы 6, добавки каолина к $Al(OH)_3$ приводят к уменьшению концентрации кислотных центров в катализаторе (образцы КТ-ИЦ-MWW-4 и КТ-ИЦ-MWW-5), тогда как добавки каолина к силиказолу приводят к увеличению концентрации кислотных центров (образцы КТ-ИЦ-MWW-6 и КТ-ИЦ-MWW-7). Сопоставление профилей ТПД экспериментальных образцов КТ-ИЦ-MWW (рисунок 9 б, в) показывает, что в случае $Al(OH)_3$ снижение кислотности происходит за счет слабых кислотных центров, что следует из уменьшения интенсивности низкотемпературного максимума (рисунок 9б). В случае SiO_2 увеличение концентрации кислотных центров происходит за счет прироста сильных центров, на что указывает увеличение интенсивности высокотемпературного пика (рисунок 9в).

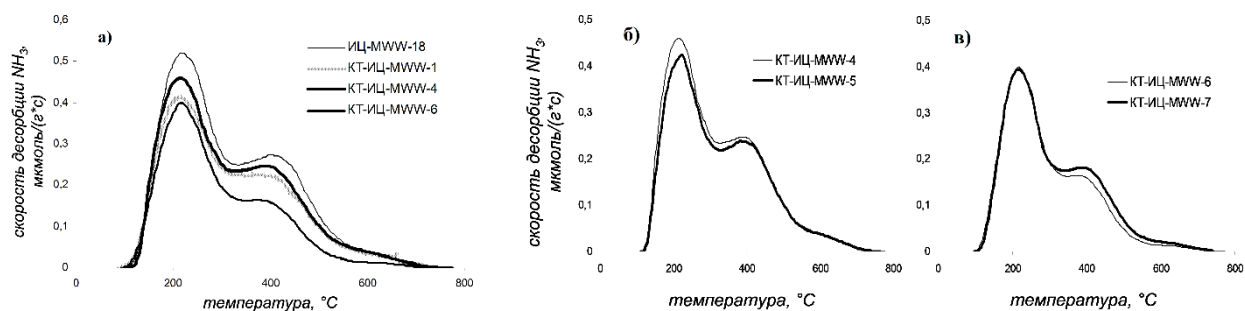


Рисунок 9. Кривые ТПД аммиака для ИЦ-MWW-18 и катализаторов, приготовленных на его основе

На основании анализа дифрактограмм образцов КТ-ИЦ-MWW (рисунок 10) можно сделать вывод, что полученные катализаторы действительно относятся к цеолитам структурного типа MWW.

Добавление $\text{Al}(\text{OH})_3$ к исходному образцу положительно влияет на кристалличность, увеличивая ее до 91%. Добавление каолина к этому образцу не влияет на кристалличность, однако, уменьшает средний размер кристаллов с 11 нм до 9 нм.

Добавление SiO_2 – отрицательно влияет на кристалличность образца снижая ее до 72%. Добавление каолина в этом случае повышает кристалличность до 75%.

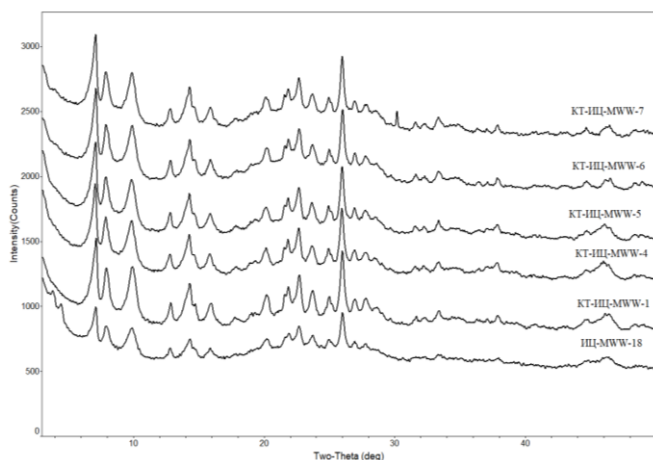


Рисунок 10. Дифрактограммы образцов катализаторов КТ-ИЦ-MWW

Размер кристаллов при этом не изменяется.

Таким образом, использование связующих веществ различных типов позволяет регулировать в широком диапазоне прочностные, текстурные и кислотные характеристики КТ-ИЦ-MWW.

Добавление в качестве связующего $\text{Al}(\text{OH})_3$ отечественного производства в меньшей степени снижает концентрацию сильных кислотных центров исходного цеолита ИЦ-MWW-18.

Исследование кислотных центров в составе катализаторов на основе иерархического цеолита типа MWW методом высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*

Для понимания каталитического действия цеолитных катализаторов необходима надежная информация об их структуре, генезисе и трансформации гидроксильных групп в процессе активации катализатора, поэтому исследование поверхности катализатора проводили с использованием метода высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ*.

На рисунке 11 а и в таблице 7 приведены спектры ИКДО для иерархического цеолита

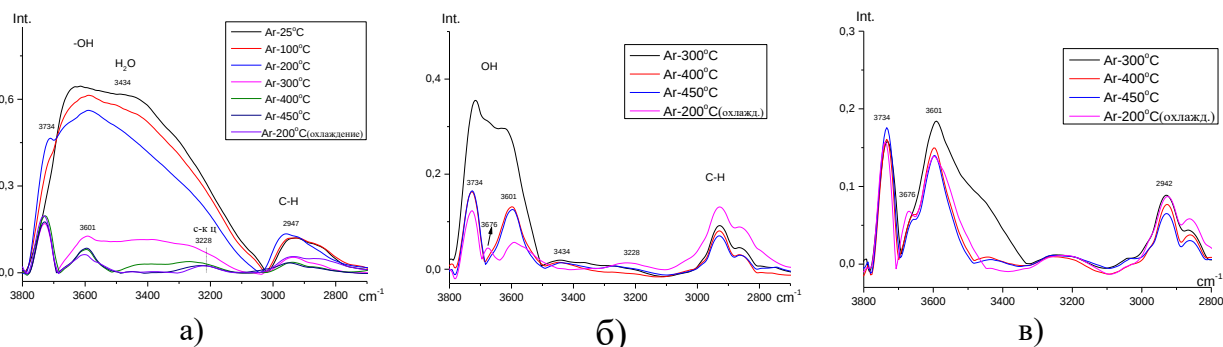


Рисунок 11. Спектры ИКДО зарегистрированные *in situ* при прокаливании в аргоне: а) ИЦ-MWW-18, б) катализатора КТ-ИЦ-MWW-4, в) катализатора КТ-ИЦ-MWW-1.

типа MWW – ИЦ-MWW-18. До 200 °С прокаливании в образцах сохраняется значительное количество воды, в спектрах проявляется одна широкая полоса в области поглощения связей –ОН. В спектрах, зарегистрированных при более высоких температурах, начинают

проявляться полосы от ОН связей в составе БКЦ: 3734 см^{-1} от слабого БКЦ, 3601 см^{-1} от сильного БКЦ, а также полоса средней интенсивности при 3228 см^{-1} , которая может быть отнесена к суперкислотному центру в катионах оксониевого или аммониевого типа. Полос в области 36030-3670 см^{-1} от БКЦ средней силы в спектре образца ИЦ-MWW-18 нет.

Таблица 7. Зависимость концентрации кислотных центров от температуры прокаливания образца катализатора

Цеолит	Температура, °C	Содержание БКЦ			H ₂ O 3415 см^{-1}
		Слабые 3730 см^{-1}	Средние 3670, 3645 см^{-1}	Сильные 3556 см^{-1}	
ИЦ-MWW-18	200	30	-	37	33
	300	35	-	25	22
	400	58	-	24	7
	450 (10мин)	61	-	30	-
КТ-ИЦ-MWW-1	200	43	-	-	57
	300	38	-	43	19
	400	43,5	14	42,5	-
	450 (10мин)	47	16	37	-
КТ-ИЦ-MWW-4	200	-	-	-	100
	300	53,5	-	43,5	3
	400	50,5	9	40,5	5
	450 (10мин)	54	9	37	-
КТ-ИЦ-MWW-5	200	42	-	-	58
	300	41	19	40	-
	400	42	19	39	-
	450 (10мин)	44,5	17	38,5	-
КТ-ИЦ-MWW-6	200	27	26	25	22
	300	71,5	9,5	19	-
	400	69	8	23	-
	450 (10мин)	73	6	21	-
КТ-ИЦ-MWW-7	200	40	17	20	15,5
	300	56	15	24	2
	400	58	13	25	1,5
	450 (10мин)	64	10	23	1

Присутствуют в спектре и слабые полосы от связей С-Н, то есть в образце есть небольшие количества органических лигандов, которые удаляются из образца при температуре прокаливания выше 250 °C, но после охлаждения в сухом аргоне количество органических соединений снова возрастает на поверхности катализатор. Полоса 3228 см^{-1} близка к полосе в области 3018 см^{-1} в катализаторах на основе цеолита Н-бета, то есть возможно, в данных катализаторах возникает суперкислотный центр за счет аммониевых катионов, ассоциированных с сильными БКЦ. Это хорошо согласуется с невысоким содержанием органических лигандов в данных катализаторах, поэтому и содержание суперкислотных центров тоже невысоко, зато полоса от классических сильных БКЦ - 3601 см^{-1} в спектрах этих

катализаторов проявляется хорошо. Таким образом на поверхности данных катализаторов существует достаточно большое количество сильных БКЦ (3601 см^{-1}) и очень небольшое количество суперкислотных центров, образовавшихся за счет координации с аммониевыми катионами. На рисунке 11б и в таблице 7 приведены данные по кислотности цеолитного катализатора на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW КТ-ИЦ MWW-4. Представлены спектры ИКДО только для высоких температур прокаливания, поскольку для более низких температур из-за высокого содержания воды на поверхности выделить полосы от БКЦ не удастся. В спектрах этого катализатора после прокаливания выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохраняются очень слабые полосы от воды (3434 см^{-1}), а полосы от суперкислотных центров (3228 см^{-1}) проявляются в спектре только при охлаждении образца в сухом аргоне. После 400°C проявляется полоса 3676 см^{-1} от БКЦ средней силы, которая растет по интенсивности при остывании образца в аргоне.

На рисунке 11в и в таблице 7 приведены данные по катализатору КТ-ИЦ-MWW-1. В этом катализаторе суперкислотные центры содержатся лишь в следовых количествах, поскольку слабая широкая полоса в области 3220 см^{-1} в спектрах этого катализатора при высоких температурах есть, но расчет показывает лишь доли процентов суперкислотных центров. Аналогичная картина наблюдается в спектрах образцов КТ-ИЦ-MWW-5, КТ-ИЦ-MWW-6 и КТ-ИЦ-MWW-7 (рисунок 12).

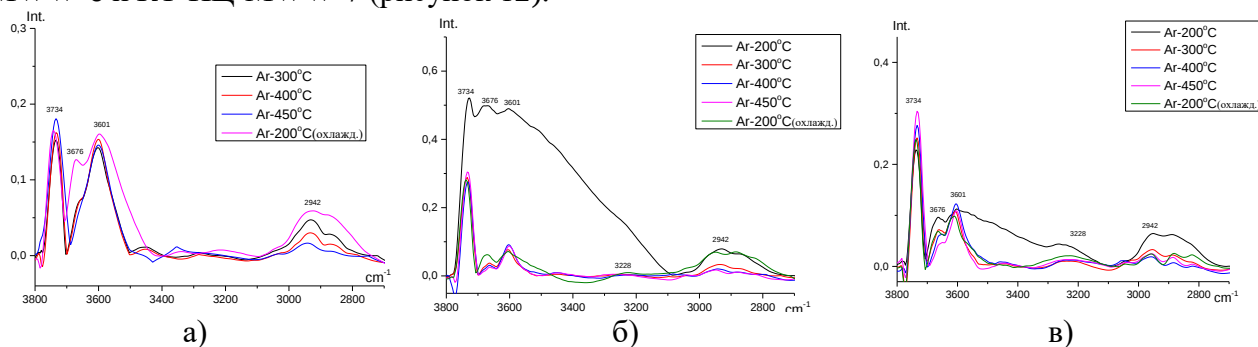


Рисунок 12. Спектры ИКДО зарегистрированные *in situ* при прокаливании в аргоне: а) КТ-ИЦ-MWW-5, б) КТ-ИЦ-MWW-6, в) КТ-ИЦ-MWW-7.

Таким образом исследование кислотности цеолитных катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW показало, что на их поверхности содержится более половины слабых БКЦ, доля которых растет по мере прокаливания цеолитов, а также достаточно высокое содержание сильных БКЦ, их доля падает по мере повышения температуры. Прокаливание выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению на поверхности БКЦ средней силы, доля которых растет по мере охлаждения катализатора в сухом аргоне. Суперкислотные центры содержатся не во всех катализаторах, и доля их также растет при охлаждении в аргоне. На поверхности всех катализаторов имеется очень небольшая количество органических аммониевых катионов; органические соединения в ходе прокаливания разлагаются и, при этом, по всей видимости, могут реализоваться супе-кислые центры.

Спектры ИКДО полностью подтверждают данные по кислотности, полученные по методу ТПД аммиака. Можно сделать вывод, что оптимальным катализатором по содержанию сильных кислотных центров является образец КТ-ИЦ-MWW-4. Оптимальная температура

прокалки (дегидратации) для этого катализатора 300 °С; при этой температуре концентрация сильных кислотных центров максимальная.

Исследование влияния температуры дегидратации катализатора на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW на показатели процесса алкилирования бензола пропиленом

Для подтверждения данных ИКДО проведены исследования катализатора КТ-ИЦ-MWW-4 в части влияния температуры дегидратации (активации) на выходные показатели реакции алкилирования бензола пропиленом. Исследования проводились на лабораторной проточной установке с загрузкой катализатора в реактор 2 см³. Дегидратацию вели в токе аргона с плавным нагревом и выдержкой при конечной температуре 30 минут. На рисунке 13 представлен график зависимости выходных параметров реакции алкилирования бензола пропиленом от температуры дегидратации катализатора.

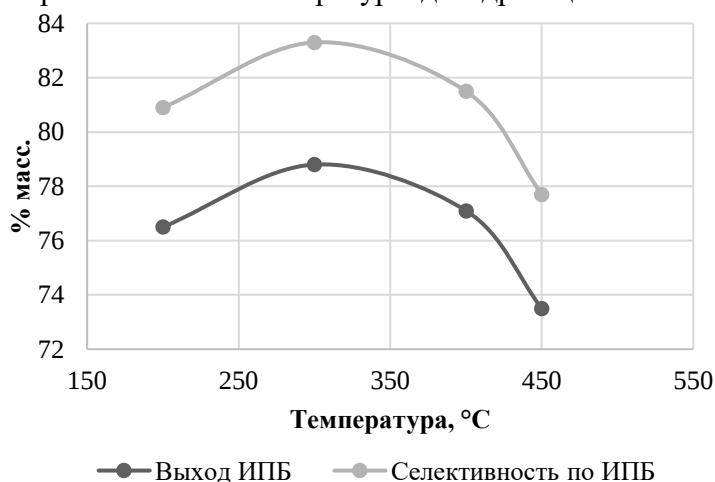
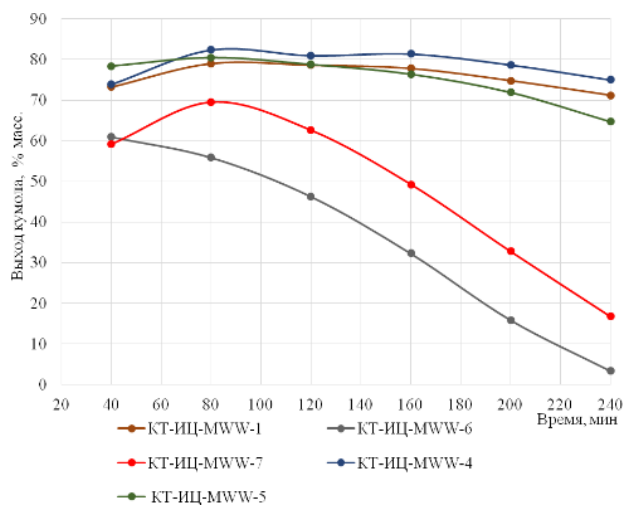


Рисунок 13. Зависимость выходных параметров реакции алкилирования от температуры дегидратации катализатора КТ-ИЦ-MWW-4. Условия: температура 205 °С, давление 0,1 МПа, мольное соотношение бензол:пропилен – 8:1, объемная скорость подачи сырья 10 ч⁻¹.

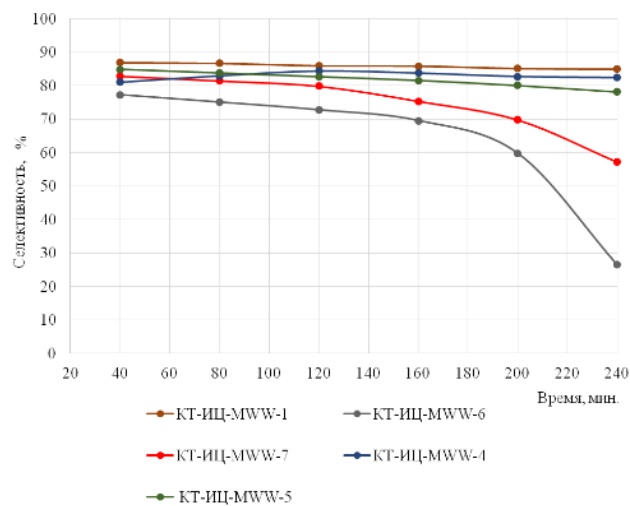
Полученные данные влияния температуры дегидратации на показатели процесса алкилирования бензола пропиленом соответствуют данным ИКДО. Максимальные значения выхода и селективности достигались при температуре дегидратации 300 °С и составили 78,8 % масс. и 83,3 % масс, соответственно. Можно сделать вывод, что оптимальной температурой дегидратации для катализатора КТ-ИЦ-MWW-4 является 300 °С. При этой температуре в катализаторе достигается максимальная концентрация сильных БКЦ, что коррелируется с его высокими каталитическими свойствами.

Исследование каталитической активности и стабильности катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW в реакции алкилирования бензола пропиленом

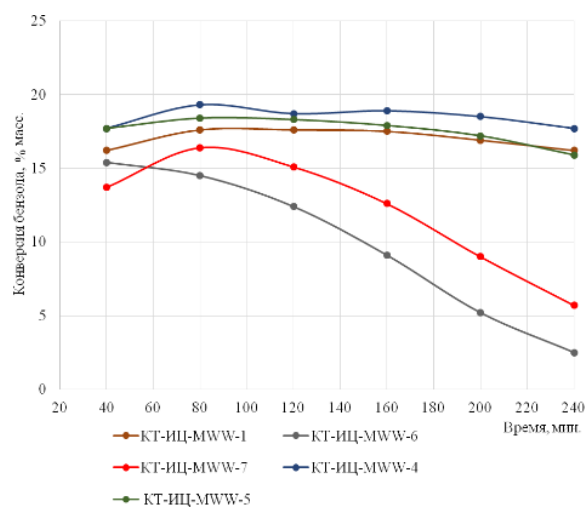
Для выявления зависимости каталитических свойств от типа связующего и подтверждения полученных результатов ИКДО и ТПД NH₃ катализаторы на основе иерархического цеолита структурного типа MWW были испытаны на лабораторной проточной установке при определенных стандартных условиях: температура – 205 °С, давление – атмосферное, объемная скорость подачи сырья – 10 ч⁻¹, соотношение бензол:пропилен – 8:1, продолжительность опыта – 240 мин, отбор проб каждые 40 минут. Результаты экспериментов представлены ниже (рисунок 14, таблица 8).



а)



б)



в)

Рисунок 14. Зависимости а) выхода ИПБ (% масс.), б) селективности по ИПБ (%), в) конверсии бензола (% масс.) от продолжительности опыта

Таблица 8. Результаты опытов алкилирования бензола пропиленом

№ опыта	Катализатор	Конверсия бензола, %масс.	Выход кумола, %масс.	Селективность кумола по продуктам реакции, %	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
					Общая	Слабые + средние	Сильные
1	КТ-ИЦ-MWW-1	16,8	75,7	86,1	730	484	246
2	КТ-ИЦ-MWW-6	9,7	36,2	72,3	580	427	153
3	КТ-ИЦ-MWW-7	12,3	48,5	78	620	430	190
4	КТ-ИЦ-MWW-4	18,7	78,8	83,3	800	507	293
5	КТ-ИЦ-MWW-5	17,8	75,3	82,7	740	462	278

Как следует из результатов проведенных экспериментов (таблица 8, рисунок 14), исследованные образцы можно условно разбить на четыре группы, которые существенно отличаются по своим показателям. В первую группу входит один образец №4 - КТ-ИЦ-MWW-4, который по всем основным показателям (выход кумола, конверсия бензола и селективность по кумолу) проявляет высокую стабильность во времени. Во вторую группу входят образцы №1, 5: КТ-ИЦ-MWW-1; КТ-ИЦ-MWW-5, показатели которых по сравнению с образцом №1 менее стабильны во времени, однако снижение происходит достаточно плавно. Третья группа состоит из двух образцов №2, 3, КТ-ИЦ-MWW-6 и КТ-ИЦ-MWW-7, показатели которых во времени резко снижаются.

Каталитические свойства коррелируются с полученными данными по ИКДО и ТПД аммиака. Чем выше содержание сильных кислотных центров в катализаторе, тем выше его каталитическая активность. Показатели выхода ИПБ, селективности по кумолу и конверсии бензола на катализаторе на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW КТ-ИЦ-MWW-4 (со связующим $Al(OH)_3$ отечественного производства), показавших лучшие результаты в условиях испытаний при проведении процесса алкилирования бензола пропиленом следующие: 78,8 % масс., 83,3 %, 18,7 % масс., соответственно. Этот образец можно рекомендовать для проведения исследований в условиях жидкофазного процесса с целью определения оптимальных условий его осуществления.

Оптимизация условий проведения процесса алкилирования бензола пропиленом на катализаторе КТ-ИЦ-MWW-4

Для исследований по оптимизации проведения процесса алкилирования бензола пропиленом наработана² укрупненная партия катализатора КТ-ИЦ-MWW-4 в количестве 100 г. Определение оптимальных условий проведения процесса на этом катализаторе (температура (x_1), объемная скорость подачи сырья (x_2)), а также установление зависимости между этими факторами проводили методом ротатбельного центрального композиционного планирования эксперимента. Неизменными условиями были: мольное соотношение бензол:пропилен= 14:1, давление – 25 атм. В качестве функций отклика были выбраны выход ИПБ (y_1), селективность по ИПБ (y_2) и съем кумола с 1 грамма катализатора (y_3). Ротатбельный план включал в себя четыре квадратичные точки простого ортогонального плана 2*2, четыре звездных точки и две центральных точки, соответствующих определенной комбинации уровней исследуемых факторов.

На основе опытных данных, полученных при выполнении экспериментов согласно составленному плану, были найдены зависимости исследуемых функций отклика от варьируемых параметров и произведен расчет коэффициентов и статистический анализ уравнений регрессии.

С учетом рассчитанных коэффициентов уравнения регрессии модель, описывающая зависимость выхода ИПБ от исследуемых факторов, принимает вид:

$$y_1 = 93,06 + 0,82x_1 + 0,022x_1^2 - 1,19x_2 - 0,2x_2^2 - 0,475x_1x_2$$

² В лаборатории «Кинетики и катализа» химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Графически данная модель может быть представлена в виде поверхности отклика в координатах $T - W - y_1$ (рисунок 15а). согласно этой модели росту выхода ИПБ способствует увеличение температуры и уменьшение объемной скорости подачи сырья. Оптимальная комбинация факторов, при которой достигается максимальный выход ИПБ, соответствует температуре реакции в 200 °С и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹. В этих условиях выход ИПБ составляет 96,4 % масс.

Наибольшее влияние на селективность по ИПБ оказывает объемная скорость подачи сырья, в меньшей степени исследуемая величина зависит от температуры.

Полученная модель с учетом коэффициентов уравнения регрессии имеет вид

$$y_2 = 92,99 + 0,116x_1 - 0,376x_1^2 - 0,777x_2 - 0,2x_2^2 - 0,075x_1x_2$$

и также может быть представлена в виде поверхности отклика $T - W - y_2$ (рисунок 15б); на представленном графике наблюдается локальный оптимум.

Максимальное значение селективности в пределах исследованных значений факторов составило 93,7% при температуре 180 °С и объемной скорости подачи сырья равной 1,4 ч⁻¹.

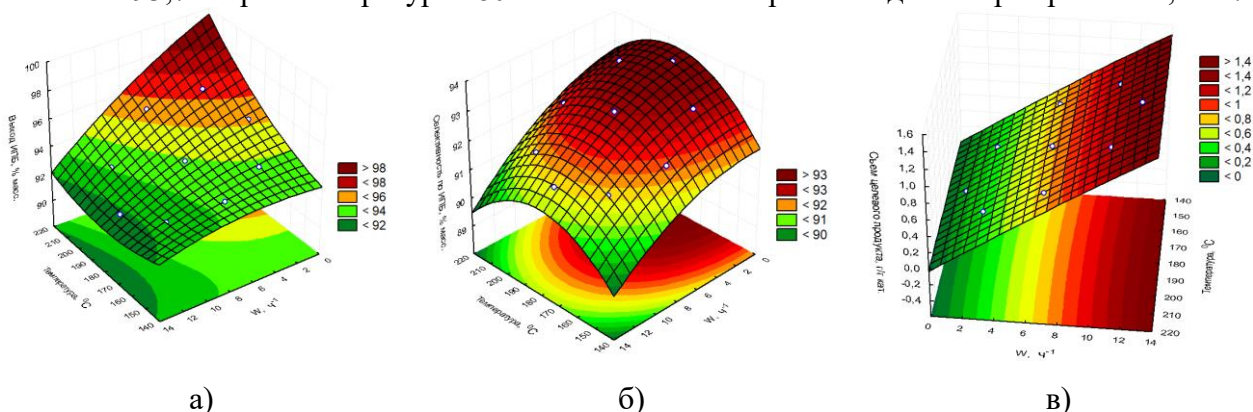


Рисунок 15. Поверхность отклика: а) выхода ИПБ (% масс.), б) селективности по ИПБ (%), в) съема кумола (г/г катализатора) как функций T (°С) и W (ч⁻¹)

Модель зависимости съема кумола с грамма катализатора от температуры и объемной скорости подачи сырья можно выразить следующим уравнением ($y_3 = f(T, W)$):

$$y_3 = 0,78 - 0,00125x_1 - 0,005x_1^2 + 0,43x_2 - 0,007x_2^2 - 0,0025x_1x_2$$

Графический вид уравнения представлен на рисунке 15в.

Максимальное значение съема кумола в пределах исследованных значений факторов составило 1,37 г/г катализатора при температуре 180 °С и объемной скорости подачи сырья равной 12,6 ч⁻¹.

Учитывая результаты, полученные с помощью описанных выше трех моделей, можно определить оптимальные температуру и объемную скорость подачи сырья проведения процесса. Таким условиям соответствуют температура 180-200 °С и объемная скорость подачи сырья 7 ч⁻¹, при которых выход ИПБ будет составлять 93,9 – 94,9 % масс., селективность по ИПБ составит 92,7 – 93,0 % масс., съем кумола на грамм катализатора будет равен 0,77 – 0,78 г/г катализатора.

Выбор оптимального катализатора на основе цеолита для процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом

Для сравнения были выбраны лучшие образцы катализаторов из серий опытов – Н-бета с содержанием лантана 1,0 % масс. и КТ-ИЦ-MWW-4. Как видно из результатов сравнения (рисунок 16), кислотность катализатора на основе цеолита Н-бета несколько выше, чем у катализатора на основе иерархического цеолита структурного типа MWW, что объясняет его более высокую активность при катализе реакции алкилирования бензола пропиленом при равных условиях и в, частности, мольном соотношении бензол:пропилен в сырье – 8:1. В то же время селективность катализатора на основе иерархического цеолита структурного типа MWW несколько выше, чем у катализатора на основе цеолита Н-бета.

Исходя из выше изложенного на данном этапе исследований катализатор на основе цеолита типа Н-бета с содержанием лантана 1 % масс. был выбран для исследований на пилотной установке алкилирования бензола пропиленом.

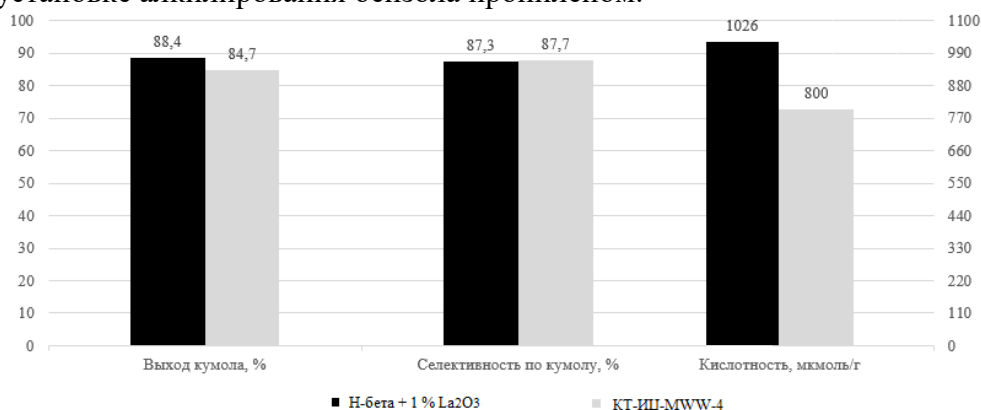


Рисунок 16. Сравнительные данные для катализаторов на основе цеолитов бета и структурного типа MWW

Пилотные испытания катализатора на основе цеолита типа бета в процессе жидкофазного алкилирования бензола пропиленом

Используемые в процессе реагенты — бензол и пропилен значительно различаются по реакционной способности. Так как пропилен в большей степени склонен к реакциям олиго- и полимеризации, чем к желательной реакции алкилирования, необходимо создать в реакционной зоне максимально возможный избыток бензола. Однако возникает проблема: с одной стороны, для обеспечения селективности процесса важно обеспечить максимально высокое соотношение бензола к пропилену в зоне реакции для подавления побочных реакций и сглаживания температурного профиля по высоте реактора, а с другой стороны, с целью минимизации энергетических затрат необходимо поддерживать минимально возможное соотношение бензола к пропилену в сырье, сокращая нагрузку на ректификацию при разделении продуктов реакции от непрореагировавшего циркулирующего бензола. Решение проблемы возможно с применением технологического приема, позволяющим организовать возврат рециркулирующего бензола непосредственно из продуктового потока; при этом реактор работает в проточно-циркуляционном режиме, близком к условиям работы насадочной колонны. Жидкая фаза (сырье и продукты реакции) при таком варианте работы реактора стекает по слою катализатора в виде пленки по сравнению с жидкофазным

алкилированием, когда катализатор полностью погружен в среду жидких углеводородов. Такой режим условно нами назван «структурированным». В результате осуществления такого приема «внутреннее» соотношение бензола к пропилену в зоне реакции может достигать значения свыше 50 : 1 при «внешнем» (в сырье) соотношении бензол : пропилен, равном 7 : 1.

При проведении реакции в «структурированном» режиме на специально сконструированной пилотной установке при следующих условиях – температура 170 °С, давление 8 атмосфер (давление насыщенных паров бензола при данной температуре), внешнее мольное соотношение бензол:пропилен 7:1, внутреннее мольное соотношение бензол:пропилен 50:1 – катализатор на основе цеолита бета с содержанием лантана равным 1 % масс. проработал не менее 500 ч без потери своей активности (рисунок 17).

Для получения сравнительных данных катализатор на основе цеолита бета с содержанием лантана равным 1 % масс. был испытан на пилотной установке алкилирования бензола пропиленом в проточном жидкофазном режиме при следующих условиях: температура 170 °С, давление 25 атмосфер, мольное соотношение бензол:пропилен – 7:1. Как видно из графика (рисунок 18), катализатор в принятых условиях работы после 120 ч работы снижает свои начальные показатели. При этом образование ди- и триизопропилбензолов было заметно выше, чем в «структурированном» режиме (таблица 9) проведения реакции алкилирования. Это свидетельствует о том, что в ходе процесса начали преобладать реакции образования высококипящих компонентов, которые

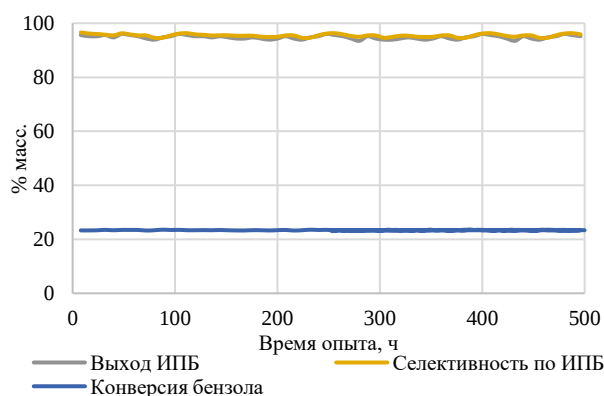


Рисунок 18. Зависимость конверсии бензола, выхода ИПБ от теоретического и селективности по кумолу от продолжительности реакции алкилирования бензола пропиленом на пилотной установке в «структурированном» режиме

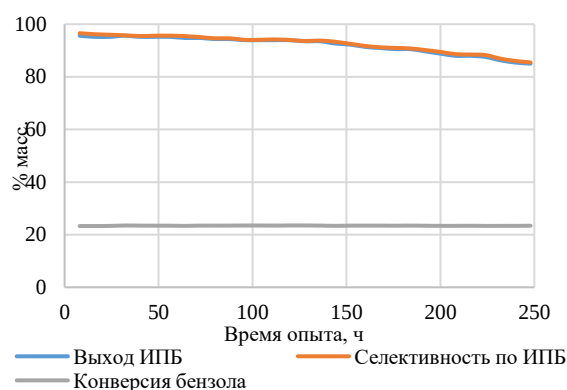


Рисунок 17. Зависимость конверсии бензола, выхода ИПБ от теоретического и селективности по кумолу от продолжительности реакции алкилирования бензола пропиленом на пилотной установке в проточном режиме

препятствуют проникновению реагирующих молекул сырья к активным центрам катализатора, что приводит к потере его первоначальной активности.

Таблица 9. Основные показатели каталитической активности катализатора во времени

№ п.п.	Наименование показателя	Проточный режим	«Структурированный» режим
1	Температура, °С	170	170
2	Давление, атм	25	8
3	Соотношение бензол:пропилен в сырье (внешнее)	7:1	7:1

4	Соотношение бензол:пропилен (внутреннее)	7:1	50:1
5	Время опыта, ч	250	500
6	Выход ИПБ, % масс.	92,1	94,7
7	Конверсия бензола, % масс.	23,2	23,4
8	Селективность, %	92,5	95,4
	Состав продуктов реакции (средняя проба):		
9	Бензол, % масс.	76,5	76,63
10	ИПБ, % масс.	21,6	22,3
11	Σ ДИПБ, % масс.	1,7	1,0
12	Σ ПАБ, % масс.	0,2	0,07

Проведение реакции алкилирования бензола пропиленом в «структурированном» режиме на катализаторе на основе цеолита Н-бета с содержанием лантана 1 % масс. позволяет увеличить срок службы катализатора в том числе за счет поддержания постоянного высокого соотношения бензол:пропилен в зоне реакции.

Основные результаты и выводы

1. Впервые проведено исследование реакции алкилирования бензола пропиленом с применением отечественных катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW и модифицированного лантаном цеолита типа Н-бета.

Определены оптимальные условия реакции алкилирования бензола пропиленом ($T = 180 - 200$ °С, $P = 25$ атм, соотношение бензол:пропилен = 14:1 моль/моль, $W = 7$ ч⁻¹) на катализаторе на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW, при которых выход ИПБ составляет 93,9 – 94,9 % масс., селективность по ИПБ – 92,7 – 93,0 % масс., съем кумола – 0,77 – 0,78 г/г катализатора.

Для модифицированного лантаном цеолита типа Н-бета установлена корреляция между содержанием лантана (0,25-2,0 % масс. La₂O₃) и концентрацией сильных кислотных центров. Оптимальное содержание лантана - 1 % масс, дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к резкому снижению концентрации сильных кислотных центров (с 235 мкмоль/г до 94 мкмоль/г.)

Найдена зависимость содержания лантана в образцах на основе цеолита Н-бета с концентрацией сильных кислотных центров и каталитическими свойствами. Наибольший выход ИПБ - 84,5 % масс., конверсия бензола – 17,5 % масс. и селективность по кумолу - 91,0 %. достигнут на катализаторе, содержащем 1 % масс. модификатора (концентрация сильных кислотных центров – 235 мкмоль/г).

2. Впервые с использованием метода ТПД аммиака обнаружено влияние связующего на кислотные свойства катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW.

3. Получена корреляция кислотных и каталитических свойств катализаторов на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW с различными связующими. Выбран оптимальный катализатор КТ-ИЦ-MWW-4 с высоким содержанием

сильных кислотных центров (293 мкмоль/г) и показателями каталитической активности: выход ИПБ – 78,8 % масс., селективность по ИПБ – 83,3 %, конверсия бензола – 18,7 %.

4. Впервые методом ИКДО проведено исследование поверхностных гидроксильных групп и установлена оптимальная температура прокаливания катализаторов (300 °С) на основе рекристаллизованного иерархического цеолита структурного типа MWW и на основе цеолита H-бета.

5. Показана высокая стабильность каталитических свойств катализатора H-бета + 1,0 % La₂O₃ в алкилировании бензола пропиленом реакции в условиях «структурированного» режима. Выход ИПБ составил 94,7 %масс., селективность по ИПБ составила 95,4%, конверсия бензола – 23,4 % масс. Полученные результаты сохраняются практически неизменными в течении 500 ч непрерывной подачи сырья. Показатели реакции в условиях «структурированного» режима выше по сравнению с проточным: выход ИПБ 94,7 и 92,1 % масс., селективность по кумолу 95,4 и 92,5 %, конверсия бензола 23,4 и 23,2 % масс., соответственно. Стабильная каталитическая активность катализатора значительно выше в «структурированном» режиме 500 и 120 ч, соответственно.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Жмылев В.П., Герзелиев И.М., Остроумова В.А., Хашагульгова Н.С. К выбору отечественного цеолита для синтеза катализатора алкилирования бензола пропиленом. // XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 16-19 сентября 2014). - С.89-90.
2. Герзелиев И.М., Остроумова В.А., Жмылев В.П., Хаджиев С.Н. Сравнительная оценка цеолитных катализаторов алкилирования бензола. // Журнал прикладной химии – 2018. – Т.91. - №6. – С.832-837.
3. Герзелиев И.М., Жмылев В.П., Хусаимова Д.О., Шкуропатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И., Максимов А.Л. Влияние связующего на свойства катализаторов на основе цеолитов семейства MWW в реакции алкилирования бензола пропиленом. // Нефтехимия – 2019. – Т.59. - №4. – С.410-416.
4. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Жмылев В.П., Остроумова В.А. Лабораторная методика сравнительной оценки цеолитных катализаторов алкилирования бензола. // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 17-21 сентября 2018). - С.356-359.
5. Жмылев В.П., Шкуропатов А.В. Влияние связующего на каталитические свойства катализаторов на основе цеолитов семейства MWW в реакции алкилирования бензола пропиленом. // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия» молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 17-21 сентября 2018). - С.356-359.
6. Жмылев В.П., Остроумова В.А., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н. О стабильности цеолитных катализаторов алкилирования и трансалкилирования бензола. // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы. VIII Всероссийская цеолитная конференция (Уфа, 18-20 июня 2018). – С.163-164.
7. Герзелиев И.М., Жмылев В.П., Иванова И.И. // Патент RU 191347 от 10.12.2018 г. Устройство для разделения продуктов реакции алкилирования бензола.