

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Сунгуров Александр Владимирович

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-БУТАНА И АЛКИЛИРОВАНИЕ
БЕНЗОЛА ДОДЕЦЕНОМ-1 НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА
ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

02.00.13 - нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Лысенко С.В.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Дергачев А.А.
(ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)

кандидат химических наук
Локтева Е.С.

(Химический факультет
МГУ им. М.В.Ломоносова)

Ведущая организация:


Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

Защита диссертации состоится 23 декабря 2005 года в 10 час. 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д 501.001.97 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан «21» ноября 2005 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ю.С.Кардашева

2006-4
27793

2252109

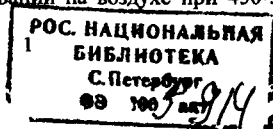
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с введением во многих странах новых стандартов на моторные топлива возрос интерес к получению разветвленных алканов, обладающих высокими октановыми числами. Как следствие, в центре внимания оказались процессы алкилирования и изомеризации углеводородов, позволяющие получать указанные алканы, а также применяемые в этих процессах катализаторы.

В настоящее время на промышленных установках для изомеризации бутана и пентан-гексановых фракций используются, главным образом, катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия с нанесенной платиной. Основными их недостатками являются низкая устойчивость по отношению к примесям в сырье, невозможность регенерации, а также необходимость непрерывной подпитки хлорорганическими соединениями для поддержания высокой активности. Указанных недостатков в значительной степени лишены системы на основе цеолитов, однако они проявляют активность при более высоких температурах.

Перспективными катализаторами процесса изомеризации *n*-парафинов считаются бифункциональные системы на основе оксида циркония, модифицированного оксо-анионами. Так, сравнительно недавно фирмой UOP разработан и внедрен на ряде установок представитель нового поколения катализаторов изомеризации легкой бензиновой фракции, который представляет собой сульфатированный оксид циркония, содержащий платину. Отечественный катализатор аналогичного состава эксплуатируется на нескольких НПЗ России и Украины. Цирконийоксидные катализаторы более устойчивы к примесям, чем системы на основе хлорированного оксида алюминия, при этом температурный режим их работы ниже, чем у цеолитсодержащих катализаторов. Использование в качестве их активного компонента структурированного мезопористого оксида циркония, имеющего большой диаметр пор, развитую пористую структуру и удельную поверхность более 300 м²/г позволило бы получить катализаторы, сочетающие в себе высокую активность и селективность. Применение указанных катализаторов особенно важно для процессов, в которых происходят превращения молекул углеводородов большого размера, например, для алкилирования бензола длинноцепочечными алкенами с целью получения линейных алкилбензолов – полупродуктов для синтеза ПАВ.

Каталитические системы на основе оксида циркония, модифицированного сульфат- и вольфрамат-анионами, обладают сильными кислотными свойствами после прокаливания при температурах 500-800°C. Основным недостатком большинства известных мезопористых материалов на основе ZrO₂ является их недостаточная термическая устойчивость: при прокаливании на воздухе при 450-500°C наблюдается



значительное разрушение образовавшейся мезопористой структуры, которое сопровождается снижением удельной поверхности.

Цель работы. Целью настоящей работы явилось изучение реакции изомеризации легких парафиновых углеводородов на примере гидроизомеризации нормального бутана и реакции алкилирования бензола додеценем-1 в присутствии разработанных каталитических систем на основе модифицированного мезопористого оксида циркония.

Научная новизна работы. Разработаны новые каталитические системы на основе модифицированного мезопористого оксида циркония, проявляющие активность в реакциях превращения углеводородов. Показано, что в реакции гидроизомеризации н-бутана наибольшей активностью обладают платинусодержащие системы на основе вольфрамированного мезопористого оксида циркония, содержащего 16 мас. % WO_3 . Предложенные каталитические системы являются селективными катализаторами алкилирования бензола додеценем-1: содержание наиболее ценного из продуктов – 2-фенилдодекана в смеси образующихся изомерных фенилдодеканов (линейных алкилбензолов) вдвое превышает аналогичный показатель для гомогенных катализаторов алкилирования. Разработанный двухстадийный метод синтеза мезопористого оксида циркония позволяет целенаправленно получать материалы, обладающие широким спектром физико-химических характеристик, устойчивые к прокаливанию на воздухе.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью в кислотно-катализируемых реакциях с участием углеводородов, в частности, в изомеризации н-парафинов и алкилировании олефинами ароматических соединений и изоалканов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Уфа, 2005 г.) и Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2005» (г. Москва, 2005 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи и 3 тезисов докладов на российских конференциях.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста и включает 24 таблицы и 41 рисунок. Список литературы содержит 179 отечественных и иностранных наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Основной задачей, поставленной на первом этапе настоящей работы и изложенной в первой части, была разработка метода синтеза термически устойчивых мезопористых материалов на основе оксида циркония с высокой удельной поверхностью, применение которого позволяло бы получать материалы с широким спектром физико-химических характеристик, являющиеся потенциальными компонентами катализаторов превращения углеводородов. Во второй части изложены различные подходы к формированию каталитических систем на основе мезопористых $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и изучена их активность в гидроизомеризации *n*-бутана и алкилировании бензола додеценом-1.

1. Получение и структурные характеристики мезопористых материалов на основе ZrO_2 , стабилизированного различными соединениями

Синтез мезопористых материалов на основе оксида циркония проводили в две стадии. В основу первой стадии синтеза легли представления о формировании структуры мезопористых материалов вокруг мицелл поверхностно-активного вещества, разработанные в 1992 г. фирмой Mobil для силикатов и алюмосиликатов.

На первой стадии осаждением гидроксида циркония в присутствии ПАВ, выполняющего роль темплата, были получены полупродукты А и Б (рис.1), которые представляют собой гидроксид циркония, структурированный вокруг мицелл ПАВ. В качестве источников циркония для полупродукта А использовали оксихлорид циркония, для полупродукта Б – сульфат циркония, полученный в виде водного раствора путем растворения гидроксида циркония в разбавленной серной кислоте. В качестве ПАВ был выбран цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ), так как его использование позволяет в большинстве случаев получать наиболее упорядоченные материалы с узким распределением пор по размерам, не содержащие катионов щелочных металлов. Последний фактор имеет важное значение в дальнейшем при получении на основе ZrO_2 катализаторов, обладающих высокой кислотностью и активностью в реакциях превращения углеводородов. С целью стабилизации структуры полупродукты А и Б на второй стадии обрабатывали соединениями алюминия, кремния, вольфрама и фосфора.

Для получения структурированных полупродуктов А и Б, реакционные смеси, содержащие осадки, выдерживали при 95°C в течение 90 и 48 ч, соответственно. После отделения осадков, промывки и сушки на воздухе были получены полупродукты, содержащие $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ПАВ, H_2O и некоторое количество сопутствующих ионов.

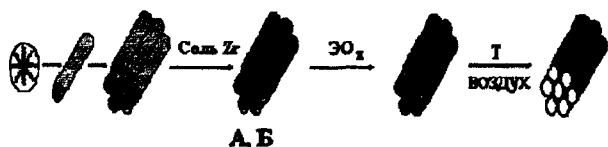
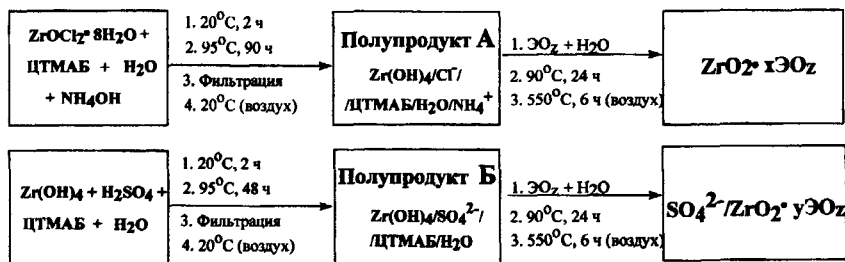


Рис.1. Схема синтеза мезопористых материалов на основе оксида циркония



При прокаливании полупродуктов А и Б на воздухе при 450°C с целью удаления ПАВ были получены материалы, удельная поверхность которых составила 141 и 17 м²/г; соответственно. Обработка А и Б этанолом с той же целью с последующим прокаливанием при 500°C привела к получению материалов с небольшой $S_{\text{уд}}$ – 89 и 35 м²/г, соответственно (табл.1). По-видимому, под воздействием указанных обработок происходит частичное разрушение материала.

Поэтому на второй стадии синтеза для увеличения сохранности структуры и придания ей устойчивости проводили обработку полупродуктов А и Б соединениями алюминия, кремния, вольфрама и фосфора в виде растворов соответствующих оксидов или солей в воде или водном тетраэтиламмоний гидроксиде (ТЭА-ОН). ТЭА-ОН был выбран из-за его способности растворять соответствующие оксиды. После выдерживания реакционных смесей при 90°C в течение 24 ч (рис.1) и последующего прокаливании на воздухе были получены образцы, обладающие высокой удельной поверхностью - до 630 м²/г (табл.1). Следует отметить, что в качестве первичного критерия оценки сохранности структуры материалов нами была выбрана величина удельной поверхности.

Таким образом, обработка полупродуктов А и Б соединениями кремния, вольфрама, фосфора и алюминия в подавляющем большинстве случаев повышает их термическую устойчивость. Наиболее успешной оказалась обработка оксидом кремния, в результате которой были получены материалы 1 и 2, обладающие высокими значениями удельной поверхности – 330 и 630 м²/г, соответственно. По данным рентгено-флуоресцентного анализа, состав образцов 1 и 2 в терминах молярных соотношений можно представить как $\text{ZrO}_2 \cdot 0,4\text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2 \cdot 0,8\text{SiO}_2$, соответственно.

Таблица 1.

Стабилизация полупродуктов А и Б различными оксидами.

| Реакционная смесь | Полупродукт, полученный на первой стадии | Стабилизирующий оксид ЭО_2 (раствор в ТЭА-ОН) | Мольное отношение $\text{ZrO}_2:\text{ЭО}_2$ на стадии стабилизации | $T_{\text{прокал}}, ^\circ\text{C}$ | $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ |
|---|--|--|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{ЦТМАБ} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$ | А | - | - | 450 | 141 |
| | | SiO_2 | 1:0,7 | 550 | 330*** |
| | | Al_2O_3 | 1:0,9 | 500 | 140 |
| | | WO_3 | 1:0,4 | 550 | 113 |
| | | WO_3^* | 1:0,4 | 550 | 212 |
| | | -** | - | 500 | 89 |
| $\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ЦТМАБ} + \text{H}_2\text{O}$ | Б | - | - | 450 | 17 |
| | | SiO_2 | 1:1,9 | 550 | 630**** |
| | | Al_2O_3 | 1:2,3 | 500 | 106 |
| | | WO_3 | 1:0,8 | 550 | 153 |
| | | WO_3^* | 1:0,8 | 550 | 14 |
| | | -** | - | 500 | 35 |
| | | P_2O_5^* | - | 500 | 207 |

* - образцы, стабилизированные без применения ТЭА-ОН;

** - образцы, обработанные этанолом перед прокаливанием;

*** - материал 1;

**** - материал 2.

На основании изотермы адсорбции азота образца 2 были определены объем пор, который составил $0,49 \text{ см}^3/\text{г}$, и средний диаметр пор (33\AA). Средний диаметр пор, вычисленный на основании метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, составил 32\AA , что согласуется с результатами, полученными на основании изотермы адсорбции азота, а кривая распределения пор по размерам, полученная на основании этого же метода, также практически совпала с такой же кривой, полученной из изотермы. Таким образом, для материала 2 состава $\text{ZrO}_2 \cdot 0,8\text{SiO}_2$ было установлено, что он относится к классу мезопористых, так как средний диаметр пор составляет 33\AA , а распределение пор достаточно узкое; $S_{\text{уд}}$ составляет $630 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,49 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученный материал является рентгеноаморфным.

Из приведенных в табл.1 результатов видно, что в зависимости от состава реакционной смеси на первой стадии синтеза и природы стабилизирующего агента на второй, в итоге могут быть получены материалы, значительно различающиеся по своим характеристикам. Поэтому далее было исследовано влияние содержания сульфат-аниона в реакционной смеси на стадии получения полупродукта мезопористого материала на структурные свойства конечных продуктов. Предполагалось, что количество сульфат-аниона также окажет влияние на активность синтезированных материалов на основе ZrO_2 и катализаторов на их основе в реакциях превращения углеводородов. Для этого по аналогичной схеме (рис.2) в одинаковых условиях была получена серия образцов мезопористого ZrO_2 , стабилизированного оксидом кремния.

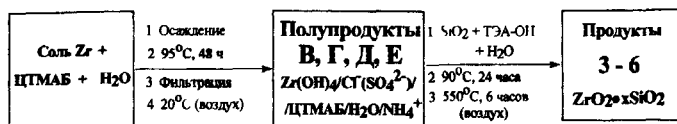


Рис. 2. Схема синтеза мезопористых материалов на основе оксида циркония

На первой стадии были получены полупродукты В, Г, Д и Е. В качестве исходных соединений использовали оксихлорид циркония (для полупродукта В) и сульфат циркония с добавлением различных количеств сульфата аммония (для полупродуктов Г, Д и Е) (табл.2). Полупродукты В, Г, Д и Е стабилизировали SiO_2 в одинаковых условиях с последующим прокаливанием на воздухе при 550°C , в результате чего были получены образцы 3, 4, 5 и 6, соответственно. Их характеристики (табл.2) вычисляли на основании изотерм адсорбции-десорбции азота, а состав материалов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица 2.

Синтез и свойства мезопористых материалов 3-6 после прокаливании на воздухе (550°C , 6ч)

| Образец | Мольное соотношение S/Zr на стадии синтеза* | Полупродукт | Свойства продуктов | | | |
|---------|---|-------------|---|---|--------------------------------|---------------------------------------|
| | | | $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$ | $D_{\text{ср}}$, \AA | Состав в терминах мольных соотношений |
| 3 | 1 ^а | В | 350 | 0,75 | 112 | $\text{ZrO}_2 \cdot 0,1 \text{SiO}_2$ |
| 4 | 2 ^б | Г | 630 | 0,49 | 34 | $\text{ZrO}_2 \cdot 0,8 \text{SiO}_2$ |
| 5 | 4 ^в | Д | 580 | 0,57 | 38 | $\text{ZrO}_2 \cdot 1,0 \text{SiO}_2$ |
| 6 | 6 ^в | Е | 680 | 0,28 | 24 | $\text{ZrO}_2 \cdot 1,3 \text{SiO}_2$ |

* - исходное соединение: а - $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; б - $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в - $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с дополнительно введенным $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Из приведенных данных видно, что введение сульфат-аниона на стадии синтеза структурированных полупродуктов позволяет в определенных пределах варьировать характеристики получаемых материалов. Так, удельная поверхность образцов находится в интервале $350\text{--}680 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом в достаточно широком диапазоне изменяются объем пор (от $0,28$ до $0,75 \text{ см}^3/\text{г}$) и средний диаметр пор (от 24 до 112\AA). В полученных образцах мольное соотношение $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ составляло от $1 : 0,1$ до $1 : 1,3$. Расчеты, выполненные на основании изотерм адсорбции образцов 3-6, позволили сделать вывод о том, что они имеют достаточно узкое распределение пор по размерам.

Характеристики образца 4, полученного из сульфата циркония, близки характеристикам полученного ранее образца 2 (табл.1 и 2). Следовательно, использование в качестве исходной соли цирконилхлорида (обработанного аммиаком с последующим растворением осажденного $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в эквимольном количестве серной кислоты) приводит к получению материала 2 с таким же значением удельной

поверхности и других параметров (в пределах ошибки измерения), что и в случае использования в качестве исходной соли сульфата циркония (образец 4). Значит, материалы, исходным веществом для которых служит сульфат циркония, могут быть получены также, исходя из более доступной и дешевой соли – цирконилхлорида.

Содержание сульфат-аниона в ряду материалов 4, 5 и 6 постепенно уменьшается и составляет 0,85, 0,6 и 0,5 мас. %, соответственно, т.е. количество SO_4^{2-} в указанном ряду снижается с увеличением содержания SiO_2 в образцах. Поскольку количество сульфат-аниона в реакционной смеси на первой стадии синтеза в ряду соответствующих полупродуктов Г, Д, Е увеличивается, а большая часть серы удаляется из материала в процессе прокаливания на воздухе, можно предположить, что один из возможных путей стабилизации структуры – ионный обмен силикат-анионов (SiO_4^{2-}) на сульфат-анионы (SO_4^{2-}) в процессе гидротермальной стабилизации.

Для изучения влияния количества стабилизатора (SiO_2) на второй стадии синтеза на характеристики получаемых материалов, полупродукт Г, полученный из сульфата циркония (рис.2), стабилизировали различными количествами раствора SiO_2 в ТЭА-ОН при 90°C в течение 6 ч. Осадки промывали водой, сушили на воздухе и прокаливали на воздухе при 550°C (6 ч), что привело к получению продуктов 7-12 (табл.3).

Таблица 3.

Свойства образцов 7-13 после прокаливания на воздухе при 550°C.

| Образец | Соотношение Zr : Si (моль/моль) на стадии стабилизации | $S_{\text{уд.}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{пор.}}, \text{см}^3/\text{г}$ |
|--|---|---------------------------------------|---|
| 7 | 1 : 4,2 | 670 | 0,25 |
| 8 | 1 : 3,3 | 580 | 0,57 |
| 9 | 1 : 2,6 | 630 | 0,49 |
| 10 | 1 : 2,0 | 605 | 0,68 |
| 11 | 1 : 1,1 | 238 | 0,40 |
| 12 | 1 : 0,7 | 112 | 0,27 |
| 13 | - | 61 | 0,04 |
| аморфный $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ | - | 67 | 0,06 |

Как видно из представленной таблицы, материал 13, полученный прокаливанием нестабилизированного полупродукта Г, обладает характеристиками, близкими соответствующим показателям для аморфного $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, полученного путем пропитки серной кислотой гидроксида циркония, осажденного без применения ПАВ, с последующим прокаливанием при 650°C. Следует отметить, что здесь и далее в работе под аморфным оксидом циркония подразумевается материал, полученный прокаливанием неструктурированного гидроксида циркония. Введение оксида кремния в полупродукт Г и повышение его содержания на стадии стабилизации приводит к

увеличению термической устойчивости структуры материала, что проявляется в увеличении $S_{уд}$, которая достигает максимума для материала 7 - 670 м²/г.

Введение кремния приводит также к изменению в пористой структуре материала. Для образцов 13 (при отсутствии стабилизатора), 11 и 12 (оба с низким количеством SiO₂ на стадии стабилизации) характерно преобладание микропор менее 20Å. В образце 10 наблюдается формирование мезопор с диаметром около 25Å с узким распределением пор по размерам. Дальнейшее повышение содержания SiO₂ на стадии стабилизации приводит к увеличению мезопор и к смещению среднего диаметра пор в область больших диаметров (до 30Å), а распределение пор по размерам становится шире.

Как было показано выше (табл.1), обработка полупродуктов А и Б, представляющих собой гидроксид циркония, структурированный вокруг мицелл ПАВ, соединениями вольфрама в ряде случаев приводит к увеличению $S_{уд}$ конечных материалов. Поэтому представляло интерес изучить возможность стабилизации оксида циркония соединениями вольфрама путем их совместного осаждения. Кроме того, введение вольфрама может повышать кислотные свойства материалов и оказывать влияние на их активность в реакциях превращения углеводородов. Введение WO₃ в виде вольфрамат-аниона осуществляли тремя различными способами: 1 - координация соли циркония на мицеллах ПАВ с последующим введением вольфрамат-анионов и дальнейшее совместное осаждение аммиаком; 2 - координация вольфрамат-анионов на мицеллах ПАВ с последующим введением цирконил-ионов и дальнейшее совместное осаждение аммиаком; 3 - приготовление смеси солей вольфрама и циркония с последующей координацией на мицеллах ПАВ и осаждением аммиачным буферным раствором. В качестве исходных соединений использовали оксихлорид циркония и паравольфрамат аммония (мольное соотношение Zr/W составляло от 3 до 15). Осадки выдерживали при 95°C в течение 48 ч, фильтровали, высушивали на воздухе и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 3 ч. Были получены материалы, удельная поверхность которых составляла от 155 до 189 м²/г, причем материалы с большим количеством вольфрама обладали большей удельной поверхностью.

Таким образом, предложенный двухстадийный метод синтеза мезопористых материалов на основе оксида циркония, стабилизированных оксидом кремния, позволяет получать материалы, устойчивые при прокаливании на воздухе при 550°C, с узким распределением пор по размерам, обладающие большими значениями удельной поверхности и объема пор. Это может иметь существенное значение при приготовлении на их основе активных и селективных катализаторов для превращения углеводородов различного строения.

Одними из важнейших характеристик материалов, которые могут рассматриваться как потенциальные компоненты катализаторов нефтепереработки и

нефтехимии, являются их устойчивость к прокаливанию на воздухе и воздействию повышенных давлений. Устойчивость структурированных мезопористых катализаторов на основе ZrO_2 к воздействию высоких температур необходима, во-первых, из-за того, что образование каталитически активной фазы материала на основе SO_4^{2-}/ZrO_2 происходит при температурах 550-650°C, а WO_4^{2-}/ZrO_2 - при 750-850°C. Во-вторых, окислительная регенерация катализаторов от кокса и продуктов уплотнения осуществляется, как правило, прокаливанием на воздухе при температурах не менее 450-500°C. Устойчивость полученных материалов к воздействию повышенных давлений необходима потому, что в процессе получения катализаторов их подвергают формовке или гранулированию, что, как правило, сопровождается воздействием давления на полученный материал.

Материалы 3 - 6 были прокалены в течение 3 ч в токе воздуха при температурах 600, 700 и 800°C (рис.3). Повышение температуры прокаливания ведет к постепенному уменьшению удельной поверхности, тем не менее даже после прокаливания при 800°C образцы 3, 4, 5 и 6 имеют $S_{уд.}$ 195, 490, 450 и 570 м²/г, соответственно, что свидетельствует о высокой устойчивости материалов. Следует отметить, что имеющиеся в литературе немногочисленные сведения о поведении мезопористых материалов на основе оксида циркония при прокаливании на воздухе при температурах свыше 600°C свидетельствуют о том, что их удельная поверхность, как правило, не превышает 100 м²/г.

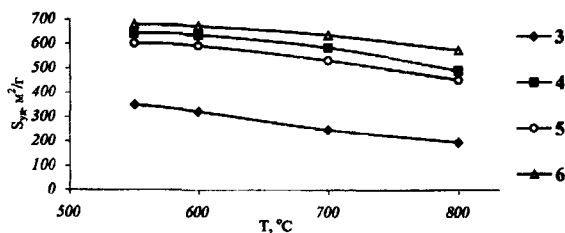


Рис.3. Зависимость удельной поверхности образцов 3, 4, 5 и 6 от температуры прокаливания на воздухе (3 ч)

Мезопористые материалы 3 - 6, представляющие собой мелкодисперсные порошки, легко прессуются при давлении 250 атм. практически без изменения значений $S_{уд.}$ Это позволяет полагать, что материалы сохраняют свои свойства при приготовлении катализаторов на их основе. Материал 4 после прессования при давлении 2300 атм. имеет $S_{уд.}$ 528 м²/г, что свидетельствует о высокой устойчивости его структуры.

Дополнительные данные о характере процессов, протекающих при прокаливании мезопористых материалов, были получены методом термогравиметрического анализа (ТГА). Зависимости теплового эффекта и потери веса от температуры прокаливания на воздухе для полупродуктов В, Г, Д и Е схожи. В качестве примера на рис.4 приведены

результаты ТГА для полупродукта Г. Полупродукт Г характеризуется большой потерей массы при прокаливании на воздухе (свыше 70 мас. %).

ИК-спектры* газообразных продуктов, выделяющихся при прокаливании, позволяют определить, что в начальный период (до 300°C) происходит выделение только углеводородных продуктов (рис.4, спектр 1). На следующем этапе (300–560°C) в продуктах выделения обнаружены NO_2 и CO_2 (рис.4, спектры 2–4). Таким образом, процесс удаления темплата (молекул ПАВ) из структуры мезопористого материала происходит в 2 этапа.

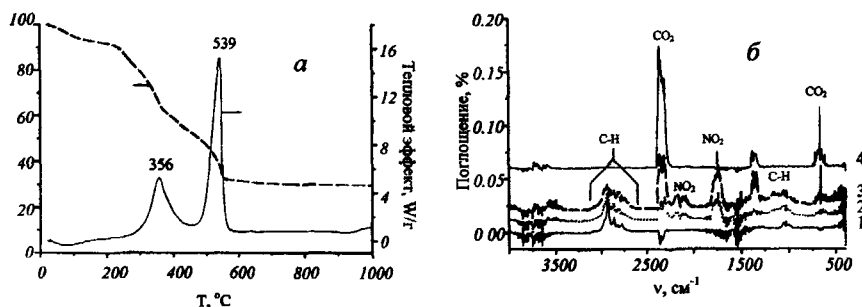
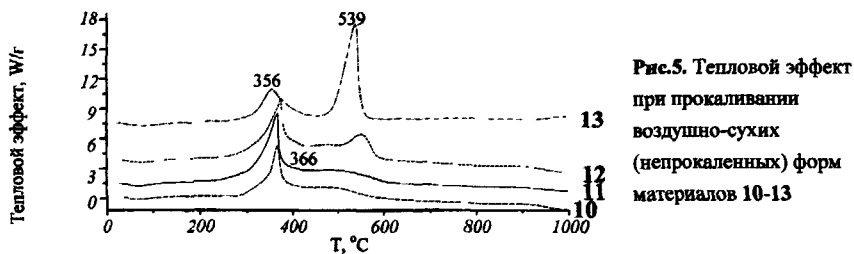


Рис. 4. а) потеря веса и тепловой эффект при прокаливании полупродукта Г; б) ИК-спектры газообразных продуктов разложения полупродукта Г при 290°C (спектр 1), 340°C (спектр 2), 370°C (спектр 3) и 560°C (спектр 4).

На первом из них (до 300°C) происходит удаление из материала сорбированной воды и неокислительное удаление молекул ПАВ. На втором этапе (300–560°C), сопровождающемся значительными экзотермическими эффектами при 356°C и 539°C, начинается прямое окисление темплата – до NO_2 и CO_2 , причем интенсивность окислительного процесса возрастает по мере роста температуры. Введение различных количеств SiO_2 в полупродукт Г приводит к уменьшению интенсивности экзотермического пика при 539°C (рис.5).

Суммируя полученные данные о влиянии стабилизации на термическую устойчивость материалов при введении оксида кремния, можно предложить следующие этапы формирования пористой структуры. Для нестабилизированных полупродуктов характерны две стадии формирования пористой структуры. На первой (до 300°C) пористая структура сохраняется и происходит неокислительное удаление темплата.

* автор выражает признательность старшему научному сотруднику ООО «Объединенный центр исследований и разработок», к.х.н. Иванову А.В. за помощь в интерпретации результатов ИК и КР - спектроскопических исследований



По мере удаления темплата происходит частичное разрушение структуры ZrO_2 и блокирование пор, содержащих оставшийся темплат. В этих условиях темплат может быть удален только при более высоких температурах, что сопровождается полным окислением органических молекул с параллельным разрушением структуры мезопористого материала на основе оксида циркония. Введение SiO_2 приводит к формированию слоя поверхностных фрагментов SiO_4^{2-} , стабилизирующих пористую структуру. Повышение содержания кремния препятствует разрушению пористой структуры и позволяет сохранять поверхностные характеристики материала при прокаливании при более высоких температурах.

2. Каталитические свойства мезопористых материалов на основе оксида циркония

Синтезированные мезопористые материалы на основе ZrO_2 без дополнительных обработок были протестированы на наличие у них каталитических свойств. В качестве тестовых реакций были выбраны реакции алкилирования толуола стиролом и бензола гексен-1. Так, материал 5 был испытан в качестве катализатора в реакции алкилирования толуола стиролом в статической системе в жидкой фазе при соотношении толуол:стирол (моль: моль) равном 4:1. Установлено, что при $110^\circ C$ стирол практически полностью реагирует за 30 мин. В качестве продуктов образуются приблизительно в равных количествах смесь изомеров - продуктов алкилирования толуола стиролом и смесь изомеров - продуктов алкилирования стирола стиролом. Материалы 4 и 6 также проявили каталитическую активность в этой реакции, что, несомненно, указывает на присутствие в них кислотных центров. Однако их сила недостаточно велика. Это, по-видимому, связано с тем, что при удалении темплата путем прокаливании на воздухе, происходит значительное удаление SO_4^{2-} - анионов, введенных в реакционную смесь, что подтверждается результатами анализов. О низкой силе кислотных центров образцов 4 – 6 свидетельствует и тот факт, что в реакции алкилирования бензола гексен-1 продукты алкилирования обнаружены не были. В

этой реакции мезопористые материалы проявили активность после модифицирования вольфрамат-анионом. Так, нанесение на материал 6 паравольфрамата аммония (8 мас. % WO_3) с последующим прокаливанием при 800°C позволило получить образец, в присутствии которого конверсия гексена-1 при 60°C через 3 ч составила 15%, причем в смеси продуктов преобладал 2-фенилгексан (свыше 75%). Приведенные выше тестовые реакции послужили основой для разработки систем на основе мезопористого ZrO_2 , модифицированного сульфат- и вольфрамат-анионами, для изомеризации н-бутана (п.2.1) и получения линейных алкилбензолов (п.2.2).

2.1. Гидроизомеризация н-бутана на мезопористом оксиде циркония, модифицированном SO_4^{2-} и WO_4^{2-} -анионами

Наиболее активные каталитические системы на основе аморфного неструктурированного оксида циркония могут быть получены введением сульфат- или вольфрамат-анионов в высушенный при $20\text{--}200^\circ\text{C}$ гидроксид циркония с последующим прокаливанием. В отличие от аморфного гидроксида циркония, структурированные мезопористые материалы, высушенные при таких температурах, содержат значительное количество темплата. Для того, чтобы обеспечить доступность пор непрокаленных материалов для сульфат- и вольфрамат-содержащих частиц, был применен метод непрерывной экстракции темплата из непрокаленных продуктов 3н - 6н этанолом в аппарате Сокслета. В проведенной далее серии исследований сульфат- и вольфрамат-анионы вводили в мезопористые материалы, подвергнутые различным обработкам. Так, дополнительное введение SO_4^{2-} -анионов путем обработки серной кислотой либо сульфатом аммония осуществляли: 1) обработкой стабилизированных непрокаленных продуктов 3н - 6н, 2) обработкой образцов 3э - 6э, полученных в результате 24-часовой экстракции образцов 3н - 6н этанолом в аппарате Сокслета, 3) нанесением на образцы 3к - 6к, полученных в результате 10-часового прокалывания образцов 3н - 6н при температуре 300°C и 4) на готовые материалы 3 - 6 (рис. 6).



Рис.6. Схема приготовления образцов для их дальнейшего модифицирования

По данным ТГА, в материалах 3з - 6з содержание ПАВ не превышало 20% от первоначального уровня его содержания в исходных полупродуктах 3н - 6н.

Введение SO_4^{2-} -анионов в темплат-содержащие структуры 3н - 6н, 3з - 6з и 3к - 6к пропиткой по влагоемкости растворами серной кислоты и сульфата аммония привело к получению материалов, количество серы в которых после прокаливании на воздухе при температурах 550-650°C не превышало 1 мас. %. Как следствие, эти материалы не обладали заметной активностью в гидроизомеризации н-бутана при проведении реакции в проточной системе при атмосферном давлении в температурном интервале 250-400°C: конверсия для всех образцов составляла около 1%. Низкая активность материалов, вероятно, связана с тем, что сульфат-анион в значительной степени удаляется при прокаливании на воздухе. Следует отметить, что указанный способ модифицирования мезопористых материалов практически не оказывает влияния на структуру получаемых материалов – удельная поверхность после прокаливании на воздухе во всех случаях превышала 500 м²/г.

Обработка прокаленных материалов 3 - 6 1М и 2М растворами серной кислоты и сульфата аммония с последующим прокаливанием при 600, 625 и 650°C приводит в ряде случаев к получению образцов, достаточно активных в гидроизомеризации н-бутана. Так, при введении SO_4^{2-} - аниона в виде серной кислоты конверсия н-бутана составляет 2-11% при содержании изобутана в продуктах более 85% (табл. 4). Однако при этом с повышением содержания введенного SO_4^{2-} - аниона, а также с ростом температуры прокаливании происходит значительное снижение их удельной поверхности - вплоть до 88 м²/г, то есть происходит значительное разрушение структуры материала.

Таблица 4.
Гидроизомеризация н-бутана на образце 4, модифицированном сульфат-анионом.
 $T_{\text{реакции}}=300^\circ\text{C}$, $\text{ОСП}_{\text{бутана}}=1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{C}_4=6$, $\tau = 5 \text{ мин}$, $p = 1 \text{ атм}$.

| Модификатор | Концентрация сульфатсодержащего раствора | $T_{\text{прокал}}, ^\circ\text{C}$ | $S_{\text{уд.}} (\text{м}^2/\text{г})$ образца | Конверсия н-бутана, % | Содержание изобутана в продуктах реакции, мас. % |
|------------------------------|--|-------------------------------------|--|-----------------------|--|
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 1М | 650 | 530 | 1 | >99 |
| | 2М | 650 | 450 | 2 | >99 |
| H_2SO_4 | 1М | 650 | 182 | 4 | >99 |
| | 2М | 600 | 196 | 2 | >99 |
| | | 625 | 154 | 5 | >99 |
| | | 650 | 88 | 11 | 86 |

Следует отметить, что значение $S_{\text{уд}}$ полученного образца мало отличается от подобной характеристики для аморфного неструктурированного сульфатированного оксида циркония (80-100 м²/г). Следовательно, при обработке прокаленного

мезопористого материала 1М или 2М водным раствором серной кислоты удастся в ряде случаев получить достаточно активные в гидроизмеризации н-бутана образцы, однако при этом происходит значительное разрушение структуры материала.

Образец 4, обработанный 2М H_2SO_4 , проявивший максимальную активность в первоначальный период реакции, довольно быстро теряет свою активность со временем (рис. 7). Данный факт, по всей видимости, связан с наличием сильных кислотных центров в полученных материалах, которые довольно быстро подвергаются дезактивации путем отложения кокса и продуктов уплотнения.

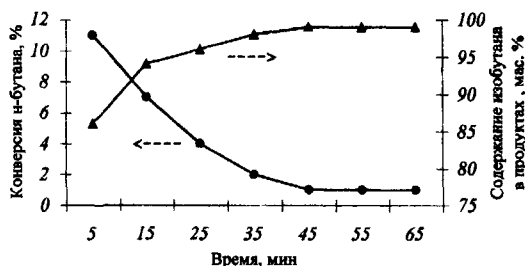


Рис. 7. Зависимость конверсии н-бутана и содержания изобутана в продуктах реакции от времени на образце 4, модифицированном SO_4^{2-} .

$T_{прокал.}=650^{\circ}C$, $T_{реакции}=300^{\circ}C$,
 $ОСП_{бутана}=1\text{ ч}^{-1}$, $H_2/C_4=6$.

Таким образом, получение катализатора гидроизмеризации н-бутана на основе мезопористого SO_4^{2-}/ZrO_2 сопряжено с рядом трудностей. Так, введение сульфат-аниона в прокаленные материалы 3 – 6 приводит к получению активных образцов, однако при этом происходит существенное разрушение их структуры. Модификация сульфат-анионами темплатсодержащих структур затруднена вследствие его интенсивного удаления из структуры и поверхности материала в процессе прокаливания материалов на воздухе. Указанного недостатка в значительной степени лишены системы на основе вольфрамированного оксида циркония, поскольку вольфрамат-анион гораздо более устойчив к восстановлению, нежели сульфат-анион. Согласно литературным данным, система WO_4^{2-}/ZrO_2 по сравнению с SO_4^{2-}/ZrO_2 обладает несколько меньшей активностью в реакциях с участием углеводородов, однако она в большинстве случаев более устойчива к примесям в сырье, более стабильна и селективна.

Одними из основных факторов, влияющих на каталитические свойства системы WO_4^{2-}/ZrO_2 , являются содержание в ней вольфрамат-аниона, способ его введения, а также условия прокаливания модифицированных образцов. Мезопористые материалы модифицировали вольфрамат-анионом, нанося его различными способами из расчета того, что после прокаливания на воздухе содержание WO_3 в них составляло 16 мас. %, кроме отдельно оговоренных случаев. Модифицированию подвергали как прокаленные на воздухе образцы 3-6, так и непрокаленные материалы 3н – 6н и 3э – 6э (рис. 6).

Вольфрамат-анион вводили в мезопористые образцы тремя способами: I - методом пропитки по влагоемкости водным раствором $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$; II - методом пропитки по влагоемкости водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ в 15%-ном растворе перекиси водорода; III - методом равновесной адсорбции с использованием водного раствора $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$. Нанесение 16 мас. % WO_3 путем обычной пропитки по влагоемкости по способу I может быть проведено только в два этапа в связи с низкой растворимостью соли в воде. Добавление перекиси водорода в раствор вольфрамата (способ II) повышает растворимость последнего в несколько раз, что позволяет провести модифицирование этим методом за один прием.

После модифицирования WO_4^{2-} образцы сушили, прокаливали в токе воздуха при 760-860°C в течение 1-5 ч, а затем обрабатывали водным раствором H_2PtCl_6 , после чего прокаливали в токе воздуха при 500°C в течение 2 ч. Содержание Pt на испытуемых образцах составляло 1 мас. %, кроме отдельно оговоренных случаев. Полученные образцы активировали 1 ч в токе водорода при 450°C непосредственно перед проведением каталитического опыта. Материалы, полученные после нанесения платины, обозначены далее как Pt-M(C), где M - номер немодифицированного вольфрамом материала (рис.6), C - способ введения вольфрама.

Для изучения влияния температуры прокаливания системы $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ на активность образцов $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SiO}_2$ в гидроизомеризации н-бутана, образцы 6э(III) (16 мас. % WO_3) и 3н(I) (8 мас. % WO_3) перед нанесением платины прокаливали в токе воздуха при температурах от 760 до 860°C в течение 3 ч. На рис. 8 (а, б) приведена зависимость конверсии н-бутана от температуры прокаливания образцов, а также содержание изобутана в продуктах реакции.

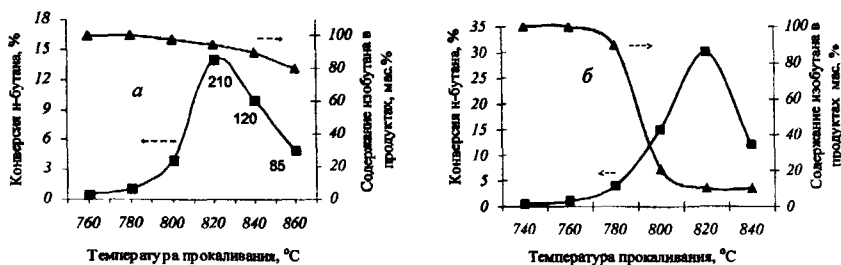


Рис. 8. Зависимость конверсии н-бутана и содержания изобутана в продуктах на образце а) Pt-6э(III) от температуры прокаливания 6э(III) и б) Pt-3н(I) от температуры прокаливания 3н(I) ($T_{\text{реакции}} = 400^\circ\text{C}$, $\text{ОСП} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{n-C}_4\text{H}_{10} = 6$, $\tau = 30 \text{ мин}$, 1 мас. % Pt).

Поскольку выход кокса в каждом из опытов не превышал 0,1 мас. %, на всех рисунках и в таблицах указаны конверсия н-бутана и содержание изобутана в

продуктах реакции, рассчитанные без учета образовавшегося кокса. Конверсия н-бутана проходит через максимум при 820°C и составляет 14% для Pt-6э(III) и 30% для Pt-3н(I), при этом содержание изобутана в продуктах для Pt-6э(III) составляет более 95%. Основными продуктами реакции на образце Pt-3н(I) при максимальной конверсии являются метан, этан и пропан, количество которых составляет 32, 27 и 31 мас. %, соответственно. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания активность образца постепенно снижается. По-видимому, начиная с 820°C происходит образование активной фазы в системе WO_4^{2-}/ZrO_2 ; с ростом температуры до 840 и далее до 860°C происходит снижение удельной поверхности получаемых материалов (значения $S_{уд}$ указаны цифрами около соответствующих точек на кривой), что, по-видимому, приводит к уменьшению количества активных центров, и, следовательно, к уменьшению конверсии н-бутана. Таким образом, для образцов на основе $WO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot ySiO_2$ оптимальной температурой прокаливания является 820°C.

С целью изучения зависимости конверсии н-бутана от времени прокаливания на воздухе системы $WO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot ySiO_2$ образец 6э(III) (16 мас. % WO_3) до нанесения платины прокаливали в токе воздуха при температуре 820°C в течение 1, 3 и 5 ч. Как видно из рис. 9, конверсия проходит через максимум для образца, прокаленного в течение 3 ч. Вероятно, прокаливания в течение 1 ч при 820°C недостаточно для перехода каталитической системы на основе вольфрамированного оксида циркония из неактивной фазы в активную. Прокаливание же в течение 5 ч приводит к довольно сильному разрушению структуры.

Таким образом, наиболее подходящими условиями для приготовления активного бифункционального катализатора на основе 6э(III) является прокаливание при 820°C в течение 3 ч. Поэтому все образцы, исследуемые в дальнейшем в изомеризации н-бутана, прокаливали в токе воздуха перед нанесением платины 3 ч при указанной температуре.



Рис. 9. Зависимость конверсии н-бутана на образце Pt-6э(III) (16 мас. % WO_3 , 1 мас. % Pt) от времени прокаливания 6э(III) при 820°C.

($T_{реакции} = 400^\circ C$, $ОСП = 1 \text{ ч}^{-1}$, $H_2/n-C_4H_{10} = 6$, $\tau = 30 \text{ мин}$).

Для изучения влияния количества вольфрама на активность образцов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot ySiO_2$ в гидроизомеризации н-бутана, образец 3э(II) перед нанесением платины

модифицировали 5, 8, 16 и 22 мас. % WO_3 , после чего прокаливали в токе воздуха при температуре 820°C в течение 3 ч (рис. 10,а). Для изучения влияния количества платины на активность образцов $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SiO}_2$, в образец Зэ(II), модифицированный 16 мас. % WO_3 и прокаленный 3 ч при 820°C , вводили Pt в количестве 0,2-1 мас. % из раствора H_2PtCl_6 (рис. 10,б). Максимальную каталитическую активность в гидроизомеризации н-бутана проявили образцы, модифицированные 16 мас. % WO_3 (рис.10,а) и 1 мас. % Pt (рис.10, б), поэтому образцы, исследуемые в дальнейшем в гидроизомеризации н-бутана, модифицировали этими количествами Pt и WO_3 .

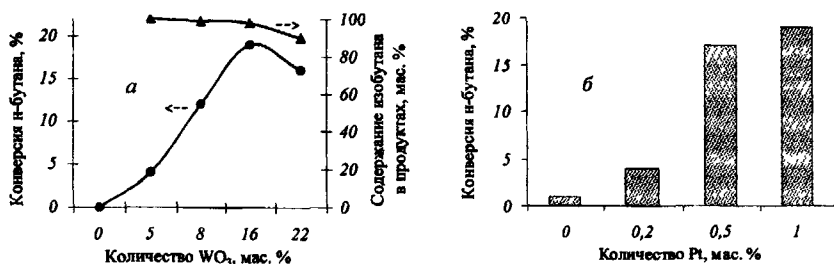


Рис. 10. Зависимость конверсии н-бутана и содержания изобутана в продуктах реакции от
 а) количества вольфрама на образце Pt-Зэ(II) (1 мас. % Pt).
 б) количества платины на образце Pt-Зэ(II) (16 мас. % WO_3).
 ($T_{\text{реакции}} = 400^\circ\text{C}$, $\text{ОСП} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{н-C}_4\text{H}_{10} = 6$, $T_{\text{прокал.}} = 820^\circ\text{C}$ (3 ч), $\tau = 30 \text{ мин}$).

Большинство полученных образцов на основе модифицированного мезопористого оксида циркония состава $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SiO}_2$ начинают проявлять активность в изомеризации н-бутана уже при 300° , однако конверсия при этом не превышает, как правило, 1-2%. С ростом температуры до 350°C конверсия в большинстве случаев увеличивается до 4-5%. Наиболее значительные результаты были получены при проведении реакции при 400°C (табл. 5). Для сравнения в этих же условиях был испытан образец на основе аморфного $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (16 мас. % WO_3 , 1 мас. % Pt). Указанный образец был специально синтезирован по известным литературным методикам, позволяющим получать образцы на основе аморфного вольфрамированного оксида циркония, активные в реакции изомеризации н-парафинов. Как видно из приведенных данных, способ нанесения вольфрама существенным образом влияет на свойства бифункциональных катализаторов на основе мезопористого оксида циркония. Введение вольфрама на прокаленный при 550°C или подвергнутый экстракции образец приводит в большинстве случаев к получению материалов, обладающих высокой активностью: конверсия составляет от 10 до 19%, при этом содержание изобутана в продуктах на 10-20 мас. % больше, чем у образца на основе

аморфного ZrO_2 . Наибольшей изомеризирующей активностью обладают катализаторы **Pt-3э(II)** и **Pt-5(I)**: конверсия в обоих случаях составила 19% при содержании изобутана в продуктах, соответственно, 89 и 98 мас. %. Высокая селективность по изобутану полученных мезопористых материалов, по-видимому, связана с особенностями их структуры. Так, для материалов **Pt-3э(II)**, **Pt-3э(III)** и **3н(I)** было установлено, что они обладают, соответственно, удельной поверхностью 120, 130 и 180 m^2/g , объёмом пор 0,40, 0,42 и 0,33 cm^3/g и средним диаметром пор 80, 80 и 75 Å. Таким образом, при введении вольфрамат-аниона в мезопористый ZrO_2 с последующим прокаливанием 3 ч при 820°C и модификацией платиной, мезопористая структура сохраняется.

Таблица 5.

Гидроизомеризация н-бутана на мезопористых катализаторах $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot ySiO_2$ (16 мас. % WO_3 , 1 мас. % Pt) при 400°C (ОСП = 1 $ч^{-1}$, $H_2/n-C_4H_{10} = 6$, $\tau = 30$ мин).

| Образец* | $S_{уд}$ образца, m^2/g | Конверсия н-бутана, % | Содержание изобутана в продуктах, мас. % |
|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|--|
| Pt-3(I) | 130 | 11 | ≈100 |
| Pt-3э(II) | 120 | 19 | 89 |
| Pt-3э(III) | 130 | 16 | 79 |
| Pt-3н(I)** | 180 | 30 | 15 |
| Pt-4э(III) | 80 | 2 | ≈100 |
| Pt-5(I) | 180 | 19 | 98 |
| Pt-5э(III) | 200 | 12 | 93 |
| Pt-6э(II) | 50 | 10 | 92 |
| Pt-6э(III) | 210 | 14 | 95 |
| Аморфный $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ | 55 | 14 | 79 |

* - Способ нанесения вольфрама:

I – пропитка по влагоёмкости раствором $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 6H_2O$;

II – пропитка по влагоёмкости раствором $(NH_4)_2WO_4$ с H_2O_2 ;

III – равновесная адсорбция $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 6H_2O$;

** - вольфрам наносился в количестве 8 мас. % (на WO_3).

Для изучения стабильности полученных каталитических систем на основе $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot ySiO_2$ во времени, образец **Pt_{0,5}-3э(II)** (16 мас. % WO_3 , 0,5 мас. % Pt) испытывали в гидроизомеризации н-бутана в течение 2 ч (рис. 11). Образец обладает высокой активностью в первоначальный период реакции – конверсия н-бутана через 5 мин. после начала реакции составляет 16,5 %, однако в дальнейшем она несколько снижается и через 30 мин. выходит на плато и составляет около 10%, при этом содержание изобутана в продуктах реакции превышает 80 мас. %.

С целью изучения возможности повторного использования катализаторов на основе $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2 \cdot ySiO_2$ образец **Pt_{0,5}-3э(II)** после проведения на нем изомеризации

н-бутана подвергали регенерации в токе водорода при 450°C, после чего снова испытывали в указанной реакции. Как видно из приведенных на рис. 11 данных, регенерация в токе водорода позволяет восстановить активность катализатора в начальный момент времени. Повторная регенерация этого же образца приводит к тому, что активность всей системы стабилизируется – и на протяжении всего времени эксперимента конверсия н-бутана составляет 5%.

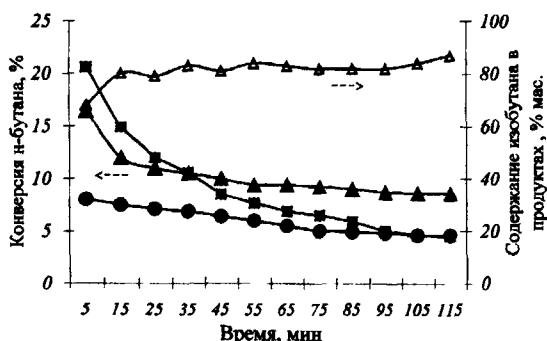


Рис. 11. Зависимость конверсии н-бутана и содержания изобутана в продуктах реакции от времени на $Pt_{0.5}-3э(II)$.

▲ – свежий образец,

■ – после 1-ой регенерации,

● – после 2-ой регенерации.

($T_{реакции} = 400^{\circ}C$, $ОСП = 1 \text{ ч}^{-1}$, $H_2/n-C_4H_{10} = 6$, $T_{прокал} = 820^{\circ}C$,

$t_{прокал} = 3 \text{ ч}$).

Дальнейшие регенерации (3 и 4-ая) в токе водорода не приводят к существенному изменению стабильной активности каталитической системы $Pt_{0.5}-3э(II)$. Содержание изобутана в продуктах реакции после проведения регенераций превышает 80 мас. %.

Большинство протестированных катализаторов имеют более высокую селективность по изобутану и обладают большей удельной поверхностью, чем катализатор на основе аморфного оксида циркония, приготовленный в качестве образца сравнения. Дальнейшая оптимизация состава мезопористых материалов позволит, на наш взгляд, синтезировать металлосодержащие катализаторы, обладающие высокой активностью в изомеризации н-парафинов от C_4 до углеводородов, входящих в состав масляных фракций.

2.2. Алкилирование бензола додеценем-1 на модифицированных мезопористых материалах на основе ZrO_2

Синтезированные материалы 3 – 6, состава $ZrO_2 \cdot ySiO_2$, где $y = 0,1 - 1,3$ (табл.2) после модифицирования вольфрамат-анионом методом пропитки по влагоемкости (8 и 16 мас. % в пересчете на WO_3) с последующим прокаливанием при $820^{\circ}C$ (3 ч) были исследованы в качестве катализаторов реакции алкилирования бензола додеценем-1. Материалы, полученные после нанесения вольфрама и прокаливании, обозначены далее как $M-W_x$, где M – номер немодифицированного вольфрамом материала (рис.6), x –

количество вольфрама (мас. % в пересчете на WO_3). Установлено, что реакция алкилирования в жидкой фазе в статической системе при атмосферном давлении начинает заметно протекать на всех образцах при $60^\circ C$ (табл. 6), при более низких температурах наблюдалось лишь образование следовых количеств фенилдодеканов. Все каталитические опыты по алкилированию бензола додеценом-1 проводили при следующих условиях: $m(\text{кат-ра}) = 0,2 \text{ г}$, $m(C_6H_6) \approx 20 \text{ г}$, $m(C_{12}H_{24}) = 2 \text{ г}$. Следует отметить, что наряду с алкилированием бензола додеценом-1 в присутствии рассматриваемых катализаторов протекает изомеризация додецена-1 с образованием изомерных додеценов. Поэтому в табл. 6 и последующих приведена суммарная конверсия изомерных додеценов в фенилдодеканы.

Таблица 6.

Алкилирование бензола додеценом-1 на $3-W_8$ и $3-W_{16}$ ($\tau = 10 \text{ ч}$).

| Образец | T, $^\circ C$ | Конверсия додеценов, % | Содержание 2-фенилдодекана в продуктах алкилирования, мас. % |
|------------|---------------|------------------------|--|
| $3-W_8$ | 60 | 4 | 78 |
| $3-W_{16}$ | | 9 | 69 |
| $3-W_8$ | 80 | 38 | 54 |
| $3-W_{16}$ | | 80 | 49 |

Как видно из представленных результатов, при $60^\circ C$ конверсия додеценов недостаточно высока, тем не менее, на образце с большим содержанием вольфрама она через 10 часов выше, чем на образце с 8 мас. % WO_3 . Повышение температуры до $80^\circ C$ приводит к значительному увеличению конверсии. Кроме того, становится еще более заметным различие в конверсии на образцах с различным содержанием вольфрама. С ростом температуры одновременно с увеличением конверсии додеценов несколько уменьшается селективность по наиболее ценному продукту – 2-фенилдодекану, которая составляет для рассматриваемых образцов 45-50 мас. %. В случае использования в рассматриваемом процессе промышленных катализаторов HF и $AlCl_3$ селективность по 2-фенилалканам, согласно литературным данным, практически вдвое ниже и составляет около 20 и 30 мас. %, соответственно. Следует отметить, что сырьем для синтеза линейных алкилбензолсульфонатов в промышленности служит смесь продуктов алкилирования бензола альфа-олефинами (фракция $C_{10}-C_{13}$). Среди алкилбензолсульфонатов наибольшей растворимостью, моющей способностью и биоразлагаемостью обладают ПАВ на основе 2-фенилалканов. Поэтому их содержание в смеси изомерных фенилалканов регламентируется техническими условиями.

Активность мезопористых материалов 3 - 6, модифицированных вольфраматы-анионом, наиболее велика в начальный период времени (рис. 12). Так, при проведении

реакции при 80°C конверсия додеценов через 1 ч составляет 20-60 % в зависимости от свойств испытываемого образца. В дальнейшем скорость реакции снижается, что, по-видимому, вызвано блокированием активных центров либо продуктами реакции, либо продуктами уплотнения.

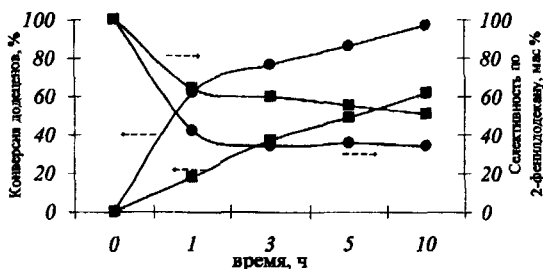


Рис. 12. Зависимость конверсии додеценов и содержания 2-фенилдодекана в продуктах алкилирования от времени на образцах 4-W₁₆ (●) и 5-W₁₆ (■). (T= 80°C).

Конверсия додеценов со временем повышается, однако ее прирост постепенно замедляется. Так, если за 1 час реакции для образца 5-W₁₆ конверсия додеценов в фенилдодеканы составляет 18%, то за следующие 2 ч конверсия увеличивается на 19%, а затем ее прирост становится еще меньше.

В табл. 7 представлены результаты алкилирования бензола додеценом-1 на мезопористых материалах при проведении реакции при 80°C в статической системе. Активность материалов зависит как от количества вольфрама, так и от свойств самого материала. Так, образцы, содержащие 16 мас. % WO₃, более активны, чем образцы с 8 мас. % WO₃. Образцы, содержащие меньшее количество оксида кремния – 3, состава ZrO₂·0.1SiO₂ и 4 - ZrO₂·0.8SiO₂ более активны по сравнению с их более высококремнистыми аналогами. При этом содержание 2-фенилдодекана составляет в большинстве случаев 50 мас. % и более.

Таблица 7.

Алкилирование бензола додеценом-1 при 80°C на образцах мезопористого оксида циркония, модифицированного WO₄²⁻ (τ = 10 ч).

| Образец | Конверсия додеценов, % | Содержание 2-фенилдодекана в продуктах алкилирования, мас. % |
|-------------------|------------------------|--|
| 3п-W ₈ | 61 | 45 |
| 3-W ₈ | 38 | 54 |
| 3-W ₁₆ | 80 | 49 |
| 4-W ₁₆ | 97 | 40 |
| 5-W ₈ | 29 | 55 |
| 5-W ₁₆ | 62 | 51 |
| 6-W ₈ | 13 | 67 |
| 6-W ₁₆ | 16 | 65 |

Высокая селективность по 2-фенилдодекану у полученных мезопористых материалов, по-видимому, обусловлена особенностями их строения. Как уже упоминалось выше (п.2.1), образцы, модифицированные вольфрамат-анионом с последующим прокаливанием в течение 3 ч при 820°C, сохраняют мезопористую структуру, а их средний диаметр пор составляет 30-80 Å.

Наряду с алкилированием бензола додеценом-1 в присутствии мезопористых катализаторов состава $ZrO_2 \cdot ySiO_2$, модифицированных вольфрамат-анионом, протекает изомеризация додецена-1 с образованием изомерных додеценов с различным положением двойной связи. Соотношение между додеценом-1 и его изомерами (2-, 3-, 4- и 5-додеценами) в реакционной смеси зависит от температуры проведения реакции. Следует отметить, что изомеризации углеродного скелета в додеценах не происходило.

При проведении реакции при 60°C в продуктах алкилирования преобладают 2- и 3-фенилдодеканы - их суммарное содержание, как правило, превышает 85 мас.%. В качестве примера в табл. 8 приведен изомерный состав фенилдодеканов при проведении реакции при 60°C в присутствии 3н-W₈ через 1, 5 и 10 часов после начала реакции.

Таблица 8.

**Содержание изомерных фенилдодеканов в реакционной смеси
в присутствии 3н-W₈ и 3-W₁₆.**

| Время, ч | Конверсия додецена, % | Содержание изомерных фенилдодеканов, % | | | | |
|----------------------------|-----------------------|--|----|----|----|----|
| | | 2- | 3- | 4- | 5- | 6- |
| 3н-W ₈ , T=60°C | | | | | | |
| 1 | 1,5 | 78 | 22 | - | - | - |
| 5 | 3 | 78 | 16 | 6 | - | - |
| 10 | 4 | 78 | 11 | 11 | - | - |
| 3-W ₁₆ , T=80°C | | | | | | |
| 1 | 19 | 59 | 22 | 9 | 5 | 5 |
| 3 | 46 | 54 | 18 | 10 | 10 | 8 |
| 5 | 64 | 53 | 18 | 10 | 10 | 9 |
| 10 | 80 | 50 | 18 | 10 | 11 | 11 |

Повышение температуры до 80°C приводит к увеличению скорости реакции. В табл.8 приведено изменение состава продуктов алкилирования бензола додеценом-1 в зависимости от времени реакции на образце 3-W₁₆ при температуре 80°C. Как видно из таблицы, в продуктах алкилирования обнаружены все пять изомерных фенилдодеканов. Со временем доля 2-фенилдодекана изменяется незначительно.

Таким образом, полученные мезопористые материалы на основе оксида циркония, модифицированные вольфрамат-анионом, проявляют высокую активность и

селективность по 2-фенилдодекану в реакции алкилирования бензола додеценем-1. Дальнейшая оптимизация состава и структуры образцов, способа их модификации WO_4^{2-} -анионом позволит, на наш взгляд, получать материалы, обладающие оптимальной кислотностью и необходимыми структурными характеристиками. Полученные результаты позволяют предполагать, что модифицированные мезопористые материалы на основе оксида циркония являются перспективными компонентами катализаторов синтеза линейных алкилбензолов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлена гидроизомеризация н-бутана в присутствии модифицированных платиной катализаторов на основе вольфрамированного мезопористого оксида циркония. Установлено, что конверсия н-бутана в проточной системе в интервале температур 300–400°C при атмосферном давлении достигает 19% при содержании изобутана в продуктах реакции более 95 мас. %.
2. Показано, что алкилирование бензола додеценем-1 в присутствии мезопористого оксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионом в количестве 8–16 мас. % (на WO_3), протекает в жидкой фазе при 60–80°C с образованием смеси линейных алкилбензолов. Конверсия додецена составляет 80–97% при селективности по наиболее ценному продукту - 2-фенилдодекану более 40%.
3. Разработан метод получения компонента катализаторов превращения углеводов на основе мезопористого оксида циркония, стабилизированного оксидом кремния. На первой стадии проводится структурирование гидроксида циркония вокруг мицелл петилтриметиламмоний бромида в водной среде при температуре 95°C в присутствии сульфат-аниона. На второй стадии структурированный полупродукт подвергается стабилизации раствором оксида кремния в тетраэтиламмоний гидроксиде в водной среде при температуре 90°C, после чего образцы прокачивают на воздухе при 550°C.
4. Установлено, что разработанный метод позволяет целенаправленно получать компоненты катализаторов на основе мезопористого оксида циркония с заданными свойствами. Так, варьированием содержания сульфат-аниона в реакционной смеси на стадии осаждения структурированного полупродукта могут быть получены материалы, у которых диаметр пор можно регулировать в интервале 25–112 Å, удельную поверхность от 350 до 680 м²/г и объём пор в интервале 0,28–0,75 см³/г. Материалы сохраняют мезопористую структуру при давлении до 250 атм. и при прокаливании на воздухе до 820°C.

5. Показано, что нанесение вольфрамат- и сульфат-анионов на мезопористый оксид циркония с последующим прокаливанием на воздухе при 600-820°C позволяет получать образцы, проявляющие активность в кислотно-катализируемых реакциях превращения углеводородов, таких как алкилирование ароматических соединений олефинами и изомеризация н-бутана.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Лысенко С.В., Баранова С.В., Зангелов Т.Н., Ковалева Н.Ф., Сунгуров А.В., Караханов Э.А. Синтез и свойства носителей для гетерогенных катализаторов на основе мезопористого оксида циркония // Нефтехимия. 2005. т.45. №4. С.290-293.
2. Лысенко С.В., Баранова С.В., Ковалева Н.Ф., Сунгуров А.В., Караханов Э.А. Изомеризация н-бутана на бифункциональных катализаторах на основе мезопористого оксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионом // Нефтехимия. 2005. т.45. №5. С.331-335.
3. Лысенко С.В., Караханов Э.А., Баранова С.В., Сунгуров А.В. Алкилирование бензола додеценом-1 на катализаторах на основе мезопористого оксида циркония // Тезисы докладов II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа (11-13 октября 2005) С.75.
4. Караханов Э.А., Лысенко С.В., Баранова С.В., Сунгуров А.В. Изомеризация н-бутана на Pt-промотированных катализаторах на основе мезопористого оксида циркония // Тезисы докладов II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа (11-13 октября 2005) С.147.
5. Сунгуров А.В., Баранова С.В. Синтез и каталитические свойства мезопористых материалов на основе оксида циркония // Тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2005», Москва (12-15 апреля 2005). С.31.

Подписано к печати 18. 11.05
Тираж 80 экз. Заказ № 189

ООП МГУ

№ 22828

РНБ Русский фонд

2006-4

27793