

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНА

© 2020 г. А. С. Дыкман^{a,b}, А. С. Огородников^{a,b,*}, Д. С. Орлов^a, Н. В. Чежина^c, Д. А. Королёв^c

^a Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ, Санкт-Петербург, 197341 Россия

^b Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С. В. Лебедева, ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: OAS88@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 июля 2019 г.

После доработки 22 июля 2019 г.

Принято к печати 25 июля 2019 г.

Определен фазовый состав катализаторов переработки побочных продуктов синтеза изопрена. Сравнение химического строения наиболее эффективных катализаторов К-97 и К-15 позволило установить роль оксида бора в уменьшении коксообразования.

Ключевые слова: алюмосиликатсодержащий катализатор, химическое строение, изопрен, снижение коксообразования

DOI: 10.31857/S0044460X20020171

Основными побочными продуктами процесса получения изопрена через стадию образования 4,4-диметил-1,3-диоксана являются диоксановые спирты и их производные. С экономической точки зрения, самым эффективным способом их утилизации является термокаталитическое разложение с целью получения исходных и целевых полезных продуктов, таких как изобутилен, формальдегид и изопрен [1, 2].

В настоящее время в качестве катализатора используют систему К-84, представляющую собой термически обработанную глину, содержащую диоксид кремния с добавками алюмосиликатов. Катализатор К-84 характеризуется относительно высоким коксоотложением и небольшим выходом полезных продуктов [1–3]. В ходе исследовательских работ были разработаны новые составы каталитических систем, К-97 и К-15.

Причины различий в выходах целевых продуктов и коксообразования лежат в химическом строении катализаторов – их составе и структуре, поэтому целью настоящей работы было определе-

ние фазового состава полученных катализаторов и корреляции с их контактными свойствами.

С учетом данных химического анализа (табл. 1) необходимо было установить, какие силикатные соединения образуются в ходе термообработки ка-

Таблица 1. Химический состав исследуемых катализаторов

Компонент	Содержание, мас%	
	К-97	К-15
Al ₂ O ₃	22.00	18.20
Fe ₂ O ₃	0.40	0.40
MgO	0.15	0.16
CaO	5.70	0.30
Na ₂ O	0.62	0.60
K ₂ O	1.00	1.10
TiO ₂	0.50	0.50
B ₂ O ₃	0.00	5.00
SiO ₂	остальное	

тализаторной массы при получении промышленного катализатора K-15 и в случае образца, полученного в лабораторных условиях. Аналогичные исследования необходимо было провести и для образца K-97, отличающегося отсутствием оксида бора и увеличенным содержанием оксида кальция. Для этого на дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» были сняты дифрактограммы изучаемых катализаторов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, во всех катализаторах основную фазу представляет собой диоксид кремния. В качестве примесей присутствуют силикаты различного состава. Иными словами, исследуемые катализаторы представляют собой композитные материалы.

Известно, что структура алюмосиликатов достаточно рыхлая и легко допускает замещение алюминия или кремния на бор, что и происходит при получении катализатора K-15. Ионный радиус бора(III) в тетраэдрическом окружении составляет $0.12 \text{ \AA}$, кремний(IV) – $0.26 \text{ \AA}$, Al(III) – $0.39 \text{ \AA}$ [4].

Промышленный катализатор K-15 имеет в своем составе примесь непрореагировавшего корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и триклинный силикат микроклин [$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$] ($a = 8.5784 \text{ \AA}$, $b = 12.96 \text{ \AA}$, $c = 7.2112 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.3^\circ$, $\beta = 116.05^\circ$, $\gamma = 89^\circ$). Экспериментальный образец K-15 имеет примесь вюститы ($\text{FeO}_{0.911}$) и триклинный силикат анортит [$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$] ($a = 8.1768 \text{ \AA}$, $b = 12.8768 \text{ \AA}$, $c = 14.169 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.17^\circ$, $\beta = 115.85^\circ$, $\gamma = 92.22^\circ$). Тот факт, что количество кальция в природном сырье невелико, позволяет предположить, что анортит представляет собой твердый раствор, в котором кальций в значительной мере замещен на калий, натрий, титан и железо, а возможно и алюминий, который имеет определенную энергию предпочтения к октаэдрическому окружению [5]. Достаточно простой расчет позволяет оценить долю образовавшихся силикатов. Для этого полученное в результате химического анализа процентное содержание оксидов было переведено в мольное содержание ионов металлов на 100 г образца и за основу был взят состав силикатного каркаса – в лабораторном образце это $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)^{2-}$. Не учитывая долю атомов бора, вошедшего в силикатный каркас, вытесняющего алюминий вместо кальция, что вносит, разумеется, некоторую ошибку, установлено, что лабораторный образец содержит ~10 мол% силиката анортита и 90 мол% SiO_2 . Для промышленно-

го образца было предположено, что все металлы (Na, K, Ca, Ti, Fe) входят в октаэдрические пустоты микроклина $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$. Тогда приближенная оценка на основании данных химического анализа показывает следующее: доля силиката составляет ~6 мол%, доля диоксида кремния – 94 мол%.

В катализаторе K-97 существенно большее количество кальция – 5.70 г или 0.1018 моль на 100 г катализатора. В результате, на дифрактограмме наблюдается примесь двух силикатов к основной фазе оксида кремния – это уже упоминавшийся анортит [$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$] и микроклин ($\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{Al}_{1.01}\text{Si}_{2.99}\text{O}_8$). При этом, судя по дифрактограмме, содержание микроклина значительно превышает количество анортита. Если бы весь кальций вошел в состав анортита, то на образование микролина практически не хватило бы алюминия, что явно противоречит данным рентгенографического анализа. Следовательно, остается предположить, что часть кальция входит в октапозиции микроклина, замещая калий ($r = 1.38 \text{ \AA}$) и натрий ($r = 0.99 \text{ \AA}$). Радиус Ca^{2+} равен $1.0 \text{ \AA}$ [4], что делает возможным такое замещение.

Иными словами, можно утверждать, что в обоих катализаторах мы имеем дело с композитными материалами на основе диоксида кремния с примесью (6–10%) родственных по составу и структуре алюмосиликатов, октаэдрические позиции которых в значительной мере вакантны. Сами по себе структуры алюмосиликатов достаточно рыхлые, а наличие вакансий в позициях металлов вне силикатного каркаса еще увеличивает возможности хемосорбции, что, очевидно, и обеспечивает каталитическую активность образцов. Следует отметить, что в обоих образцах катализатора на дифрактограммах наблюдается примесь оксида железа, и магнитная восприимчивость образцов зависит от напряженности магнитного поля. Это свидетельствует о том, что далеко не все железо, присутствующее в исходном сырье, входит в структуру алюмосиликатов. Таким образом, количество вакансий в октапустотах оказывается еще больше, чем можно было ожидать на основании оценок.

Что касается примеси оксида бора в образце K-15, то можно полагать, что он входит в состав боросиликатов типа KBSi_3O_8 , структурно близких к альбиту [5]. Последний также аналогичен алюмосиликатам, наблюдающимся в обоих об-

Таблица 2. Результаты по разложению смесифракции пиранов и фракции диоксановых спиртов на катализаторе К-97

$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия МДГП, мас%	Конверсия ДС-2, мас%	Выход полезных продуктов, мас%	Выход кокса, мас%
450	84.40	89.84	59.85	0.31
480	87.15	89.98	61.22	0.35
500	91.46	90.03	62.82	0.43
530	93.69	96.44	67.83	0.48

разцах. Малые концентрации бора не позволяют различить их на дифрактограммах, однако следует отметить, что оксид кремния достаточно легко сорбирует аморфный углерод или замещает на поверхностных участках, занятых гидроксильными группами, в виде углеводородных радикалов. Реакция кремния с углеродом весьма экзотермична и происходит с увеличением энтропии, поэтому можно провести аналогию с адсорбцией. В то же время B_2O_3 , будучи достаточно гигроскопичным, реагирует с углеродом только при очень высоких температурах ($\sim 2500^\circ\text{C}$ [6]), откуда следует, что участки поверхности катализатора, занятые боросиликатами, существенно меньше сорбируют углерод.

В табл. 2 и 3 представлены результаты по разложению смеси фракции пиранов с 4,4-диметил-5,6-дигидро- α -пираном (МДГП) в качестве основного компонента, и фракции диоксановых спиртов с 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксаном (ДС-2) в качестве основного компонента на катализаторах К-97 и К-15 [7]. Эксперименты проводили в течение 3 ч при температуре 450–530 $^\circ\text{C}$ и объемной скорости 0.9 ч $^{-1}$, разбавление сырья водяным паром 3:1. Соотношение фракции пиранов к фракции диоксановых спиртов составляло 2:1 по массе.

Из представленных в табл. 2 и 3 данных следует, что промотированный оксидом бора катализатор К-15 по своим химико-технологическим свойствам превосходит катализатор К-97. При использовании катализатора К-15 происходит как увеличение конверсии исходного сырья и выхода полезных продуктов, так и снижение коксоотложе-

Таблица 3. Результаты по разложению смесифракции пиранов и фракции диоксановых спиртов

$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия МДГП, мас%	Конверсия ДС-2, мас%	Выход полезных продуктов, мас%	Выход кокса, мас%
450	95.19	99.97	68.01	0.11
480	98.08	99.37	70.54	0.14
500	99.03	98.60	70.71	0.12
530	99.02	98.54	70.75	0.14

ния, что позволяет увеличить срок службы катализатора и межрегенерационный период.

Таким образом, проведено исследование химического строения катализаторов К-97 и К-15. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что катализаторы близки по составу, но бор, вытесняющий алюминий из силикатного каркаса в катализаторе К-15, меняет структуру микрорелиефа, чем изменяет его свойства. Возможно, благодаря этому и увеличивается выход полезных продуктов, а образование боросиликатов на поверхности препятствует образованию кокса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы К-97 и К-15 получали из исходной катализаторной массы, в которую вводят различные добавки, и после прокаливания полученные катализаторы проверяют в процессе разложения побочных продуктов [7]. Шихту, состоящую из прокаленной катализаторной массы и добавок (оксида кальция в случае К-97 и оксида бора в случае К-15) тщательно перемешивали. Для получения вязкой массы добавляли рассчитанное количество воды. Полученные из смеси экструдаты провяливали в течение суток при комнатной температуре, затем сушили в течение 2 ч при 120 $^\circ\text{C}$. После этого сухие экструдаты помещали в муфельную печь и прокаливали при 900–1100 $^\circ\text{C}$, затем готовый катализатор выдерживали при заданной температуре еще 1 ч.

Состав катализаторов определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. Содержание щелочных металлов – ка-

лия и натрия – определяли пламенно-спектрофотометрическим методом. Рентгенофазовый анализ проводили в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» на рентгеновском порошковом диффрактометре Rigaku MINIFLEX с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($2\theta = 20\text{--}80^\circ$). Идентификацию порошкограмм осуществляли с использованием базы PDF2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катализатор К-97. ТУ 2173-001-54330351-2008.
2. Пат. 2585789 (2016). РФ.
3. Дыкман А.С. Основные направления переработки побочных продуктов производства изопрена из изобутилена и формальдегида. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. 31 с.
4. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. (B). 1969. Vol. 25. P. 925. doi 10.1107/S0567740869003220
5. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная химия боратов и боросиликатов. СПб: Наука, 2008. 760 с.
6. Карпентьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.
7. Пат. 2565765 (2015). РФ.

Chemical Structure of Catalysts for Processing of High-Boiling By-Products of Isoprene Synthesis

A. S. Dykman^{a,b}, A. S. Ogorodnikov^{a,b,*}, D. S. Orlov^a, N. V. Chezhina^c, and D. A. Korolev^c

^a EuroChem Research and Production Association, St. Petersburg, 197341 Russia

^b S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, 198035 Russia

^c St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia

*e-mail: OAS88@yandex.ru

Received July 8, 2019; revised July 22, 2019; accepted July 25, 2019

Phase composition of catalysts for the processing of high-boiling by-products of isoprene production from isobutylene and formaldehyde was determined. Comparative results of the compositions of the most effective catalysts K-97 and K-15 were presented.

Keywords: aluminosilicate-containing catalyst, chemical structure, isoprene, reduction of coke formation