

ОЦЕНКА ВКЛАДА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ

© З. Ч. Салаева¹, Р. М. Мустафаева¹, Э. С. Мамедова¹,
А. Э. Гусейнова², Г. А. Мамедалиев¹

¹ Научно-исследовательский и производственный центр ОЛЕФИН, Баку, Азербайджан

² Сумгаитский государственный университет, Азербайджан

E-mail: olefin-merkez@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2018 г.

После доработки 4 сентября 2018 г.

Принята к публикации 24 октября 2018 г.

Представлены результаты исследований по разработке эффективных каталитических систем, синтезированных на основе различных типов цеолитов, для реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием пара-ксилола. Изучено влияние активных компонентов (Mg, Cu, Mo, Zn и др.), а также промоторов (соединений фтора — CsF, KF, AlF₃ и фосфора) на активность катализаторов, полученных на основе высококремнеземных цеолитов ЦВМ и ЦВК в исследуемом процессе. Показано, что наиболее эффективными являются каталитические системы, синтезированные на основе водородной формы цеолита ЦВК, модифицированные катионами активного металла магния и промотором CsF. Результаты длительных испытаний синтезированного катализатора показали приемлемую для практической реализации стабильную активность и селективность по ксилолам с повышенным содержанием пара-ксилола.

Ключевые слова: алкилирование, катализатор, модификатор, промотор, цеолиты, ксилолы, селективность, конверсия.

DOI: 10.1134/S0044461819010110

В связи с расширением областей применения синтетических волокон, пленок и ряда полимерных материалов с ценными эксплуатационными свойствами промышленность нефтехимического синтеза в СНГ и за рубежом испытывает недостаток в ксилолах, особенно в пара-ксилоле в связи с новыми быстрорастущими областями его потребления (видеотехника, электротехническая промышленность, оптические приборы и т. д.) [1–3].

Получение ксилолов алкилированием толуола метанолом, ресурсы которых в СНГ и в мире достаточно большие, может иметь важное промышленное значение [4–7], в связи с чем особую актуальность приобретает разработка катализаторов для данного процесса.

В данной статье приводятся результаты исследования по разработке эффективных каталитических систем на основе различных типов цеолитов с параориентирующими свойствами для реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием пара-изомера.

Экспериментальная часть

Катализаторы для процесса алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов синтезировали на основе водородных форм цеолитов (по известной методике) [8, 9] и связующего компонен-

та — гидроксида алюминия, составляющие смешивали в соотношениях, выбранных экспериментально.

Для модифицирования катализаторов были использованы растворы солей активных компонентов, а также некоторые кислоты: нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ марки ч.д.а., трехфтористый алюминий AlF_3 ч.д.а., хлорид аммония NH_4Cl ч.д.а., фторид цезия CsF ч.д.а., гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ч.д.а., раствор смеси РЗЭ, аммоний молибденовокислый, ортофосфорная кислота H_3PO_4 ч.д.а., $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., фтористая кислота HF .

Активность катализаторов изучали предварительно на лабораторной установке в течение 2.5 ч, затем на пилотной установке, условия которой были приближены к полупромышленным, в течение 5, 20, 50 ч.

Оптимальными условиями процесса были выбраны: температура — 425°C , давление — атмосферное, мольное соотношение толуол:метанол = 1:1, мольное соотношение сырье:инертный газ (азот) = 1:2, объемная скорость подачи сырья — 2 ч^{-1} .

Исследование активности цеолитсодержащих катализаторов, синтезированных на основе различных типов синтетических цеолитов: NaA, NaX, морденита, ЦВМ ($x = 30$), ЦВК ($x = 50$), а также на промышленном цеолитсодержащем катализаторе ЦЕОКАР-2, показало приемлемую активность каталитических

систем на основе высококремнеземных цеолитов ЦВМ и ЦВК (по селективности образования ксилолов и конверсии толуола).

Как видно из данных табл. 1, состав ксилолов, полученных на синтезированных нами катализаторах, значительно отличается от термодинамически равновесного, причем на НЦВК и ЦЕОКАР-2 катализаторах содержание *para*-ксилола намного выше равновесного. Однако по конверсии толуола и селективности образования ксилолов предпочтение отдано высококремнеземным цеолитам НЦВМ и НЦВК, выбранным в качестве основы для получения каталитических систем исследуемого процесса.

Как известно, одним из возможных путей увеличения стабильности и селективности цеолитных катализаторов является модифицирование кислотных свойств цеолита введением катионов активных металлов [10–14].

Модифицированные формы катализаторов получали путем катионообмена совместно с пропиткой с применением водных растворов соответствующих солей, содержащих ионы NH_4^+ , Cu^{2+} , Mo^{6+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , а также соединений, содержащих РЗЭ, Р, F. При комнатной температуре ($\sim 20\text{--}25^\circ\text{C}$) и постоянном перемешивании осуществляли одновременную пропитку и катионообмен исходного катализатора

Таблица 1

Результаты алкилирования толуола метанолом на цеолитсодержащих катализаторах

Катализатор	Распределение изомеров ксилолов в продуктах реакции, %			Селективность образования ксилолов, мол%	Конверсия толуола, %
	<i>para</i> -	<i>meta</i> -	<i>ortho</i> -		
	термодинамически равновесное				
	23.5	52.1	24.4		
экспериментальные данные					
HNaX	33.1	42.4	24.5	48.4	39.2
LaNaX	38.3	36.8	24.9	31.5	39.9
BaNaX	24.9	30.5	44.6	36.5	36.1
CaX	32.7	29.3	38.0	37.2	45.0
CaY	27.2	42.3	30.5	26.5	48.6
РЗЭ/CaY	24.4	39.3	36.3	37.7	45.4
ЦЕОКАР-2	44.0	20.0	34.0	60.0	28.0
H-Морденит	36.1	36.1	27.8	12.7	26.8
НЦВМ	25.8	53.6	20.6	65.5	50.3
НЦВК	33.9	37.29	28.90	60.48	54.4

растворами активных компонентов, после чего сырой катализатор при постоянном перемешивании нагревали и доводили до состояния пасты. Затем добавляли $Al(OH)_3$ и конечную каталитическую субстанцию формовали в виде продолговатых гранул, которые высушивали в термостате при температуре 120–140°C 3 ч и прокаливали в муфельной печи 5 ч при температуре 500–550°C.

Обсуждение результатов

Модифицирование катализаторов, синтезированных на основе водородной формы НЦВМ, активными металлами (Cu, Zn, Mg, Mo и др.) значительно повышало селективность образования ксилолов, а также *пара*-ксилола. Более эффективными оказались каталитические системы, модифицированные

катионами Mg, проявившие высокую активность в реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием *пара*-ксилола (табл. 2).

Для выбора оптимальной концентрации магния были проведены сопоставительные испытания синтезированных катализаторов с различным содержанием Mg^{2+} .

С увеличением содержания катионов Mg^{2+} в катализаторе до 20 мас% каталитическая активность катализаторов в изучаемой реакции возрастала. Дальнейшее увеличение содержания Mg^{2+} сопровождалось падением каталитической активности. Падение активности катализаторов при росте содержания Mg^{2+} можно объяснить частичным экранированием активных центров оксидом магния и уменьшением удельного объема пор катализаторов, что препят-

Таблица 2

Влияние природы и содержания компонентов на активность катализаторов алкилирования толуола метанолом

Катализатор	Активный компонент, мас%	Распределение изомеров ксилола в продуктах реакции, %			Селективность образования ксилолов, мол%	Конверсия толуола, %
		<i>пара</i> -	<i>мета</i> -	<i>орто</i> -		
Однократная пропитка активного компонента						
НЦВМ*		25.8	53.6	20.6	68.8	50.3
CuНЦВМ	Cu — 5	28.8	48.1	23.1	65.6	55.8
ZnНЦВМ	Zn — 5	42.1	45.9	12.0	76.1	39.1
PЗЭНЦВМ	PЗЭ — 5	28.2	40.4	31.4	61.5	60.9
RbНЦВМ	Rb — 5	26.9	42.8	30.3	67.2	40.9
CuMoНЦВМ	Cu — 1.5 Mo — 5	27.9	29.8	14.4	67.3	40.9
CuRbНЦВМ	Cu — 5 Rb — 5	38.6	28.9	32.5	71.6	47.2
MgRbНЦВМ	Mg — 5 Rb — 5	34.2	46.5	19.3	67.2	39.9
MgНЦВМ	Mg — 5	33.5	43.2	21.3	71.2	54.9
MgНЦВМ	Mg — 10	33.5	44.3	22.2	70.3	56.5
MgНЦВМ	Mg — 15	34.5	46.8	18.7	71.4	52.6
MgНЦВМ	Mg — 20	40.1	40.3	19.6	72.7	50.8
MgЦВК	Mg — 20	43.9	37.2	19.9	74.0	51.5
Последовательная пропитка активного компонента Mg по 5 мас% с промежуточным прокаливанием						
MgНЦВМ	Mg — 10	38.6	42.9	18.5	70.9	52.7
MgНЦВМ	Mg — 15	38.6	33.6	27.8	71.4	51.3
MgНЦВМ	Mg — 20	41.9	27.9	28.4	71.5	48.0

* Опыты проводили в течение 5 ч.

ствуется проникновению реагентов сырья к активным кислотным центрам.

С целью выбора условий и метода синтеза цеолит-содержащих катализаторов для изучаемого процесса исследовали введение оптимальной концентрации Mg^{2+} различными способами: однократной или последовательной пропиткой цеолита НЦВМ по 5 и по 10 мас% с термальной обработкой между пропитками при 500°C в течение 5 ч. Показано, что последовательное нанесение способствует увеличению *para*-селективности, но при этом значительно снижается конверсия толуола (табл. 2).

По результатам экспериментов установлено оптимальное содержание активного компонента Mg^{2+} в катализаторе, равное 20 мас%, введенное однократной пропиткой.

Как известно, большинство промышленных катализаторов для увеличения стабильной активности модифицируют также промоторами, например, фосфором или фтористыми соединениями. Ионы фтора связывают поверхностные основные центры, увеличивая число льюисовских кислотных центров, активизируя быстрое перемещение двойной связи в молекуле продукта [15, 16].

С целью разработки более эффективного катализатора и выбора оптимального промотора были исследованы катализаторы, модифицированные CsF, KF и AlF_3 и соединениями фосфора. Результаты исследования влияния промоторов показали, что катализаторы, модифицированные CsF, проявляют более высокую активность в реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием *para*-ксилола. При изучении влияния концентрации CsF (от 0.5 до 5.0 мас%) оптимальным было выбрано 0.5 мас%. В случае больших концентраций CsF в катализаторе происходит частичная нейтрализация активных центров, что приводит к снижению конверсии толуола и выхода целевого продукта *para*-ксилола. Отмечено, что при модифицировании соединениями AlF_3 и KF в катализаторах формируются сильные кислотные центры, которые способствуют протеканию побочных реакций переалкилирования (диспропорционирование, трансалкилирование, изомеризация и др.) ароматических углеводородов, о чем свидетельствуют значительные выходы ароматических углеводородов C_9-C_{10} (табл. 3).

По правилам электрофильного замещения в ароматическом соединении при алкилировании основными продуктами должны быть *para*- и *ortho*-ксилолы. Образование смеси всех трех изомеров связано с реакциями изомеризации, которые также интенсифицируются при повышении температуры, причем

дованы катализаторы, модифицированные CsF, KF и AlF_3 и соединениями фосфора. Результаты исследования влияния промоторов показали, что катализаторы, модифицированные CsF, проявляют более высокую активность в реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием *para*-ксилола. При изучении влияния концентрации CsF (от 0.5 до 5.0 мас%) оптимальным было выбрано 0.5 мас%. В случае больших концентраций CsF в катализаторе происходит частичная нейтрализация активных центров, что приводит к снижению конверсии толуола и выхода целевого продукта *para*-ксилола. Отмечено, что при модифицировании соединениями AlF_3 и KF в катализаторах формируются сильные кислотные центры, которые способствуют протеканию побочных реакций переалкилирования (диспропорционирование, трансалкилирование, изомеризация и др.) ароматических углеводородов, о чем свидетельствуют значительные выходы ароматических углеводородов C_9-C_{10} (табл. 3).

Таблица 3

Влияние соединений фтора и фосфора на активность катализаторов, приготовленных на основе НЦВМ и НЦВК (влияние AlF_3 , CsF, KF и P)

Катализатор (активные компоненты, промоторы, мас%)	Массовое соотношение изомеров ксилола в продуктах реакции, %			Селективность образования, мол%				Конверсия толуола, %
	<i>para</i> -	<i>meta</i> -	<i>ortho</i> -	ксилолов	C_9 аром	C_{10} аром	стирола	
НЦВМ*	26.5	53.1	20.4	65.5	9.2	2.3	1.1	49.5
AlF_3 НЦВМ (AlF_3 — 0.5%)	28.1	43.4	28.5	61.5	8.5	2.8	2.4	43.0
KFНЦВМ (KF — 0.5%)	30.5	25.3	44.2	69.6	9.0	2.0	2.2	42.0
PНЦВМ (P — 0.5%)	35.5	30.4	34.1	68.4	11.0	2.7	1.2	43.1
CsFНЦВМ (CsF — 0.5%)	35.5	40.0	24.5	73.3	3.4	1.1	1.1	56.1
CsFНЦВМ (CsF — 1%)	30.5	45.1	24.4	73.2	—	—	—	56.1
CsFНЦВМ (CsF — 1.5%)	50.4	24.2	25.4	70.4	—	—	—	40.3
CsFНЦВМ (CsF — 5%)	41.3	29.2	29.5	70.9	—	—	—	41.9
НЦВК	42.9	36.2	20.9	60.5	9.2	—	2.6	50.3
CsFНЦВК (CsF — 0.5%)	50.1	21.9	28.0	68.2	5.0	0.8	2.3	50.0
PНЦВК (P — 0.5)	41.5	24.4	34.1	64.4	11.9	1.8	2.4	43.1

* Опыты проводили в течение 5 ч.

Таблица 4

Исследование активности цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных соединениями магния и фтора, в 20-часовом непрерывном эксперименте

Катализатор, модификатор, * мас%	Массовое соотношение изомеров ксилола в продуктах реакции, %			Селективность образования, мол%			Конверсия толуола, %	Коксообразование, %	
				ксилолов	ароматических				
	<i>para</i> -	<i>meta</i> -	<i>ortho</i> -		C ₉	C ₁₀			стирола
0.5CsF20MgHЦВМ	50.9	29.7	19.4	70.0	12.0	1.9	0.7	47.1	4.0
0.5P20MgHЦВМ	47.3	38.7	14.0	70.0	12.9	1.3	2.3	45.0	4.5
0.5CsF20MgHЦВК	56.6	22.4	21.0	75.3	3.1	0.3	2.1	46.7	3.0
0.5P20MgHЦВК	54.3	32.6	13.1	70.6	10.2	0.2	4.2	46.2	4.0

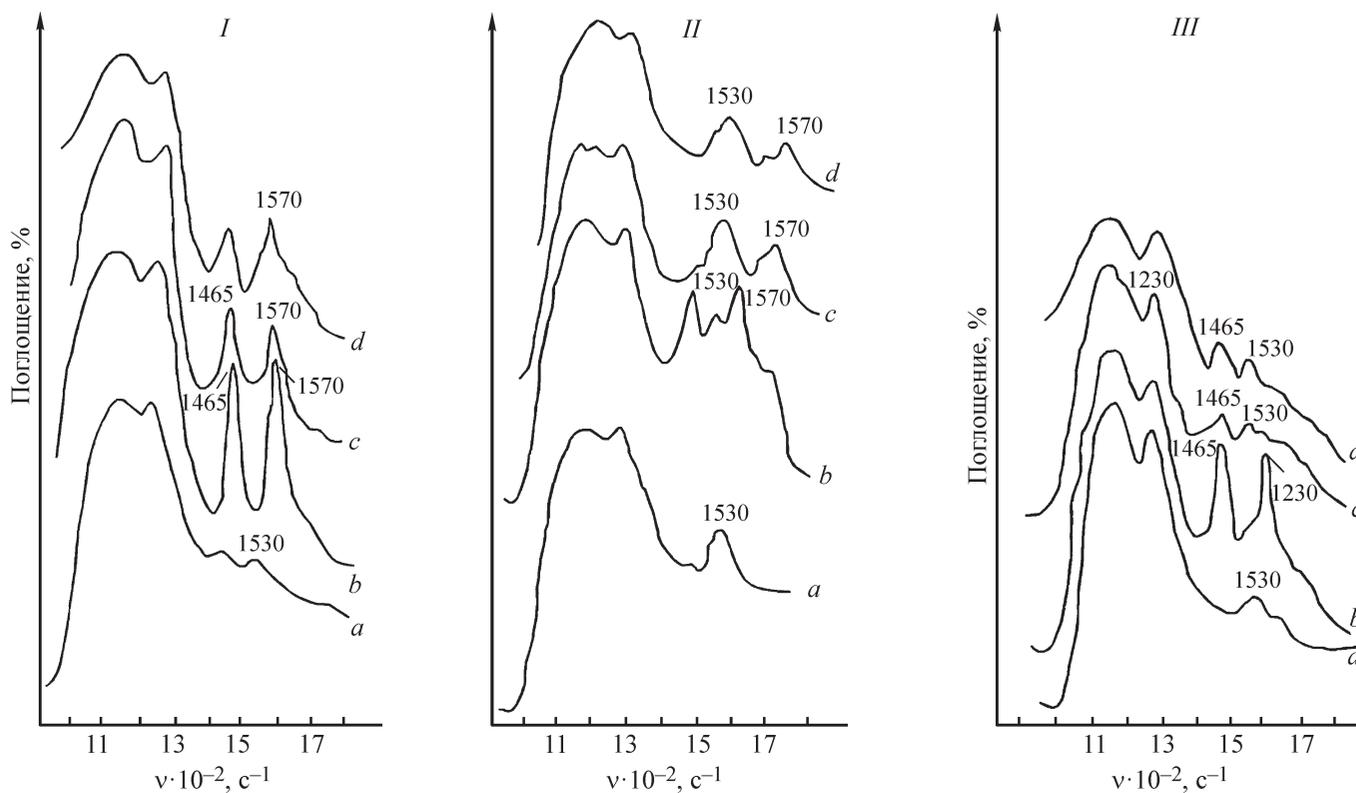
* Цифры перед символами катализаторов — содержание модификатора.

скорость изомеризации *para*-ксилола выше, чем других изомеров.

Были синтезированы катализаторы на основе более высококремнеземного цеолита HЦВК с концентрацией магния 20 мас%, CsF 0.5 мас% и P 0.5 мас%, введенных как в отдельности, так и совместной пропиткой. При сопоставлении результатов испытания катализаторов было показано, что катализаторы, син-

тезированные на основе HЦВК и модифицированные CsF и соединениями фосфора, проявляют приемлемую активность по целевым реакциям.

Результаты многочасовых испытаний показали, что по суммарной селективности образования ксилолов и *para*-селективности катализаторы, модифицированные CsF, несколько превосходят катализаторы, модифицированные катионами фосфора.



ИК спектры пиридина, адсорбированного на 0.5CsF20MgHЦВК образцах катализатора.

Катализатор: I — исходный, II — отработанный 50 ч, III — регенерированный.

a — в атмосфере пиридина при 20°C; после откачки пиридина: b — при 20°C, c — при 200°C, d — при 400°C.

Также наблюдается снижение коксоотложения на фторсодержащих катализаторах, что, видимо, связано с частичной нейтрализацией CsF сильных кислотных центров, способствующих интенсивному коксоотложению на катализаторах (табл. 4).

Исследование природы кислотных центров адсорбцией пиридина на исходном, отработанном в течение 50 ч, а также регенерированном окислительной регенерацией образцах катализатора 0.5CsF20MgHЦВК показало, что исходное состояние всех образцов одинаково. В ИК спектрах на различных стадиях съемки присутствуют четкие полосы поглощения пиридина, адсорбированного на брэнстедовских центрах (1530, 1570 см⁻¹), и пиридина, адсорбированного на апротонных кислотных центрах (1450, 1465 см⁻¹), что показывает существование сложной природы активных центров в цеолитах типа ЦВК и возможность двухцентрового механизма протекания реакций алкилирования на них (см. рисунок).

На основании анализа спектров и сравнения прочности удерживания адсорбированного пиридина (до 400°C) можно говорить об идентичности наблюдаемых изменений на всех образцах по сравнению с исходным образцом. Откачка пиридина при повышении температуры до 473–673 К приводит к постепенному уменьшению (1465 см⁻¹) и смещению полосы поглощения (1570 см⁻¹), однако на отработанном и регенерированном образцах незначительное уменьшение полосы поглощения 1530 см⁻¹ говорит о стабильности брэнстедовских кислотных центров, несущих основную ответственность в реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов.

Идентичность спектров регенерированного после 50 ч работы и исходного образцов подтверждает стабильность кислотных центров разного типа, сформировавшихся под влиянием активного металла — магния и промотора — фтора в разработанном катализаторе [17, 18].

Выводы

Результаты 50-часовых испытаний катализатора, синтезированного на основе водородной формы ЦВК, модифицированного катионами Mg²⁺ (20 мас%) и соединениями фтора (0.5 мас%), показали приемлемую для практической реализации стабильную активность и селективность по ксилолам, содержащим повышенное содержание *para*-ксилола.

Список литературы

- [1] Адамс Г. К. // Нефтегаз. технологии. 1999. № 5. С. 71–72.
- [2] Исаков Я. И., Исакова Т. А., Миначев Х. М. // Нефтехимия. 1987. Т. 27. № 6. С. 766–770.
- [3] Салаева З. Ч., Мустафаева Р. М., Мамедалиев Г. А. Каталитические системы в процессах превращения алкилароматических углеводородов. Баку: Элм, 2015. 415 с.
- [4] Хартел Н., Скумахер Р., Хааг В. // J. Catal. 2000. V. 191. N 2. С. 326–328.
- [5] Мамедалиев Г. А. Пути развития нефтехимии в Азербайджане. Баку: Элм, 2016. 407 с.
- [6] Исаков Я. И., Миначев Х. М. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 3. С. 303–309.
- [7] Салаева З. Ч., Мустафаева Р. М., Мамедалиев Г. А. // Материалы Азерб.-Рос. симп. «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 2010. С. 225–226.
- [8] Пигузова Л. И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 76 с.
- [9] Миначев Х. М., Кондратьев Д. А. // Успехи химии. 1983. Т. 30. № 12. С. 1921–1925.
- [10] Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 3. С. 557–565.
- [11] Нефедов Б. К. // ХТТМ. 1992. № 2. С. 29–39.
- [12] Мустафаева Г. Р., Салимова Н. А. // Материалы VIII Бакин. междунар. Мамедалиевской конф. по нефтехимии. Баку, 2012. С. 181–182.
- [13] Мамедов С. Э., Мустафаева Р. М. // Вопр. химии и хим. технологии. 2009. № 4. С. 41–43.
- [14] Гахраманов Т. О., Эминова С. Ф., Мамедов С. Э., Ахмедов Э. И. // Молодой ученый. 2017. № 38. С. 7–10.
- [15] Мамедов Э. С., Ахмедов Э. И., Керимли Ф. Ш., Махмудова М. И. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1741–1743 [Mamedov S. E., Akhmedov E. I., Kerimli F. Sh., Makhmudova M. I. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1723–1725].
- [16] Мамедов С. Э., Ахмедов Э. И., Исмаилова С. Б., Шамилов Н. Т. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С. 150–152 [Mamedov S. E., Akhmedov E. I., Ismailova S. B., Shamilov N. T. // Petrol. Chem. 2009. V. 49. N 2. P. 133–135].
- [17] Мустафаева Р. М. // Докл. НАН Азерб. 2009. Т. LXV. № 3. С. 84–89.
- [18] Пат. Азерб. Респ. i 2014 0088 (опубл. 2014). Способ получения ксилолов.