

ПОЛУЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

С.Э.МАМЕДОВ, Э.И.АХМЕДОВ,
Н.И.МАХМУДОВА, А.М.МИКАЙЛОВА

Рассмотрены некоторые новые методы модифицирования цеолитов, позволяющие существенно повысить их активность и селективность в реакциях алкилирования ароматических соединений – толуола, нафталина и метилнафталинов. Показаны перспективы применения модифицированных цеолитов и в некоторых других реакциях, имеющих важное значение для нефтехимической промышленности.

Модифицированные цеолиты в настоящее время находят широкое применение в качестве адсорбентов и катализаторов реакций превращения углеводородов, положенных в основу современных процессов нефтепереработки и нефтехимии.

В настоящей работе обобщены результаты исследований по разработке некоторых способов модифицирования цеолитов с целью повышения их каталитической активности и селективности в реакциях алкилирования углеводородов и их производных.

1.Селективное параалкилирование на пентасилах

Весьма перспективное направление цеолитного алкилирования открывается в связи с разработкой синтезов так называемых пентасилов-высокремнезёмных цеолитов типа ZSM. Эти цеолиты характеризуются высокими значениями силикатного модуля (отношение SiO:AlO может варьироваться от 15-20 до 200 и выше) и содержать в своей структуре регулярную систему каналобразных микропор эллиптического сечения со средним диаметром около 0,6 нм [1]. Благодаря такой уникальной структуре алюмосиликатного каркаса пентасилы представляют большой интерес как катализаторы для селективного параалкилирования: внутри указанных микропор замещение в орто- и м- положение должно быть стерически затруднено [2]. Однако эта предпосылка оказалась неадекватной целому ряду экспериментальных данных. Существует мнение [1], что такой причиной является наличие в структуре цеолитов

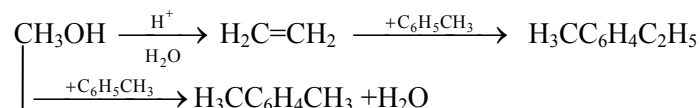
ZSM объёмных клеток со средним диаметром 0,9нм, образованных пересекающимися прямыми и синусоидальными каналами.

Указанные каналы доступны для всех трёх изомеров ксилола. Однако диффузионные измерения показали, что скорость проникновения п-изомера в пористую структуру на 3 порядка выше, чем у о- и м-изомеров. Как следствие этого изомерный состав продуктов метилирования толуола зависит от размеров цеолитных кристаллов-чем больше длина диффузионных путей, тем выше содержание линейного изомера- п-ксилола.

В отличие от низкокремнезёмных цеолитов ВК-цеолиты типа пентасила проявляют высокую активность и стабильность в реакции алкилирования толуола метанолом [3,4]. В интервале температур 320-380°C алкилирование на н-пентасилах происходит с селективностью 83,5-96,4% и высокими выходами ксилолов (17,2-31,4%мас). При этом содержание п-ксилола достигает равновесного ~ 24%. На протяжении 120 минут опыта состав катализатора во всём исследованном интервале температур очень мало меняется.

При исследовании каталитических свойств щелочных форм пентасилов в алкилировании толуола метанолом было обнаружено, что они принципиально отличаются от каталитических свойств щелочных форм низкокремнезёмных цеолитов типа X и Y. Если в щелочных катионных формах цеолитов X и Y алкилирование толуола метанолом идёт в боковой цепи с образованием этильных и винильных производных ароматических углеводородов [5], то на щелочных катионных формах пентасилов алкилирование протекает с образованием ксилолов. За исключением Li-формы, остальные щелочные формы (K, Na, Rb, Cs) пентасилов заметную активность проявляют при температурах выше 400°C. при температуре 300°C и степени превращения сырья ~ 2% м-ксилол не обнаружен в продуктах реакции, что указывает на вторичность этого продукта реакции. Селективность образования п-ксилола обусловлена протеканием двух конкурирующих реакций: первая реакция- образование п-ксилола (вклад этой реакции более существен на менее активных образцах катализатора), скорость которой возрастает с повышением температуры вследствие диффузионного разделения изомеров ксилола, вторая реакция-изомеризации п-ксилола в м-ксилол, снижающая селективность образования п-ксилола, особенно при высокой температуре и при использовании наиболее активных образцов катализатора (Li-пентасил и н-пентасил). Селективность образования о-ксилола снижается с повышением температуры реакции на всех щелочных формах пентасила. Заслуживает внимание сообщение авторов работ [6,7] о перспективности использования модифицированных пентасилов. Ими установлено, что на соответствующих полифункциональных пентасилосодержащих катализаторах, ускоряющих одновременно реакции алкилирования толуола метанолом, конверсии метанола в этилен и

алкилирования толуола образующимся олефином, из толуола и метанола удаётся получать преимущественно ксилол и толуол. Свойства катализаторов можно регулировать, изменяя природу, заряд и размер катионов M^{n+} , степень обмена Na^+ в исходном цеолите на H^+ или M^{n+} , соотношение SiO_2/Al_2O_3 в алюмосиликате, условия предварительной обработки и использования.



Соотношение углеводов в продуктах можно варьировать в достаточно широких пределах. Особый интерес представляет возможность синтеза диалкилбензолов, обогащенных параизомерами, полупродуктов в производстве синтетических волокон, мономеров для пластмасс и каучуков.

Таким образом, на базе одних и тех же исходных веществ (толуола и метанола), изменяя тип цеолитного катализатора, можно получать различные технически важные продукты.

Согласно [8], модифицирование катионных форм пентасилов соединениями фосфора и бора методом пропитки значительно повышает параселективность (до 95%). Отмечено повышение селективности и при покрытии поверхности цеолита коксом или кремний органическим полимером.

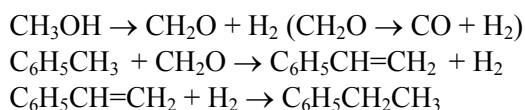
В работе [9] показано, что образцы хромосиликата со структурой HZSM-5 обладают более высокой параселективностью по сравнению с Al-ZSM-5 при условии предварительной термоактивации в атмосфере водорода. Введение в Cr-ZSM-5 бора и магния существенно увеличивает выход п-ксилола.

Фирмой “Мовил Ойл” заявлен способ получения п-ксилола с выходом 80-90%, суть которого состоит в использовании в качестве катализатора фосфорсодержащего цеолита HZSM-5 [10].

Авторы [11] сделали заключение о чисто химической роли модификаторов: вторую параориентирующую способность В и Р-содержащих образцов они связывают с подавлением сильных кислотных центров типа Al и соответствующим ослаблением взаимодействия п-ксилола с поверхностью.

2. Применение гидротермального ионного обмена для получения селективных катализаторов алкилирования толуола в боковую цепь.

При изучении реакции метилирования толуола метаном на цеолитах типа X и Y с катионами щелочных металлов [12] было установлено, что только на литиевой и натриевой формах происходит алкилирование в ядро с образованием ксилолов. На цеолитах с более крупными катионами (K^+ , Rb^+ , Cs^+) была обнаружена реакция алкилирования в боковую цепь, приводящая к образованию стирола и этилбензола [13-15]:



Однако катализаторы, полученные ионным обменом цеолитов NaX на катионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ при невысоких температурах, как правило, оказывались малоактивными, а селективность по стиrolу—недостаточной [12].

Значительное улучшение их каталитических свойств было достигнуто при осуществлении ионного обмена в гидротермальных условиях (до 453К). Как было найдено, наиболее высокой активностью в реакции получения стиrolа метилированием толуола обладает цеолит CsNaX [14]. Этот катализатор характеризуется высокой селективностью по стиrolу (до 60%) при почти полном отсутствии в алкилате продуктов алкилирования в ароматическое ядро (табл.1). По сравнению с катализатором, полученным при 373К, выход стиrolа и этилбензола возрастает примерно в 2,5 раза.

Высокая активность гидротермально модифицированных катализаторов связана с существенными отличиями высокотемпературного ионного обмена от проводимого в нормальных условиях. При низкой температуре катионы Cs^+ способны легко замещать катионы Na^+ , находящиеся в доступных положениях (в больших полостях) кристаллической структуры цеолита. Катионы, находящиеся в содалитовых ячейках и гексагональных призмах, труднодоступны вследствие того, что диаметр пор недостаточно велик для проникновения крупных катионов цезия. Поэтому при низких температурах такое замещение не происходит. Повышение температуры способствует их обмену.

Важным фактором, влияющим на каталитические свойства, является общее увеличение числа активных центров, связанных с катионами цезия, а также снижение остаточного количества натрия в цеолите [13,14].

Известно, что промывание цеолита водой после ионного обмена приводит к образованию незначительного числа кислотных центров, что способствует адсорбции молекул толуола на поверхности катализатора и повышает скорость реакции образования стиrolа. При этом вторичная реакция гидрирования стиrolа до этилбензола тормозится, поскольку скорость её протекания зависит от основности катализатора. Для получения селективного катализатора синтеза этилбензола цеолит 0,92 CsNaX был дополнительно модифицирован добавочным количеством цезия путём пропитывания его раствором CsNO_3 без последующего промывания. Сравнение его каталитических свойств с исходным образцом (табл.1) показало рост выхода этилбензола на 23% мас. при почти полном отсутствии стиrolа. Важной характеристикой такого катализатора является его высокая стабильность. Если исходный цеолит CsNaX

полностью теряет активность за 8ч, то после пропитывания CsNO₃ конверсия толуола не изменяется в течение 100ч. и более [15].

На примере метилнафталинов и ксилолов [12] показан универсальный характер роста боковой цепи, приводящей к образованию соответствующих винил- и этилзамещённых соединений ароматического ряда. Как и в случае алкилирования толуола метанолом, с увеличением радиуса обменного катиона активность и селективность возрастала. Так, на KNaX (при 698К, объёмной скорости 1ч⁻¹ и мольном отношении метанол: метилнафталин, равно 20) степень превращения α-метилнафталина составила 48,3%, а на RbNaX при этих же условиях- 94%. В присутствии катализатора RbNaX в продуктах реакции увеличивается, содержание α-винилнафталина и селективность процесса на углеводород достигает 94-97%.

Таблица 1. Каталитические свойства цеолитов типа X (SiO₂:Al₂O₃=2,8), модифицированных цезием в гидротермальных условиях (T=698K; Объёмная скорость 1ч⁻¹, соотношение толуол:метанол 3:1)

Катализатор	Способ модифицирования	Выход на пропущенный метанол		Литература
		стирол	этибензол	
CsNaX	Ионный обмен при нормальных условиях	1,2	Следы	[13]
CsNaX	Ионный обмен при гидротермальных условиях	16,6	7,4	[14]
CsNaX\CsNO	Ионный обмен в гидротермальных условиях с последующей пропиткой	0,2	30,4	[15]

Рассмотренные выше сведения об алкилировании метилзамещённых ароматических углеводородов метанолом в боковую цепь в присутствии цеолитных катализаторов дают основание говорить о большой актуальности таких исследований, так как они открывают пути создания принципиально новых технологических процессов получения различных винил- и этилзамещённых ароматических углеводородов на базе использования сырья не нефтяного происхождения.

3. Получения селективных катализаторов алкилирования нафталина и его производных высшими олефинами и циклоолефинами.

Высшие алкилнафталины и циклоалкилнафталины являются ценным сырьем для производства ПАВ, депрессорных и моющестабильных смазочных материалов, стабилизаторов топлив, и рабочих жидкостей на атомных электростанциях.

Изучению реакции алкилирования нафталина и его производных линейными α -олефинами и циклоолефинами посвящено сравнительно мало работ [16]. Синтез алкилнафталинов в промышленности осуществляют в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса, наибольшее применение среди которых находит хлористый алюминий. Однако низкие экологические показатели процесса, сложность очистки целевых продуктов вызвали необходимость поиска новых каталитических систем на основе цеолитов.

Перспективность использования модифицированных цеолитов в алкилировании нафталина и его производных высшими олефинами и циклоолефинами сообщены в работах [17-19].

Изучение закономерностей реакции алкилирования нафталина олефинами различной молекулярной массы ($C_{12}H_{24}$ - $C_{20}H_{40}$) в присутствии модифицированного солями кобальта и неодима природной глины, содержащей 40% монтмориллонита, позволило установить, что в сравнимых условиях выход продуктов реакции уменьшается в ряду $C_{12}H_{24} > C_{14}H_{28} > C_{16}H_{32} > C_{18}H_{36} > C_{20}H_{40}$. Вместе с тем, при уменьшении общего выхода продуктов реакции наблюдается заметное увеличение выхода дипроизводных. Аналогичный эффект наблюдается при повышении температуры и продолжительности реакции. При алкилировании монозамещенного нафталина, например 2-метилнафталина высшими α -олефинами на Со-форма катализатора в температурном интервале 250-300 $^{\circ}C$, происходит образование продукта моноприсоединения олефинами к 2-метилнафталину.

На основании найденных закономерностей реакции, алкилирование нафталинов авторами [17] проведена оптимизация процесса и определены его оптимальные условия.

Условия проведения реакции и выходы моноалкилнафталинов представлены в таб.2. При найденных оптимальных условиях (температура-300 $^{\circ}C$, время-4 часа, нафталин:олефин=1:5; нафталин:бентонит=1:0,75) выход продукта монозамещения составил 92%.

Нами [19] установлено, что на промышленном цеолитсодержащем катализаторе КМЦУ селективно протекает алкилирование нафталина с циклоолефинами (циклопентен, циклогексен, метилциклогексен). Авторами установлено, что строение алкилирующего циклоолефина влияет не только на выход целевого продукта, но и на место замещения в нафталиновой молекуле.

Таблица 2. Условия проведения реакций алкилирования нафталина α -олефином $C_{12}H_{24}$ в присутствии Со- модифицированного бентонита и выходы моноалкилнафталинов.

Т, $^{\circ}C$	Время,	Нафталин:	Нафталин:	Выход моноалкил-
----------------	--------	-----------	-----------	------------------

	час	олефин, мольные части	бентонит, массовые части	нафталина,% мас
200	4	1:5	1:1,25	68
300	4	1:1	1:1,25	86
300	4	1:5	1:0,75	92
300	2	1:5	1:0,75	72
300	2	1:1	1:1,25	61
200	4	1:1	1:1,25	57

В результате детального изучения влияния различных параметров реакции (температура, мольные отношения реагирующих компонентов, массовых соотношений циклоолефин: катализатор, продолжительность реакции) были найдены оптимальные условия для получения в качестве целевого продукта моноалкилнафталинов: температура реакции 160⁰ С, мольное соотношение циклоолефин: нафталин 1:2, массовое соотношение циклоолефин: катализатор=1:1, продолжительность реакции 5 часов. При этих условиях выход моноциклоалкилнафталинов составляет 60-75% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Derounane E.G., Gabelica Z. A novel effect of shape selectivity: Molecular traffic control in zeolite ZSM-5 // J. Catal., 1980, v.65, №2, p.486.
2. Shabtai J. Zeolites and cross-linked silicates as media for selective catalysts // Chem. and Ind. 1970. V. 61. №10. p.734.
3. Ashion A.G., Barri S.A.J., Dwyer H. The synthesis and properties of Theta-1, the first unidimensional medium pore high silica zeolite // Acta phys. Chem. Szeged (Hungary). 1985. V.31. №1-2. p.25.
4. Мамедов С.Э., Хаджиев С.Н., Алиев Х.М., Сарыджанов А.А. Алкилирование толуола метанолом на высококремнистых цеолитах. Кинетика и катализ. 1986. т.27. №1. с.227.
5. Itoh H., Mijamoto A., Murakami Y. Side-chain alkylation mechanism of toluene with methanol. J. Catal. 1980. V.64. №2. P.284.
6. Исаков Я.И., Исакова Т.А., Миначёв Х.М. Алкилирование толуола метанолом на высококремнезёмных цеолитах ЦВМ. Нефтехимия, 1986, т.26, №3, с.335.
7. Мамедов С.Э. Кинетика алкилирования толуола метанолом на молифицированном пентасиле типа ЦВН. Учение записки Азерб. ГНА, 1997 с.134.
8. Kaeding W. M., Chu C., Young L.B. et al. Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene. J.Catal. 1981. V. 67, №1. P.159.
9. Borade R.B., Rao T.S.R. Selective formation of p-xylene by alkylation of toluene with methanol over chromosilicate zeolites. Adventures in catalysis science and technology. New Delhi, 1985. P.209.
10. Chu Chin-Chiun. Selective production of para-xylene: Pat.4152564 USA РЖ Хим. 1980. 1Н 118.
11. Cavallero S., Pino L., Tsiakaras P. et.al. Alkylation of toluene with methanol zeolites. 1987 V.7. № 9 p.408.

12. Сидоренко Ю.Н. Галич П.Н. Селективное алкилирование метилзамещенных ароматических углеводородов на цеолитах кислотной и основной природы. Нефтехимия. 1991 т.21, №1, с.54.
13. Jtoh H., Hattori T., Suzuki K. Role of Acid and base sites in the side-chain alkylbenzenes with methanol on two-ion-exchanged zeolites. J.Catalysis, V.79, p.21.
14. Васильев А.Н., Галинский А.А. Влияние условий модифицирования на активность катализаторов синтеза стирола. ЖПХ. 1993. т 66, №11. С.2607.
15. Васильев А.Н. Галинский А.А. Селективный цеолитный катализатор синтеза этилбензола из толуола и метанола. ЖПХ. 1995. Т.68, № 4. С. 691.
16. Белов П.С., Григорьева Е.Н., Комаров Н.Н. Применение и получение алкилнафталинов. Тем. обзор. Н., ЦНИИТЭ Нефтехим. 1984. с.2.
17. Мустакимов Э.Р., Григорьев Н.В., Чиркунов Э.В. Синтез высших алкилнафталинов с использованием модифицированных бентонитов. Химия и химическая технология. 2003 т. 46 вып.2 с.79.
18. Ахмедов Э.И., Ахмедова Н.Ф., Гусейнов К. З. Синтез циклоалкилнафталинов на цеолите КМЦУ. Вести Бакинского Университета 20 с.28.
19. Ахмедова Н.Ф., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Ахмедова Р.А. Об ориентации в нафталиновой молекуле при алкилировании на цеолитсодержащем катализаторе. Ж. химических проблем. 2003. №2 с.66.

**ALKİLLƏŞMƏ ÜÇÜN SELEKTİV METALSEOLİT
KATALİZATORLARININ ALINMASI VƏ ONLARIN NEFT EMALI
VƏ NEFT KİMYASI PROSESLƏRİNDƏ TƏTBİQİ**

**S.E.MƏMMƏDOV, E.İ. ƏHMƏDOV,
N.İ.MAHMUDOVA, A.M.MİKAYİLOVA**

ANNOTASIYA

Aromatik birləşmələrin –toluol, naftalin və metilnaftalinlərin alkilləşmə reaksiyalarında seolitlərin aktivliyini və selektivliyini artırmağa xeyli imkan verən bəzi yeni modifikasiya üsulları araşdırılmışdır. Modifikasiya olunmuş seolitlərin neft-kimya sənayesi üçün mühüm əhəmiyyəti olan bir sıra digər reaksiyalarda da tətbiqinin perspektivləri göstərilmişdir.

**THE SYNTHESIS OF SELECTIVITY METAL-ZEOLITE CATALYSTS BY THE
REACTION OF ALKYLATION AND THEIR APPLICATION IN THE
PROCESSES OF PETROCHEMISTRY AND PETROCHEMICAL INDUSTRY**

S.E.MAMEDOV, E.I.AKHMEDOV, N.I.MAKHMUDOV, A.M.MIKAILOVA

ABSTRACT

At have bun considered the some new methods of modification of zeolites, which allowed essentially promate their activity and selectivity in the reactions of alkylation of aromatic compounds-tolyene, naphthalene and methylnaphthalencs. It have bun shoved

the perspectives of the application of modified zeolites in some other reactions which are of importance for the petrochemical industry.