

УДК 543.54:544.72

¹ А.М. Жаксимаева, ² А.Т. Масенова, ⁴ М.Ж. Жаксимаев, ³ Е.М. Шайхутдинов,
³ Г.Ж. Елигбаева, ⁴ Х.А. Назарымбетова

¹АО «Алтыналмас», ²АО «Институт катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Казахстан, г. Алматы

³КазНТУ имени К.И. Сатпаева, ⁴КазНПУ им. Абая, Казахстан, г. Алматы

Модифицированные цеолитные катализаторы алкилирования бензола пропаном

Разработан катализатор для алкилирования бензола пропаном, для чего HZSM-5 модифицировали платиной, ответственной за активацию алкана. При проведении процесса алкилирования конверсия бензола достигает 20%, выход пропилбензола – 10-15%. Результаты физико-химических методов исследования показали, что кристаллические, поверхностные и кислотные характеристики разработанных катализаторов являются оптимальными для алкилирования бензола пропаном.

Ключевые слова: алкилирование, алканы, бензол, катализатор, цеолит.

A.M. Zhaksibaeva, A.T. Massenova, M.Zh. Zhaksibaev, Ye.M. Shaikhutdinov,
G.Zh. Yelighbayeva, Kh.A. Nazarymbetova

Modified zeolite catalysts for alkylation of benzene with propane

A catalyst for the alkylation of benzene with propane was developed, HZSM-5 was modified by platinum responsible for the activation of alkane. During the alkylation process benzene conversion reaches 20%, the yield of propylbenzene reaches 10-15%. The results of physico-chemical methods of investigation showed that the crystalline, surface and acidic characteristics of the developed catalysts are optimal for the alkylation of benzene with propane.

Keywords: alkylation, alkane, benzene, catalyst, zeolit.

А.М. Жаксимаева, А.Т. Масенова, М.Ж. Жаксимаев, Е.М. Шайхутдинов,
Г.Ж. Елигбаева, Х.А. Назарымбетова

Пропанмен бензолды алкилдеудің модифицирленген цеолитті катализаторлары

Бензолды пропанмен алкилдеу үшін алканды белсендіруге жауапты платинамен HZSM – 5 цеолитін модифицирленген катализатор дайындалды. Алкилдеу үдерісін жүргізген кезде бензолдың конверсиясы 20%, пропилбензолдың шығымы 10-15% болды. Катализаторды физикалық-химиялық әдістермен зерттегенде, дайындалған катализаторлардың кристалдық, беттік және қышқылдық қасиеттері бензолды пропанмен алкилдеуге бейімді екендігі анықталды.

Түйін сөздер: алкендеу, алкан, бензол, катализатор, цеолит.

Введение

Наиболее интересным и трудным представляется алкилирование бензола парафиновыми углеводородами, запасы которых в Казахстане огромны. Это очень трудно осуществить, так как необходимо в одном процессе активировать алкан и алкилировать им бензол: для этого нужен катализатор с благородным металлом.

Для этой цели для реакции алкилирования бензола пропаном были приготовлены цеолит-

ные катализаторы, модифицированные Pt как одним из лучших дегидрирующих металлов.

Эксперимент

Нами исследован процесс алкилирования бензола пропаном на модифицированном платиной синтетических цеолитах HY и HZSM-5, с разными силикатными модулями ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35, 80, 125$) на проточной установке алкилирования при атмосферном давлении и температурах

до 600°C. Мольное соотношение бензол : пропан составило 3:1, скорость подачи реакционной смеси $C_6H_6 : C_3H_8 = 0,86 \text{ ч}^{-1}$. Катализаторы исследовались электронной микроскопией, термопрограммированной десорбцией аммиака (ТПД), БЭТ, ИК-спектроскопией.

Продукты реакции анализировались с использованием хроматографа Chrom-5, со стеклянной капиллярной колонной длиной 5 м, заполненной 10% SE-30 – Chromaton NAW.

Результаты и обсуждение

Для начала были испытаны чистые цеолиты HZSM-5 и HY (таблица 1). Реакция алкилирова-

ния на этих чистых цеолитах начиналась только с 500°C, конверсия при этом очень низкая 4-5% для обоих типов цеолитов. Превращение бензола начиналось только при введении Pt в цеолит независимо от его типа. По уменьшению конверсии бензола катализаторы располагаются в ряд:



На наиболее активном катализаторе Pt-HZSM-5 было исследовано влияние температуры реакции от 200 до 600°C: при 200°C реакция не идет, а начинается при 400°C, максимальные конверсия 19,0% и выход пропилбензола 15% наблюдаются при 600°C (таблица 1).

Таблица 1 – Алкилирование бензола пропаном на различных катализаторах при 200-600°C и 0.86 час^{-1}

Катализатор	T,°C	Конверсия бензола, %	S, % пропилбензол	S, % дипропилбензол
HZSM-5	500	5.0	-	-
HY	500	5.0	-	-
Pt-HZSM-5 Si:Al=35 (Pt-5%)	200	-	-	-
Pt-HZSM-5 Si:Al=35	400	4.0	75.0	25.0
Pt-HZSM-5 Si:Al=35	500	9.0	88.8	11.1
Pt-HZSM-5 Si:Al=35	600	19.0	78.9	5.2
Pt-HZSM-5 Si:Al=80	600	17.0	76.5	5.9

На этом же катализаторе исследовалось влияние содержания Pt от 1 до 10%. Естественно, что конверсия и выход продукта увеличиваются с ростом количества активного компонента от 4 до 19% и от 2 до 15% соответственно (таблица 2).

Таблица 2 – Алкилирование бензола пропаном при варьировании содержания платины при 200-600°C и 0.86 час^{-1}

Катализатор	T,°C	Конверсия бензола, %	Выход пропилбензола, %
HZSM-5	500	5.0	2
1% Pt-HZSM-5 Si:Al=35	600	7.0	4
2% Pt-HZSM-5 Si:Al=35	600	9.5	6
3% Pt-HZSM-5 Si:Al=35	600	11.0	8
4% Pt-HZSM-5 Si:Al=35	600	14.0	11
5% Pt-HZSM-5 Si:Al=35	600	19.0	15

Приготовленные катализаторы были исследованы методом электронной микроскопии. Согласно ПЭМ данным Pt-HZSM представляет

собой крупные монокристаллы гексагональной огранки – идеально подходящего для классического дегидрирования углеводородов (сек-

стетный мультиплет по А.А. Баландину), что действительно имеет место при алкилировании бензола. Результаты электронной микроскопии позволяют в некоторых случаях удовлетворительно интерпретировать данные по алкилированию ароматических углеводородов алканами. Размеры частиц от 15 до 24 нм.

На ПЭМ образца 5% Pt-ZSM-5 видны скопления плотных монодисперсных частиц платины разных размеров. При малом увеличении ($\times 24000$) дисперсные частицы размером 30-50 Å ~ занимают обширные участки поверхности носителя.

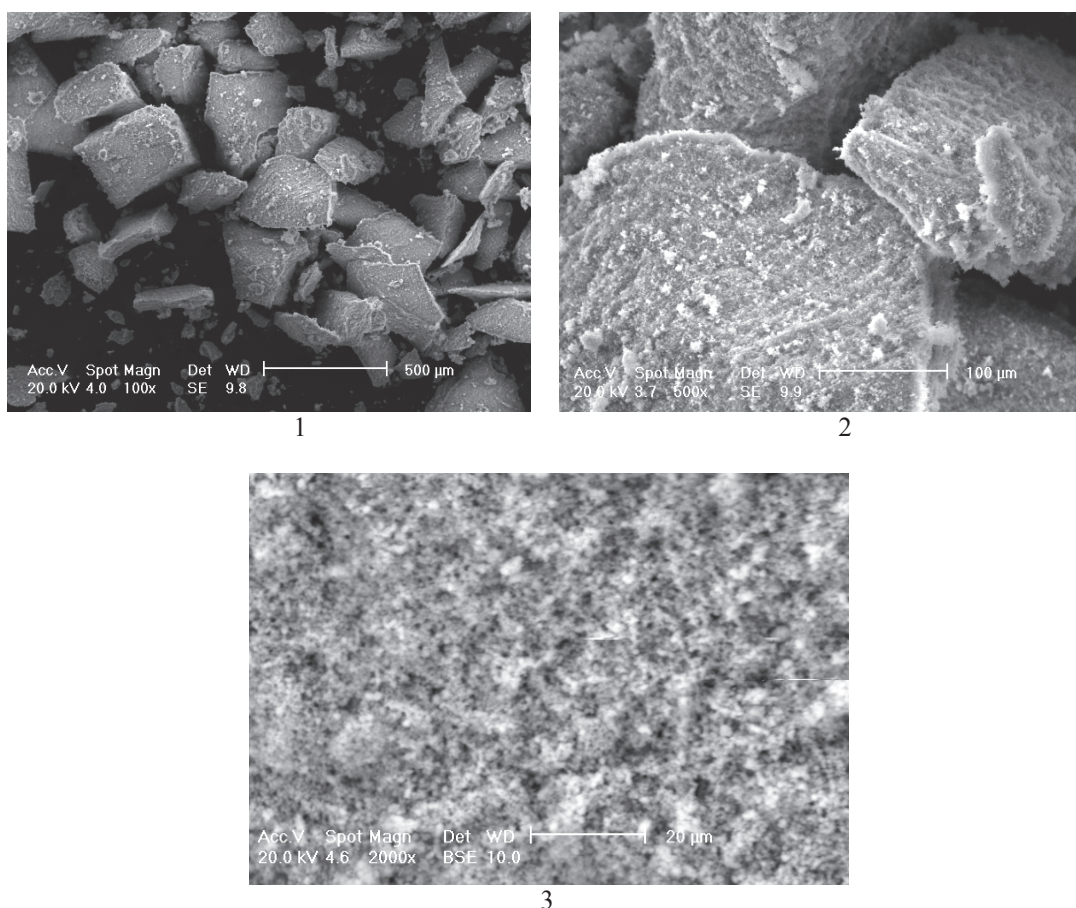


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки 5% Pt-ZSM-5 катализатора:

1 – до 500 микрон, 2 – до 100 микрон, 3 – до 20 микрон.

Сканирующий микроскоп EDS oxford INCA 250

На поверхности катализатора (ПЭМ снимки) наблюдается образование плотных крупных агрегатов рефлексов Pt (ASTM, 4-802) (рисунок 1), а также присутствуют 200 Å агрегаты из частиц размером 30-50 Å. Микродифракционная картина представлена рядами рефлексов и соответствует PtO₂ PtO (ASTM, 27-1331). На ПЭМ снимках при малых увеличениях ($\times 24000$) видны скопления кристаллов платины размером 30-50 Å и 500 Å с различной формой огранки.

При большем увеличении на снимках кристаллы более четкие – гексагональные, тетраэдрические, кубические кристаллы – это срос-

шиеся тетраэдры. СЭМ снимок HZSM-5, модифицированного платиной, четко показывает скопление частиц платины в кристаллических каналах цеолита. На рисунке 1 представлены снимки на растровом микроскопе разного увеличения, на которых видна равномерность распределения, особенно на снимке 3. Методом рентгенофазового анализа исследовались образцы катализатора на основе синтетического цеолита HZSM-5, модифицированного Pt. Известно, что РФА характеризуется относительно невысокой чувствительностью и фазы, присутствующие в малых количествах, не могут быть обнаружены.

В связи с этим содержание активного модификатора в рассматриваемых образцах увеличили до 10%.

Анализ дифрактограмм образцов катализаторов показал, что все рефлексы исходного цеолита HZSM-5 соответствуют описаниям указанным в эталонной картотеке. На катализаторе Pt/ZSM-5 проявляется пик, относящийся к Pt. Рентгеновским методом было установлено, что образцы катализаторов в качественном соотношении идентичны – в обоих случаях отмечена хорошая кристалличность образцов. Структурных элементов относящихся к соединениям с металлами не наблюдается.

Широкое применение инфракрасной спектроскопии основано на том, что некоторые химические связи и группы атомов дают в инфракрасном спектре полосы поглощения при приблизительно одной и той же частоте независимо от молекулы, в которой имеется данная связь или данная группа. Основное достоинство этого метода заключается в возможности непосредственно на поверхности катализатора детально исследовать структуру хемосорбированных соединений. Если на поверхности одновременно

образуется несколько различных форм соединений, ИК-спектроскопия позволяет оценивать количество и изучать поведение отдельно каждой из форм [1].

В процессе хемосорбции происходит ослабление или разрыв определенных связей в молекулах реагирующих веществ и образование связей с атомами или ионами на поверхности катализатора. Это приводит к изменению частот и относительных интенсивностей полос спектра [2]. Поверхностные хемосорбированные образования не могут быть выделены в виде индивидуальных химических соединений. Поэтому интерпретация их спектров целиком основана на сопоставлении со спектрами соединений, структура которых хорошо известна.

ИК-спектроскопические исследования поверхности изучаемых цеолитных композиции показали (HZSM-5, Pt/HZSM-5+Шанканай), что образцы характеризуются присутствием ряда полос пропускания в области $500-1400\text{ см}^{-1}$, характерных для цеолитов и полосы поглощения в области $3500-3800$, свидетельствующие о наличии активных кислотных центров цеолитных катализаторов (Рисунок 2).

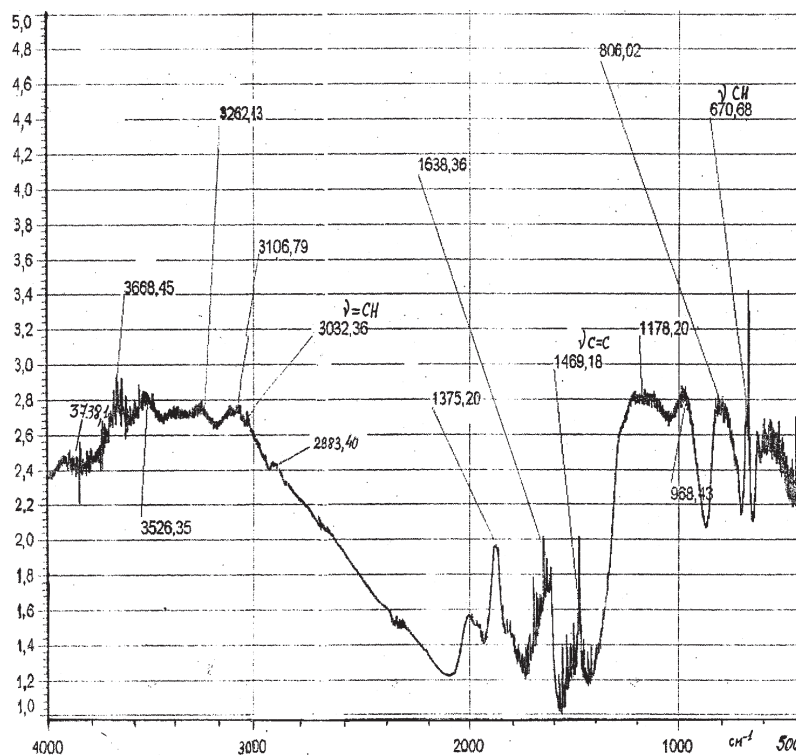


Рисунок 2 – Диаграмма ИКС адсорбированный бензолом Pt/HZSM-5+Шанканай катализатора

О том, что данные образцы являются типичными цеолитами высокого силикатного модуля, свидетельствуют полосы в областях ИК-спектров при 968 и 806 см^{-1} . Поглощение в области 714-540 см^{-1} связано с колебаниями Al-O-связей в алюмоокислородных соединениях, точнее октаэдрах AlO_6 ($\nu = 672 \text{ см}^{-1}$), тетраэдрах AlO_4 ($\nu = 550 \text{ см}^{-1}$).

Полосы 3610-3668 см^{-1} свидетельствуют о присутствии мостиковых гидроксильных групп, которые являются бренстедовскими кислотными центрами (В-центрами) в цеолитах. Слабая полоса поглощения около 3737 см^{-1} относится к Si-OH-группам, а сильная полоса поглощения около 3698 см^{-1} обусловлена колебаниями группировки Al-OH-O, где [-O] кислород из соседнего или внутреннего слоя тетраэдра

$[\text{SiO}_4]^{4-}$, а OH-группы – бренстедовские кислотные центры.

Заключение

Таким образом, разработан катализатор для алкилирования бензола пропаном, для чего HZSM-5 модифицировали платиной, ответственной за активацию алкана. При проведении процесса алкилирования, конверсия бензола достигает 20%, выход пропилбензола 10-15%. Результаты физико-химических методов исследования (ЭМ, ТПД NH_3 , РФА, ИК-спектроскопия, хроматографический анализ) позволили установить кристаллические, поверхностные и кислотные характеристики разработанных катализаторов, которые являются оптимальными для алкилирования бензола пропаном.

Литература

- 1 Armbuster T. A. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite // Am. Mineral. – 1993. – Vol. 78, №7. – P. 260.
- 2 Smyth J.R., Spaid A. T., and David L. B. Crystal structures of a natural and a Cs exchanged clinoptilolite // Am. Mineral. – 1990. – Vol. 75, №5. – P. 137.