

РОЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ БЕНЗОЛ-ПРОПАНОВЫХ СМЕСЕЙ

С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Изучено влияние бензола на низкотемпературные превращения пропана на механической смеси контактов Pt,Re/Al₂O₃-H-цеолит (где цеолит- Y,M,ZSM-5). Найдено, что в интервале 180-250°C наблюдается селективное дегидроалкилирование бензола в кумол, а повышение температуры до 350° приводит к образованию пропилена. Обсуждены особенности каталитической активации пропана в присутствии бензола

Вовлечение алканов C₁-C₃ в процессы получения ценных продуктов имеет важное теоретическое и практическое значение. Одним из путей решения этой проблемы является возможность каталитического вовлечения этих алканов в реакцию алкилирования ароматических соединений [1-4].

Целью настоящей работы является выяснение влияния условий опытов и природы цеолитного компонента каталитической системы Pt,Re/Al₂O₃-H-цеолит (где цеолит - Y, M, ZSM-5) на превращение смесей C₆H₆:C₃H₈.

Исследования проводили на механической смеси алюмоплатинорениевого катализатора (АПРК), приготовленного по известной методике [3] и H-формы цеолитов (Y, M, ZSM-5). Конверсию пропан-бензолных смесей изучали в проточном реакторе при 180-450°, атмосферном давлении и объемной скорости подачи реакционной смеси (ОС) 125-1000 ч⁻¹. Перед опытами катализатор обрабатывали воздухом при 400°C.

Результаты изучения конверсии C₆H₆:C₃H₈ смесей на механической смеси катализаторов (СК) показали, что только в присутствии бензола СК обладает активностью в превращении пропана. Углеводородными продуктами превращения смесей C₆H₆:C₃H₈ являются пропилен, изопропилбензол (ИПБ) и другие ароматические углеводороды (АрУ). Введение в пропан даже небольших количеств бензола (напр., 10 мол.%) приводит к дегидрированию и образованию водорода, мольное значение которого соответствует суммарному мольному превращению пропана. Образование ИПБ и пропилена при превращении смеси C₆H₆:C₃H₈=1:9 на СК указывает на низкотемпературное дегидроалкилирование бензола пропаном и его дегидрирование. Выделение водорода при превращении смесей C₆H₆:C₃H₈ является суммарным отражением отмеченных реакций.

Превращение смесей C₆H₆:C₃H₈ зависит от предварительной обработки катализаторов. Для выделения водорода на обработанном воздухом СК характерно наличие периода активации. Этот период активации СК не зависит от цеолитного компонента, а связан, исключительно, с взаимодействием пропана с АПРК и является следствием частичного восстановления металлического компонента СК.

Выход продуктов превращения смесей C₆H₆:C₃H₈ зависит от их соотношения. Изменение мольного соотношения C₆H₆:C₃H₈ от 1:9 до 1:1 приводит к увеличению конверсии бензола и росту АрУ состава C₉. Варьирование же ОС от 125 до 1000 ч⁻¹ изменяет как превращение компонентов смеси C₆H₆:C₃H₈, так и распределение продуктов реакции (табл.1), с ОС ниже 500 ч⁻¹ происходит рост образования ИПБ при практически полном отсутствии пропилена. Увеличение объемной скорости приводит к монотонному снижению конверсии бензола, в то время как превращение пропана в интервале ОС 125 – 500 ч⁻¹ снижается, а затем вновь возрастает с ростом ОС от 500 до 1000ч⁻¹.

Таблица 1. Влияние объемной скорости подачи реактантов на превращение бензол-пропановой смеси. Катализатор-АПРК+НМ; T=250°C.

ОС, ч ⁻¹	Конверсия, %			Выход продуктов, %		
	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆	ИПБ	C ₃ H ₆	НПБ	АрУ
125	18.2	2.7	4.3	0.1	0.3	0.4
250	15.8	2.2	4.0	0.4	0.2	0.1
500	11.4	2.0	3.1	0.6	следы	0
750	10.2	2.9	2.8	1.4	0	0
1000	8.5	5.7	2.3	3.9	0	0

Превращение смесей C₆H₆ : C₃H₈ на СК также существенно зависит от температуры (табл.2). Например, образование ИПБ происходит даже при 180°. С повышением температуры в продуктах реакции последовательно фиксируются пропилен (250°), а при 300° и выше – н-пропилбензол (НПБ) и АрУ, соответственно. Повышение температуры от 180 до 320° способствует росту превращения бензола в ИПБ и АрУ. В интервале 320 – 375° превращение бензола снижается, а конверсия пропана продолжает повышаться. При 400-450° образование ИПБ и пропилен практически прекращаются, а образование АрУ, как и конверсия бензола, пройдя через минимальные значения, вновь возрастают в виде C₇-C₈ алкилароматических углеводородов. Эти изменения сопровождаются образованием низкомолекулярных алканов.

Таблица 2. Влияние температуры на превращение смеси C₆H₆ :C₃H₈ =14:9. Катализатор- АПРК+НМ; ОС =500ч⁻¹

T, °C	Конверсия, %		Выход продуктов, %				
	C ₆ H ₆	C ₃ H ₈	ИПБ	C ₃ H ₈	НПБ	АрУ	C ₁ -C ₂
200	4.8	0.6	1.4	0	0	0	0
250	11.4	2.0	3.1	0.6	следы	0	0
300	31.7	7.6	8.7	2.9	0.8	0	0
320	59.6	4.8	13.9	7.1	3.2	0.8	0
350	37.0	22.8	6.5	15.3	3.4	1.2	0
375	18.7	23.8	1.7	21.4	1.7	2.2	0
400	8.1	5.4	следы	3.5	0.4	1.5	следы
450	11.3	3.3	0	1.5	следы	1.5	2.2

Полученные данные показывают, что тип цеолита влияет на конверсию отдельных компонентов реакционной смеси и выход (селективность) продуктов реакции. Так, при температуре 320°, соответствующей максимальному выходу ИПБ, превращение бензола снижается в зависимости от природы цеолитного компонента СК в последовательности Y>M>ZSM-5, а при 375°, соответствующей максимальному выходу пропилен, этот ряд преобразуется в ZSM-5>M>Y.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исаев С.А., Васина Т.В., Брагин О.В. /Изв.АН СССР. сер.хим. 1991. № 10. С.2228.
- Smirnov A.V, Mazin E.V, Yuschenko V.V. et al. /J.Catal.2000.V194. P.266.
- Abasov S.I., Babayeva F.A. /Appl. Catal.A:General. 2003. V.251 P.267.
- Abasov S.I., Babayeva, Rustamov M.I. et al /Proceedings of the 14th International Zeolite.Conference, Cape Town,South Africa, 25-30th April 2004. P.2339.
- Абасов С.И., Бабаева Ф.А., Дадашев Б.А. /Кинетика и катализ. 1995. Т.36. №3. С.428.