

## ВКЛАД АКАДЕМИКА В.С.АЛИЕВА В РАЗРАБОТКУ И ВНЕДРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Д.Б. Тагиев

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

Академик В.С.Алиев был одним из тех крупных и блестящих ученых, которые направляли свой талант, энергию и организационную способность на тесное взаимодействие науки и промышленности. Больше четверти века, находясь на посту директора Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, он способствовал, с одной стороны, созданию и развитию новых научных направлений, привлекая с этой целью талантливых молодых ученых в институт, и, с другой стороны, внедрению научных разработок в промышленность. Благодаря его научной прозорливости, неиссякаемой энергии и большому таланту организатора, возглавляемый им Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева стал одним из крупнейших научно-исследовательских центров в бывшем СССР, и поныне сохранившим своё значение.

Академик В.С.Алиев был блестящим ученым-технологом, что позволяло ему не только оценить перспективность научных разработок, но и применив прогрессивные технологические подходы, усовершенствовать их и довести до логического завершения.

Научная деятельность академика В.С.Алиева была многогранной и охватывала различные области нефтехимии и нефтепереработки. Эти работы были неоднократно отмечены на достаточно высоких уровнях. Следует однако отметить, что яркий талант академика В.С.Алиева особенно отчетливо проявлялся в разработке, технологическом оформлении и внедрении гетерогенно-каталитических процессов. Еще в 50-е годы прошлого века для обеспечения установок каталитического крекинга мелкодисперсным катализатором, под руководством В.С.Алиева, В.С.Гутыри и др., впервые в бывшем СССР была разработана технология приготовления микросферического алюмосиликатного катализатора, которая была реализована на Омском НПЗ.

Разработанная для каталитического крекинга нефтяного сырья в “кипящем” слое технология была успешно развита для целого ряда различных химических реакций. Так, под руководством академика В.С.Алиева был разработан процесс дегидрирования н-бутана в бутилены, который был осуществлен на Сумгайтском заводе СК, а потом аналогичные производства были созданы в Куйбышеве и Румынии. Подробные исследования, в которых освещены все этапы развития процесса дегидрирования  $C_4$ - $C_5$  парафинов и олефинов, а также ароматических углеводородов составляли его докторскую диссертацию (1961 г., без защиты).

Особенно следует отметить проводимые под руководством академика В.С.Алиева, теоретические и экспериментальные исследования, направленные на улучшение показателей гетерогенно-каталитических процессов. Благодаря его усилиям, были разработаны и рекомендованы для внедрения прогрессивные технологические системы и конструкции реакторов с восходящим сквозным и полусквозным потоком катализаторов. Они позволили почти на порядок увеличить удельную производительность реакторов по сравнению с процессами в “кипящем” слое, создать агрегаты большой единичной мощности и поднять их селективность.

Под руководством академика В.С.Алиева и академика М.И.Рустамова была осуществлена реконструкция промышленных установок каталитического крекинга с мелкодисперсным катализатором на ряде НПЗ бывшего СССР с применением реакторов с восходящим и полусквозным потоком, позволившим значительно увеличить выработку высококачественного автобензина.

Под руководством академика В.С.Алиева специальные конструкции реакторов и новые эффективные катализаторы были разработаны для окислительного дегидрирования бутенов в дивинил, изоамиленов в изопрен, этилбензола в стирол и изопропилбензола в  $\alpha$ -метилстирол. Особенностью разработанной технологии явилось использование метода секционированной подачи окислительного агента – воздуха. Эффективная конструкция реакторов способствовала равномерному распределению компонентов реакции, что обеспечивало выход целевого продукта реакции.

Под руководством академика В.С.Алиева был разработан также процесс дегидрирования высокомолекулярных парафинов в соответствующие  $\alpha$ -олефины линейного строения, широко использующиеся в производстве моющих средств. Этот процесс прошел опытно-промышленное испытание и был рекомендован к промышленному внедрению.

Вышесказанное представляет собой только короткий перечень научных разработок, выполненных под руководством академика В.С.Алиева, которые дошли до внедрения в промышленность или положительно прошли опытно-промышленные испытания. Кроме этих работ, под руководством академика В.С.Алиева проводился большой объем фундаментальных исследований в области гетерогенного катализа, который по сей день является одним из научных направлений, развиваемых в Институте нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева. Не перечисляя все эти результаты, которые нашли отражение в многочисленных публикациях, хотелось бы остановиться на некоторых результатах, полученных в лаборатории “Гетерогенного катализа” за последние 8-10 лет.

Прежде всего, следует отметить, что поиск, создание и применение новых и эффективных катализаторов требует подробное и всестороннее исследование их физико-химических и каталитических свойств, разработку приемлемой технологии приготовления катализатора с учетом экологических проблем, оптимизацию и моделирование процесса, выбор реактора, испытания на укрупненной и опытно-промышленной установках. Это довольно трудоемкий и длительный по времени процесс по сравнению с усовершенствованием уже известного промышленного катализатора или же с некоторым усовершенствованием технологической схемы процесса. Тем не менее, во всех научно-исследовательских центрах и фирмах широким фронтом проводятся фундаментальные исследования с целью поиска и создания новых материалов, и в том числе, катализаторов. Как показывает история химии, именно создание принципиально новых катализаторов сопровождалось ускоренным развитием каталитической химии в целом и дало ощутимый экономический эффект. Поэтому, несмотря на то, что из многочисленных попыток создания новых катализаторов лишь немногие доходят до внедрения, интенсивность таких исследований с каждым годом только растет.

В качестве примера можно привести разработку алюмохромового катализатора 6А-24 для дегидрирования парафинов, выполненную под руководством член-корреспондента Б.А.Дадашева в лаборатории “Гетерогенного катализа” в 1965-1985г.г. Только после длительного и всестороннего изучения каталитических и физико-химических свойств этих катализаторов, а также детального исследования кинетики и механизма процесса, катализатор 6А-24, приготовленный с использованием отработанного оксида алюминия, был испы-

тан на опытно-промышленной установке в г. Стерлитамаке (завод СК) и Сумгайыте (завод СК).

В последние 8-10 лет в лаборатории "Гетерогенного катализа" научно-исследовательские работы в области разработки новых катализаторов на основе цеолитов и оксидов различных металлов проводились в следующих направлениях:

- разработка общих принципов разработки пара-селективных цеолитных катализаторов для диспропорционирования толуола;
- разработка катализаторов для ароматизации низших парафинов;
- разработка бифункциональных катализаторов с пространственно разделенными активными центрами для алкилирования бензола пропаном;
- разработка новых низкотемпературных морденит-циркониевых катализаторов для изомеризации н-бутана;
- разработка оксидных катализаторов, не содержащих переходных элементов, для окислительного дегидрирования этилбензола.

Диспропорционирование толуола в бензол и ксилолы является известным процессом, эффективно протекающим на цеолитных катализаторах [1-5]. Основными показателями этого процесса являются конверсия толуола и селективность по ксилолам. При этом различают первичную селективность в виде отношения ксилолов к бензолу ( $K_c/B$ ) и вторичную селективность по пара-ксилолу в виде отношения п-ксилола к сумме всех ксилолов ( $p-K_c/\sum K_c$ ).

Выход п-ксилола на наиболее селективном среди H-форм цеолитов HZSM-5 практически соответствует термодинамическому равновесию. Повышение п-селективности достигается за счет снижения их активности [1]. H-формы цеолита типа фожазита, несмотря на высокую активность и первичную селективность по ксилолам, не обладают достаточной п-селективностью [2,3].

Исследование H-форм цеолитов различных типов и их модифицированных форм показало, что разработанные в лаборатории "Гетерогенного катализа" Co,PЗЭ/H-морденитные катализаторы позволяют сочетать в одном образце положительные особенности фожазитов и ZSM-5, т.е. сочетать высокую конверсию толуола, первичную селективность по бензолу и ксилолам и вторичную селективность по п-ксилолу [4,5]. Не останавливаясь на отдельных результатах проведенного большого объема исследований в этом направлении, следует отметить наиболее существенные результаты, которые имеют важное и общее значение для процесса диспропорционирования толуола на цеолитных катализаторах:

1. общая активность катализатора диспропорционирования толуола зависит от типа цеолита, на основе которого он синтезирован; активация исходного углеводорода происходит на кислотных центрах, однако выходы продуктов реакции не лимитируются распределением кислотных центров, а определяются скорее всего, структурными особенностями цеолитов;

2. в отличие от цеолита типа фожазита на цеолитах типа ZSM-5 и морденита образование новых C-C связей и их перераспределение при диспропорционировании толуола, вследствие изомеризации и других побочных реакций, активируются кислотными центрами, расположенными в приповерхностном слое цеолитов, и не зависит от распределения этих центров по их кислотности;

3. в результате подробного анализа адсорбционных и каталитических свойств показано, что в первом приближении общая активность катализаторов симбатно изменяется с изменением параметра  $W_0$  в уравнении Дубинина-Радускевича  $\ln\alpha = \ln W_0 \rho - V[RT \ln p_0/p]^2$ , имеющего значения объема адсорбционного пространства, и практически не зависит от ти-

па и модифицирования цеолита. Изменение же селективности связано с параметром В, связанного с диаметром входных окон цеолита и изменяющего при модифицировании цеолита. Показано, что существует оптимальный размер входных окон, позволяющий реализовать максимальную пара-селективность цеолитного катализатора.

4. показано, что в отличие от отдельно взятого кобальта или PЗЭ, совместное модифицирование H-морденита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ ) кобальтом и PЗЭ приводит к заметному возрастанию пара-селективности. Некоторые каталитические и адсорбционные свойства Co-содержащих цеолитов представлены в табл.1.

Таблица 1. Диспропорционирование толуола на некоторых Co-содержащих цеолитных катализаторах

Катализатор	CoHM <sub>25</sub>	PЗЭ HM <sub>25</sub>	Co,PЗЭ HM <sub>25</sub>	HY	HZSM-5
Температура, °C	450	450	450	400	475
Конверсия толуола, %	47.8	47.2	46.0	50.7	35.0
Селективность по суммарному выходу Б+Кс	92	92	92	86	91
Вторичная селективность, п-Кс/ΣКс	30	24	54	25	49
Адсорбционные параметры уравнения Дубинина-Радужкевича					
W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	0.0903	0.0995	0.1005	0.1650	0.0786
В	0.0295	0.0250	0.0270	0.0310	0.0260

Ароматизация низших парафинов представляет собой актуальную задачу в связи с проблемой глобального потепления климата, связанной с выбросом в атмосферу парниковых газов, к которым, помимо диоксида углерода, относятся углеводороды, входящие в состав нефтяных газов, сопутствующих нефтедобыче и нефтепереработке. Одним из решений этой проблемы является переработка нефтяных газов, которая, в отличие от сжигания его на факеле, не приводит к образованию диоксида углерода и потреблению атмосферного кислорода. Перспективностью такого решения было обусловлено проведение большого числа научных исследований, проводимых в различных странах [6,7]. Было показано, что наилучшими катализаторами для этого процесса являются высококремнеземные цеолитные катализаторы, дальнейшее усовершенствование которых связано с их эффективным модифицированием [7-9]. Катализаторы на основе цеолитов типа фожазита и морденита мало активны в ароматизации низших парафинов.

В лаборатории "Гетерогенного катализа" также занимались улучшением каталитических свойств цеолитных катализаторов в ароматизации низших парафинов путем поиска эффективных модификаторов, и в этом направлении были получены хорошие результаты [10-12]. Однако, учитывая, что в процессе ароматизации образуется широкий спектр угле-

водородных продуктов, возникает необходимость решения вопроса о направлении реакции в сторону образования ценных индивидуальных целевых продуктов, т.е. выявление общих принципов регулирования селективности по этим углеводородам. Этому вопросу в литературе практически не было уделено внимания.

В результате проведенных в нашей лаборатории исследований по ароматизации пропана и бутана на HZSM-5, модифицированном цинком и PЗЭ, было показано, что модифицирование цеолита оказывает существенное влияние не только на активность и селективность катализатора по отношению к ароматическим углеводородам, но и на распределение ксилолов. Так, введение PЗЭ способствует возрастанию выхода п-ксилола. Следует отметить, что изменение распределения продуктов реакции в результате модифицирования PЗЭ не является следствием роста дегидрирующей активности катализатора, поскольку при превращении пропана, обогащенного пропиленом (20%) на Zn/HZSM-5 особых изменений по сравнению с чистым пропаном не наблюдается.

Подробный анализ результатов каталитических и адсорбционных исследований показывает, что активация исходных углеводородов происходит на кислотных центрах, а дальнейшие превращения образовавшихся интермедиатов мало зависят от кислотности образцов и лимитируются микропористыми свойствами цеолитами, которые изменяются в результате модифицирования. По-видимому, небольшое снижение размеров входных окон при введении PЗЭ, способствует уменьшению вероятности последующего взаимодействия менее разветвленных углеводородов с кислотными центрами, расположенными в микропорах. Поэтому, следствием модифицирования PЗЭ является как повышение выхода алкилированных бензолов из пропана (что приближает пропан по распределению продуктов к н-бутану, который и на немодифицированном образце дает более разветвленные интермедиаты), так и понижение выходов метана и этана. Учитывая, что пропан в отличие от н-бутана, в основном, превращается в бензол, то целенаправленное модифицирование высококремнеземного цеолита PЗЭ вследствие изменения микропористой структуры, позволяет направить реакцию в сторону образования п-ксилов и других алкилированных бензолов.

Анализ результатов влияния модифицирования цеолитов PЗЭ на образование и распределение С-С связей в реакциях диспропорционирования толуола, ароматизации низших парафинов и изомеризации н-пентана показывает, что модифицирование цеолитов изменяет эффективный размер и входных окон, что делает возможным оптимизировать этот параметр микропористой структуры цеолита для достижения максимальной селективности реакции по целевому продукту.

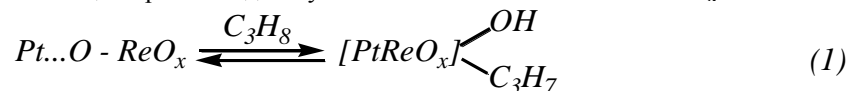
Алкилирование бензола пропаном является довольно интересной и перспективной реакцией с точки зрения вовлечения низших парафинов в реакцию алкилирования ароматических соединений. В отличие от известных в литературе работ [13-15], в которых показано, что бензол на Pt, Zn и Ga-содержащих цеолитах типа ZSM-5 при 450-600<sup>0</sup>C алкилируется фрагментами парафинов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> с образованием АрУ C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> [13,14] или на Pt и Ce-содержащем HZSM-5 при 400<sup>0</sup>C алкилируется пропаном с образованием АрУ C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> [15], в наших работах [16-18] были разработаны катализаторы, представляющие собой механическую смесь Pt,Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H-формы цеолитов (Y, M и ZSM-5), которые проявляют активность в алкилировании бензола пропаном при относительно низких температурах (200-250<sup>0</sup>C). При этом получен ряд интересных результатов, среди которых можно отметить следующие:

1. Pt, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вплоть до 400<sup>0</sup>C не активен в превращении пропана. Дегидрирование пропана наблюдается при 600<sup>0</sup>C, а при более высоких температурах идет ароматизация и другие превращения пропана. При механическом смешивании Pt,Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и цеолита HY (1:1) при 300-400<sup>0</sup>C в контактных газах обнаруживаются этилен и бутилены, а также водо-

род. Но самое интересное заключается в том, что при использовании бензол-пропановой смеси (бензол : пропан = 1 : 9) уже при 250<sup>0</sup>С наблюдается образование пропилена. При соотношении бензол : пропан = 1 : 3 выход изопропилбензола при 250<sup>0</sup>С составляет 6.2 %, пропилена 0.7 % и других АpУ 2.2 %. Таким образом, на данных каталитических системах протекают реакции низкотемпературного дегидрирования пропана и дегидроалкилирования бензола пропаном.

2. Температура оказывает существенное влияние на превращение бензол-пропановых смесей. При 250<sup>0</sup>С фиксируется образование пропилена, а при 300<sup>0</sup>С и выше – изопропилбензол и АpУ. Независимо от типа цеолита (Y, M, ZSM-5) в смешанных катализаторах в интервале температур 320-375<sup>0</sup>С происходит резкое повышение конверсии пропана, сопровождаемое соответствующим повышением выхода пропилена. Вместе с тем, тип цеолита влияет на конверсию и выходы отдельных продуктов реакции. Конверсия бензола зависит от кислотности цеолитного компонента, а выходы продуктов реакции зависят от распределения кислотных центров по силе.

3. В результате подробного исследования влияния предварительной обработки катализаторов водородом, пропаном, азотом и аммиаком на их активность и других исследований с использованием ИК-спектроскопии показано, что активирование катализатора связано с частичным восстановлением Pt, ReO<sub>x</sub> компонентов смешанного катализатора пропаном. Предложен вероятный механизм низкотемпературной активации пропана в присутствии бензола на исследованных каталитических системах, согласно которому ароматические карбокатионы (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) образуются на Бренстедовских кислотных центрах H-цеолита, а активация пропана идет с участием мостиковых Pt---O---ReO<sub>x</sub> металлических центров.



Взаимодействие этих интермедиатов между собой, активными центрами катализатора и компонентами реакции приводит к дегидроалкилированию бензола пропаном.

Изомеризация н-бутана является одним из важнейших нефтехимических процессов, лежащих в основе производства высокооктановых алкилатов и оксигенатов. В промышленности изомеризацию н-бутана, в основном, осуществляют в присутствии хлорированного алюмоплатинового катализатора, которому свойственны такие недостатки, как высокая требовательность к чистоте исходного сырья и экологическая неблагоприятность, связанная с использованием хлорсодержащих соединений. Металлцеолитные катализаторы, хотя и лишены этих недостатков, но проявляют изомеризующую активность при более высоких температурах и поэтому являются предпочтительными для изомеризации C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-парафинов. Одним из необходимых условий для применения цеолитов в изомеризации н-бутана является увеличение их активности путем подбора эффективных модификаторов и осуществление реакции при более низких температурах.

В результате исследований, проводимых в нашей лаборатории в последние годы, было впервые установлено, что модифицированный диоксидом циркония деалюминированный морденит проявляет высокую активность в конверсии н-бутана в изопарафины [19-22]. Обнаружен синергизм в каталитическом действии морденит – циркониевых катализаторов в данной реакции. Показано, что сульфатированные морденит-циркониевые катализаторы проявляют высокую изомеризующую активность при атмосферном давлении и относительно низких температурах. Подробно исследовано влияние различных параметров (степени деалюминирования морденита, природы источника и количества диоксида цирко-

ния, способа приготовления катализаторов, условий реакции, природы и количества различных промоторов и т.д.) на протекание реакции. Предложен простой и удобный способ приготовления катализатора, который не содержит в составе благородных металлов, и тем не менее, при температурах 175-190<sup>0</sup>С и атмосферном давлении 0.1 МПа позволяет получить изопарафины с выходом 39% при селективности 82%. Исследованы кинетические закономерности реакции на разработанном катализаторе и предложен вероятный механизм превращения н-бутана на поверхности катализатора.

Окислительное дегидрирование этилбензола является более перспективным способом получения стирола, так как позволяет преодолеть термодинамические ограничения, возникающие при обычном дегидрировании этилбензола. Основными задачами в решении этой проблемы является разработка катализатора, позволяющего значительно снизить температуру процесса, повысить конверсию этилбензола и уменьшить энергетические затраты процесса.

Недавно начатые в этом направлении исследования позволили выявить ряд интересных закономерностей реакции окислительного дегидрирования этилбензола в присутствии катализаторов, не содержащих в своем составе переходных элементов, т.е. отличающихся по механизму действия от известных катализаторов окислительно-восстановительного типа. Это позволило наметить пути подбора катализаторов для реакции окислительного дегидрирования этилбензола, работающих при температурах ниже 500<sup>0</sup>С. Предварительные исследования показали, что алюмо-магний-циркониевые катализаторы с этой точки зрения представляют большой интерес, так как при температурах 450-490<sup>0</sup>С они проявляют высокую активность и селективность в образовании стирола. Работы по выявлению основных факторов, определяющих активность и селективность катализаторов и по улучшению их каталитических свойств продолжаются.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong Hong-guanf, Zhang Shubin, Yu Shi-jun. /J. Petrochem. Univ. 2002. V.15. № 4. P.11
2. Якобс П. Карбоний-ионная активность цеолитов. М: Химия. 1983. С. 144
3. Исаков Я.И. /Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С.404
4. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б. и др. /Нефтехимия. 2004. Т.44. № 1. С.42
5. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б. и др. /Ж. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 11. С. 1886.
6. Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов. М: Химия. 1988. 302 с.
7. Миначев Х.М., Дергачев А.А./Изв. АН СССР.Сер.хим. 1993. № 6 С. 1018
8. Ахметов А.Ф. /Химия и технология топлив и масел. 2002. № 2. С.32
9. Лapidус А.А., Дергачев А.А., Крылов М.Ф. и др. /Химия и технология топлив и масел. 2004. № 3. С.37
10. Abasov S.I., Agayeva S.B., Tagiyev D.B. /Catalysis in Application, Cambridge, UK. 2003. P. 32
11. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б. и др. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2003. № 4. С. 46
12. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б. и др. /Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 181
13. Брагин О.В., Васина Т.В. и др. /Изв. АН СССР.Сер.хим.1987.№ 7.С. 1682
14. Исаев. С.А., Васина Т.В., Брагин О.В. /Изв. АН СССР. Сер.хим. 1991. № 10. С. 2228

15. Smirnov A.V., Mazin E.V., Yushenko V.V. et al. /J. Catal. 2000. V. 194. P. 266
16. Abasov S.I., Babayeva F.A. Abbasova G.G. et al. /Proc. 13<sup>th</sup> Intern. Zeolite conf.. Montplellier. France. 2001. P.25
17. Abasov S.I., Babayeva F.A. Abbasova G.G. et al. /Appl. Catal. A. General. 2003. V. 251. P. 267
18. Абасов С.И., Бабаева Ф.А., Тагиев Д.Б. и др./Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2004. №3. С. 87
19. Tagiyev D.B., Starikov R.V., Imanova A.A. /Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. V. 158 B. P. 1685
20. Тагиев Д.Б., Стариков Р.В., Иманова А.А. /Ж. прикл. химии. 2007. Т.80. С. 269
21. Тагиев Д.Б., Иманова А.А., Стариков Р.В. и др. /Нефтехимия. 2008. Т. 48. С. 28
22. Tagiyev D.B., Starikov R.V., Rustamov M.I. /Stud. Surf. Sci. Catal. 2008. V. 174. P.1223