

Л. С. ЕЩЕНКО, И. П. КОЛЕНКО, В. И. КОРЕНСКИЙ, Н. В. ГРЕБЕНЬКО,
В. Д. СКОБЕЛЕВА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЛЮМОФOSФАТОВ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПСЕВДОКУМОЛА МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Ортофосфаты алюминия в зависимости от способа и условий их получения отличаются химическим составом, удельной поверхностью, а также силой и концентрацией кислотных центров на поверхности. Установлено, что гелеобразный алюмофосфат каталитически активен в реакции алкилирования псевдокумола метиловым спиртом; каталитическая активность алюмофосфатов зависит от удельной поверхности, кислотности и мольного отношения Р:Аl. Получен максимальный выход тетраметилбензолов за один проход на немодифицированных алюмофосфатах около 20 мас.%, а на модифицированных — 36—37 мас.%.

Полиметилбензолы состава C_{10} используются как промежуточные продукты в производстве термостойких пластмасс, пластификаторов и лаков. Одним из способов их получения является алкилирование триметилбензолов метиловым спиртом над алюмосиликатами и цеолитами при атмосферном давлении [1—4].

В настоящей работе изучена возможность использования в качестве катализаторов алюмофосфатов, которые являются доступными веществами и характеризуются высокой термической стабильностью и активностью.

Ранее фосфаты алюминия исследовали в качестве катализаторов реакции алкилирования бензола этиловым спиртом [5] и фенолов метиловым спиртом [6, 7].

Алкилирование псевдокумола метиловым спиртом проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении без использования какого-либо разбавителя с объемом катализатора 10 и 100 см³ и крупностью частиц катализатора соответственно 1—2 и 3—5 мм. Регенерацию катализатора и его прокалывание перед опытом осуществляли при 600°C в токе воздуха в течение 2 часов. Температура опытов варьировалась в пределах от 325 до 475°C, продолжительность опытов — от 4 до 24 часов. Смесь жидких реагентов подавали в реактор с помощью плунжерного насоса с объемной скоростью по жидкому псевдокумолу от 0,1 до 2,0 час⁻¹. Мольное соотношение псевдокумол:метанол = 1:1.

Пробы катализата отбирали через каждый час. После отделения водного слоя и сушки над безводным $MgSO_4$ углеводороды анализировали на хроматографе «Цвет-1» с пламенно-ионизационным детектором.

Катализаторами служили фосфаты алюминия, полученные нейтрализацией смеси фосфорной кислоты и соли алюминия основанием [8] или взаимодействием $Al(OH)_3$ с H_3PO_4 при 100°C [9]. В зависимости от способа и условий синтеза были получены кристаллические, аморфные и гелеобразные фосфаты алюминия. Химический состав и некоторые свойства полученных образцов приведены в табл. 1.

Удельную поверхность фосфатов алюминия определяли по тепловой десорбции аргона [10], кислотные свойства поверхности — методами аминного титрования [11, 12] и высокотемпературной адсорбции — десорбции аммиака [13]. При исследовании кислотных свойств использо-

Таблица 1

Характеристика фосфатов алюминия, используемых в качестве катализатора

Образец	Состав, структура исходного фосфата	Мольное отношение $P_2O_5 : Al_2O_3$	$S_{уд}$ при $450^\circ C$, m^2/g	Общая кислотность при $450^\circ C$, ммоль/г
I	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$, кристаллический	1,00	14	0,10
II	$AlPO_4 \cdot 3H_2O$, аморфный	1,00	105	0,95
III	Гелеобразный	0,70	273	1,70
IV	Гелеобразный	0,80	240	1,63
V	Гелеобразный	0,91	241	1,68
VI	Гелеобразный	0,90	253	1,60
VII	Модифицированный NH_4F	0,91	227	1,65
VIII	» H_3PO_4	0,98	231	1,48
IX	» H_3BO_3	0,85	263	1,51
X	» $NH_4F + H_3BO_3$	0,85	265	1,58

вали образцы фосфатов алюминия, предварительно прокаленные в интервале температур $450-1050^\circ C$.

Термообработанные кристаллические образцы фосфата алюминия практически не обладают поверхностной кислотностью (табл. 1).

Общая кислотность образцов аморфного фосфата алюминия, измеренная по десорбции аммиака, изменяется от 0,95 ммоль/г при $450^\circ C$ до 0,13 ммоль/г при $1050^\circ C$. Гелеобразный фосфат обладает более сильной кислотностью по сравнению с аморфными образцами (табл. 1). При этом резко возрастает число центров промежуточной силы (H_0 от +4,0 до +3,3), а также появляются новые центры ($H_0 = -5,6$). Кривые распределения кислотных центров по их силе для гелеобразного образца VI при различных температурах прокаливания приведены на рис. 1.

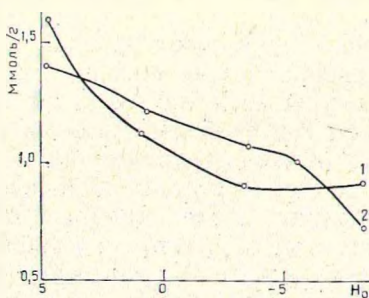


Рис. 1. Распределение кислотных центров по силе для гелеобразного фосфата алюминия, прокаленного при $450^\circ C$ (1) и $600^\circ C$ (2)

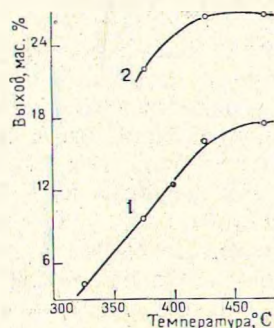


Рис. 2. Влияние температуры опыта на выход тетра-МБ ($0,4 \text{ час}^{-1}$, 1 час). 1 — образец V; 2 — образец V, модифицированный HCl

Для гелеобразных фосфатов алюминия удельная поверхность и кислотность зависят от соотношения исходных компонентов и, следовательно, от мольного отношения $P : Al$ в полученных образцах (табл. 1). Из сопоставления поверхностной кислотности образцов с их каталитической активностью видно, что наибольшей активностью обладают алюмофосфаты с максимальным числом сильных кислотных центров.

Известно [14, 15], что реакции алкилирования протекают по карбоний-ионному механизму, а ответственными за катализ являются

сильные протонные центры на поверхности катализатора. Полученные результаты подтверждают данную точку зрения, так как исследование с помощью ИК-спектров действительно показало наличие брэнстедовской кислотности на поверхности алюмофосфатов.

Определенный интерес представляет модифицирование алюмофосфатных катализаторов путем введения добавок и промоторов в реакционную систему. Хорошо известно промотирующее действие доноров протонов при катализе реакций карбоний-ионного типа [16]. В качестве промотирующих добавок могут быть использованы галогеноводороды и алкилгалогениды [17].

Нами было установлено, что каталитическая активность алюмофосфатов значительно возрастает под влиянием добавок фтористого аммония, взятого в количестве 5 и 10% от массы образца с последующим прокаливанием при 450°C (табл. 2 и 3).

Аналогичное увеличение каталитической активности наблюдается после обработки образца алюмофосфата V газообразным хлористым водородом (табл. 3). Промотирующее действие на образец V оказывает также добавка к нему тетрафторбората калия в количестве 5 мас. % (табл. 3).

Максимальное содержание тетраметилбензолов в алкилате на модифицированном алюмофосфате составляет 36—37%. При алкилировании псевдокумола метанолом в аналогичных условиях на цеолите CaY получены тетраметилбензолы с выходом 36,1 мас. % (табл. 3). Таким образом, модифицированные гелеобразные алюмофосфаты обладают каталитической активностью, близкой к цеолитным катализаторам. Изомерный состав получаемых тетраметилбензолов зависит от состава алюмофосфата и условий проведения процесса (табл. 2, 3).

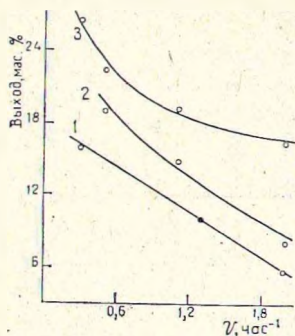


Рис. 3. Влияние скорости подачи (ν) жидкого псевдокумола в реактор на выход тетраметилбензолов. 1—образец V; 2—образец V, модифицированный HCl, 425°C; 3—образец V, модифицированный HCl, 475°C

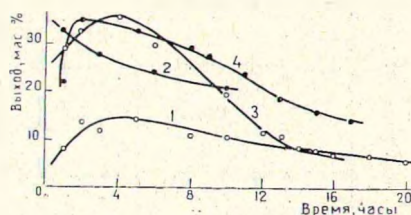


Рис. 4. Влияние продолжительности работы катализаторов на выход тетра-МБ (450°C, 0,2 час⁻¹). 1—образец IV; 2—образец V, модифицированный HCl; 3—образец VII; 4—образец XI

С целью изучения влияния условий проведения процесса на выход продуктов метилирования псевдокумол алкилировали метиловым спиртом при различной температуре, продолжительности и скорости подачи реагентов.

В присутствии алюмофосфатного образца V содержание тетраметилбензолов в алкилате с увеличением температуры от 325 до 475°C возрастает от 4,1 до 18,7 мас. % (0,4 час⁻¹; 1 час) (рис. 2). Уменьшение

Каталитическая активность алюмофосфатов в реакции метилирования псевдокумола
(мольное отношение псевдокумол : метанол = 1 : 1, 450°C, 0,2 час⁻¹, продолжительность опыта 3 часа)

Образец	Состав и структура фосфата	Состав катализата, мас. %							Состав тетра-МБ, %		
		толуол	ксилолы	три-МБ	тетра-МБ	пента-МБ	гекса-МБ	X	дурол	изодурол	прени-тол
I	AlPO ₄ ·2H ₂ O, кристаллический	—	—	100	следы	—	—	—	—	—	—
II	AlPO ₄ ·3H ₂ O, аморфный	0,1	0,2	92,0	4,5	—	—	3,2	38	31	31
III	Гелеобразный	0,1	0,4	83,8	10,8	2,9	1,2	0,8	48	33	19
IV	Гелеобразный	0,1	0,3	82,5	12,3	3,3	1,3	0,2	49	31	20
V	Гелеобразный	0,1	1,3	71,6	20,0	5,1	1,0	0,5	39	50	11
VI	Гелеобразный	0,2	1,9	68,9	20,4	7,2	1,2	0,2	38	47	15
VII	Гелеобразный модифицированный NH ₄ F	0,6	10,3	48,7	35,3	4,8	—	0,3	35	52	13
VIII	» H ₃ PO ₄	0,1	1,2	76,9	16,8	4,2	0,8	—	42	47	11
IX	» H ₃ BO ₃	0,1	1,7	70,6	18,6	7,2	1,5	0,3	40	46	14

Обозначения: МБ — метилбензолы; X — неидентифицированные продукты.

Сравнительная каталитическая активность модифицированных образцов
алюмофосфатного геля V (псевдокумол : метанол = 1 : 1)

Катализатор	t, °C	V*, час ⁻¹	Время, часы	Состав катализата, мас. %							Состав тетра-МБ, %		
				толуол	ксилолы	три-МБ	тетра-МБ	пента-МБ	гекса-МБ	X	дурол	изодурол	пренитол
Образец V+HCl	440	0,1	2	0,2	6,4	50,7	37,0	5,7	—	—	36	52	12
Образец V+5% NH ₄ F	440	0,2	3	0,4	10,9	47,5	36,4	3,8	—	—	34	54	12
Образец V+10% NH ₄ F	450	0,2	6	0,1	6,7	54,4	33,4	5,4	—	—	35	55	10
Образец V+5% KBF ₄	440	0,2	3	0,1	2,8	62,3	26,5	7,0	1,3	—	35	53	12
Цеолит CaY	300	0,2	2	0,1	0,9	90,4	7,8	0,8	—	—	35	36	29
Цеолит CaY	450	0,2	2	0,3	10,6	46,0	36,1	7,0	—	—	39	48	13

* V — скорость подачи жидкого псевдокумола в реактор.

скорости подачи реакционной смеси в реактор также приводит к увеличению выхода тетраметилбензолов (рис. 3). Максимальный выход тетраметилбензолов на различных образцах алюмофосфатов достигается при 450—475°C и объемной скорости по жидкому псевдокумолу 0,1—0,2 час⁻¹.

Каталитическая активность алюмофосфатов зависит от продолжительности их работы (рис. 4). В присутствии модифицированных алюмофосфатов наибольший выход тетраметилбензолов достигается в первые часы работы. Заметное снижение каталитической активности для всех образцов алюмофосфатов наблюдается через 12—16 часов непрерывного проведения реакции метилирования (рис. 4). При прокаливании в токе воздуха при 600°C в течение 4—5 часов каталитическая активность образцов алюмофосфатов восстанавливается до прежнего уровня. Последнее дает основание полагать, что дезактивация указанных образцов в процессе метилирования связана с отложениями кокса на активных центрах поверхности.

Из материальных балансов опытов следует, что протекание побочных реакций крекинга углеводородов незначительно. Метилловый спирт в условиях проведения реакции метилирования превращается практически полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Токарев Ю. И. и др. Азерб. хим. ж., 1972, № 2, с. 15.
2. Мамедалиев Г. М., Токарев Ю. И. Скамейкина Т. И. Нефтехимия, 1972, т. 12, № 2, с. 205.
3. Мамедалиев Г. М. и др. Нефтехимия, 1975, т. 15, № 3, с. 369.
4. Koguchi Katsuja. J. Japan. Petrol. Inst., 1974, vol. 17, N 12, p. 1028.
5. Erichsen V. Z. Angew. Chem., 1949, Bd 61, S. 322.
6. Sheffer Howard E., Perry Robert L. Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Develo., 1971, vol. 10, N 4, p. 362.
7. Blanco M., Marinas J. M., Pezer-Ossorio R., Alberola A. An. guim. Real. soc. esp. fis y guim., 1975, vol. 71, N 2, p. 199.
8. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, вып. 10, с. 2260.
9. D'Jvoige F. B. Comt. Rend., 1961, vol. 252, p. 414.
10. Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаузов А. П. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, вып. 6, с. 1085.
11. Галимова Ж. Ф., Дубинина Г. Г., Масагутов Р. М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М., «Химия», 1973, с. 130.
12. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., «Мир», 1973, с. 23.
13. Webb A. N. Industr. and Engng Chem., 1957, vol. 49, p. 261.
14. Becker K. A. J. Catal., 1973, vol. 28, N 3, p. 403.
15. Antipina T. V. J. Catal., 1968, vol. 12, p. 108.
16. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971.
17. Эйдус Я. Т. Астехнометрические компоненты каталитических реакций. М., «Наука», 1975, с. 45.