

УДК 547.51 : 547.333 :
: 665.652.4 : 542.941.8 : 547.59

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОМЕТИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ФРАКЦИЙ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА И МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ МОРДЕНИТА И ПЕНТАСИЛА

© 2014 г. **Х.М. Алимарданов,**
Ф.М. Велиева, С.И. Абасов,
Н.М. Рагимова

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку

Введение

Получение диалкил- или алкенилпроизводных бензола на основе толуола — сырья, более доступного и с низкой себестоимостью, — в настоящее время находится в центре внимания исследователей в области нефтехимического синтеза. Несмотря на достигнутые успехи в этом направлении, поиск новых альтернативных источников сырья и разработка нетрадиционных методов их переработки в диалкилпроизводные бензола является одним из приоритетных направлений современной нефтехимии. Исследования в этой области направлены либо на усовершенствование конструкционных и технологических параметров реакторных узлов известных промышленных процессов, либо на разработку более активных и селективных полифункциональных каталитических систем для таких реакций, как алкилирование толуола в проточной системе C_1-C_2 одноатомными спиртами [1–3] и C_2-C_3 непредельными углеводородами [4, 5], окислительное присоединение C_1-C_3 алканов к аренам [6, 7], ароматизация метанола [8, 9] или C_1-C_4 углеводородов [10–13] и т.д. Получение изомеров ксилола, этилтолуола, диэтилбензола (особенно их *пара*-производных)

можно также осуществить дегидроалкилированием циклогексановых углеводородов путем одностадийного их дегидрирования и алкилирования в кольцо. Так как фракции прямогонного бензина нефтей различных месторождений, и особенно бакинских нефтей, состоят в основном из нафтеновых, парафиновых и изопарафиновых углеводородов [14], данное направление представляется весьма перспективным.

Известно, что метилирование толуола метанолом в зависимости от природы применяемого катализатора протекает либо по кольцу [3, 4], либо по боковой цепи [15, 21]. В первом случае основными продуктами реакции являются изомеры ксилола, а во втором — этилбензол и стирол. В отличие от этой реакции, за исключением нескольких работ [22–24], в литературе практически отсутствуют сведения о систематическом исследовании, посвященном дегидрометилированию циклогексановых углеводородов метанолом и другими одноатомными спиртами. Сведения о совместном превращении других углеводородов с метанолом также ограничены [25–28].

Задачей настоящей работы было исследование реакции ДГМ МЦГ метанолом на модифицированных формах цеолитов со структурой ZSM-5 и морденита, выявление закономерностей распределения основных продуктов реакции в зависимости от условий проведения экспериментов. Кроме того, была изучена активность выбранной каталитической

Алимарданов Х.М. — д-р хим. наук, проф., заведующий лабораторией.
E-mail: firuza1@aport2000.ru

Велиева Ф.М. — канд. техн. наук, доцент, заведующая лабораторией

Абасов С.И. — д-р хим. наук, заведующий лабораторией

Рагимова Н.М. — математик

Таблица 1

Дегидрометилирование метанолом и дегидродиспропорционирование метилциклогексана на модифицированных формах морденита и пентасила ($t = 530\text{ }^\circ\text{C}$, МЦГ : $\text{CH}_3\text{OH} = 2 : 1$, $V = 0,5\text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,2\text{ ч}$)

Цеолит	Количество модификаторов, мас. %	Конверсия, мас. %		Степень ДГМ МЦГ, мол. %	Степень ДГД МЦГ, мол. %
		CH_3OH	МЦГ		
Ga-P-0/HNaM	2,2 Ga, 1,75 P	95,2	48,4	12,4	9,5
Ni-P-0/HNaM	2,4 Ni, 1,75 P	96,0	51,8	5,1	2,9
Fe-P-0/HNaM	2,1 Fe, 1,75 P	96,5	49,3	14,3	7,6
Ga-Gd-P-0/HNaM	2,2 Ga, 2,6 Gd 1,75 P	98,4	50,7	11,4	21,2
Ga-Nd-P-0/HNaM	2,2 Ga, 2,6 Nd 1,75 P	98,0	50,6	11,2	13,0
Ga-Re-0/HNaM	2,2 Ga, 2,5 Re	100,0	55,1	18,1	10,9
Pt-Ga-P-0/HNaM	0,5 Pt, 2,2 Ga, 1,75 P	100,0	61,8	19,4	12,8
Ga-Fe-P-0/HNaM	2,2 Ga, 2,1 Fe, 1,75 P	100,0	53,8	18,2	10,2
Ga-P-0/HNa-ЦВМ	2,2 Ga, 1,75 P	96,4	39,0	12,9	4,6
Nd-P-0/HNa-ЦВМ	2,6 Nd, 1,75 P	92,7	32,4	13,4	5,5
Fe-P-0/HNa-ЦВМ	2,1 Fe, 1,75 P	88,9	42,8	15,1	10,5
Ga-Gd-P-0/HN-ЦВМ	2,2 Ga, 2,6 Gd 1,75 P	92,0	44,1	6,8	28,1
Ga-Re-0/HNa-ЦВМ	2,2 Ga, 2,5 Re	97,0	53,5	13,3	13,0
Pt-Ga-P-0/HNa-ЦВМ	0,5 Pt, 2,2 Ga, 1,75 P	100,0	57,4	14,9	15,9

системы при взаимодействии метанола с узкими фракциями прямогонного бензина.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. Катализаторами ДГМ МЦГ служили поликатионные системы, приготовленные на основе Na-морденита (NaM , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = x = 10$) и Na-ЦВМ ($x = 30$ и $x = 45,5$) со структурой ZSM-5. Модификацию проводили в такой последовательности:

— декатионирование NaM и Na-ЦВМ путем обмена катионов Na^+ на NH_4^+ при pH 4,8—6,2 с последующей сушкой и термическим разложением NH_4 -формы при 520—550 °C в течение 4 ч; степень замещения катионов Na^+ составляет от 0,33 до 0,95;

— деалюминирование NaM и Na-ЦВМ с 2 н раствором HCl при 90—95 °C (получены NaM с $x = 17$ и Na-ЦВМ с $x = 50$);

— последовательная или совместная пропитка H-форм цеолитов водными растворами нитратов соответствующих металлов или гексахлорплатината аммония, сушка их при 120—150 °C и обработка 10 %-ным раствором H_3PO_4 ;

— гранулирование металлсодержащих цеолитов

со связующим компонентом, гидрогелем оксида алюминия, взятом в количестве 30 мас. % (размер частиц 0,5—2 мм), сушка при 120—200 °C (2 ч) и прокатка при 500—550 °C (4 ч). Содержание катионов металлов и фосфора в составе образцов составляет 0,5—2,6 мас. % (табл. 1).

Приготовлены моно-, ди- и трехкомпонентные каталитические системы.

Активность синтезированных каталитических систем и влияние различных факторов изучали на установке с проточным реактором интегрального типа в области температур 450—600 °C при давлении 0,1 МПа. В качестве окислителя применяли O_2 и CO_2 , а разбавителя — N_2 . Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ. Продукты реакции анализировали на хроматографе Auto System XL (фирма Perkin Elmer) с пламенно-ионизационным детектором стандартным методом PONA, длина колонки — 100 м, диаметр — 0,25 мм; неподвижная фаза — полифенилметилсилоксан. Содержание отдельных компонентов определяли с помощью калибровочных кривых.

Численные значения степени дегидрирования (ДГ), дегидродиспропорционирования (ДГД) и дегидрометилирования (ДГМ) метилциклогексана (МЦГ) определяли по формулам:

$$C_{ДГ} = \frac{m_T}{\sum_{ij} m_{ij}} \cdot 100 \% ; \quad C_{ДГД} = \frac{m_B}{\sum_{ij} m_{ij}} \cdot 100 \% ;$$

$$C_{ДГМ} = \frac{m_k - m'_k}{\sum_{ij} m_{ij}} \cdot 100 \% .$$

Здесь m_T , m_B — молярное количество МЦГ, превращенное соответственно в толуол и бензол по маршрутам ДГ и ДГД; m_k — общее количество МЦГ, превращенное в изомеры ксилола по маршрутам ДГД и ДГМ; m'_k — количество МЦГ, превращенное в изомеры ксилола по маршруту ДГД; $\sum_{ij} m_{ij}$ — общая конверсия МЦГ. Значение m_T рассчитывали, исходя из количества толуола, содержащегося в катализате, m'_k — из количества бензола в жидких продуктах. Накопление последнего в основном протекает по уравнению



Возможность превращения CH_3OH , а также деметилирования и диспропорционирования толуола в бензол и изомеры ксилола, согласно нашим и литературным данным [29], при расчете не учитывалась. Это оправдано тем, что при каталитическом превращении CH_3OH и толуола в отдельности в условиях ДГМ МЦГ накопление бензола и изомеров ксилола в жидком катализате происходит в следовом количестве.

Результаты и их обсуждение

Предварительные опыты (см. табл. 1) показали, что наиболее вероятными направлениями превращения МЦГ и метанола в исследуемой области являются: 1) ДГМ метилциклогексана метанолом с участием циклогексанового фрагмента первого; 2) ДГД МЦГ в бензол и изомеры ксилола; 3) дегидрирование (ДГ) МЦГ в толуол и алкилирование последнего метанолом в ядро; 4) ароматизация метанола с образованием толуола, изомеров ксилола, триметилбензола и т.д.; 5) превращение метанола в C_2 — C_3 непредельные углеводороды и дегидроалкилирование МЦГ в этилтолуол и другие полиалкилбензолы; 6) дегидрирование МЦГ в толуол и алкилирование последнего по боковой цепи.

Сопоставляя глубины превращения МЦГ и метанола с количественным составом образующихся АрУ и принимая во внимание литературные данные [30], направлениями (4—6) можно пренебречь.

Установлено, что Н-формы морденита и пентасила независимо от соотношения SiO_2/Al_2O_3 (в интервале $x = 10$ – 50) проявляют некоторую активность в образовании C_8 — C_9 АрУ (рис. 1).

При модифицировании вышеуказанных цеолитов оксидами металлов было учтено, что высокую активность в реакциях ароматизации низкомолекулярных алканов и дегидрирования этилбензола проявляют их галлий-, железо- или платино-галлийсодержащие образцы [11—13].

В интервале температур 450—475 °С все испытанные образцы проявляют высокую активность в превращении метанола, но малоактивны в реакциях ДГ и ДГД МЦГ. При температуре 500 °С и выше в жидких продуктах превращения МЦГ наблюдается накопление заметного количества АрУ. С учетом этого ДГМ МЦГ метанолом осуществлялось при температурах не ниже 500 °С. В полученном катализате наряду с изомерами ксилола и триметилбензола содержатся бензол, толуол и этилбензол. Кроме них в хроматограммах обнаружены следы изомеров метилциклогексана (МЦГЕ), стирила и дифенила. В газовой фазе содержатся водород, углеводороды C_1 — C_4 , оксиды углерода и диметилэфир — их суммарное количество не превышает 4—12 % от массы катализата.

Более высокая селективность по изомерам ксилола достигается на поликатионных модификаци-

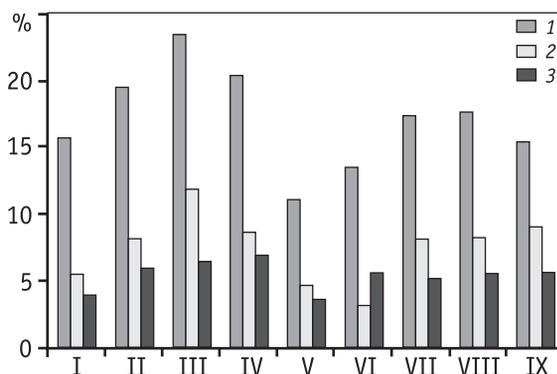


Рис. 1. Дегидрометилирование (ДГМ) метанолом и дегидродиспропорционирование (ДГД) метилциклогексана (МЦГ) на водородных и деалюминированных формах морденита и пентасила (530 °С; МЦГ : $CH_3OH = 2 : 1$; $V = 0,5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0,2 \text{ ч}$). I — 0,33HNaM ($SiO_2/Al_2O_3 = x = 10$); II — 0,45HNaM ($x = 10$); III — 0,75HNaM ($x = 10$); IV — 0,95HNaM ($x = 17$); V — 0,35HNa-ЦВМ ($x = 30$); VI — 0,5HNa-ЦВМ ($x = 30$); VII — 0,72 HNa-ЦВМ ($x = 30$); VIII — 0,7HNa-ЦВМ ($x = 45,5$); IX — 0,95HNa-ЦВМ ($x = 50$); 1 — конверсия МЦГ, %; 2 — степень ДГМ МЦГ, мол.%; 3 — степень ДГД МЦГ, мол.%

Таблица 2

Влияние условий дегидрометилирования метилциклогексана метанолом на выход C_8H_{10} ароматических углеводородов (МЦГ : $CH_3OH = 2 : 1$)

Температура, °С	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Конверсия, мас.%		Выход, мас.%			Выход C_6-C_{10} Ару, мас.%, на пропущенный МЦГ	Селективность по C_8H_{10} , мас.%, на превращенный МЦГ
		CH_3OH	МЦГ	Жидкий катализат	Газ	Кокс и потери		
Катализатор Pt-Ga-P-O/HNaM								
430	0,5	77,4	24,8	88,0	8,0	3,2	21,6	11,8
470	0,5	92,6	42,3	86,5	10,2	3,3	37,4	14,6
500	0,5	100,0	50,2	85,4	10,2	4,4	46,1	19,1
530	0,5	100,0	61,8	83,6	10,6	5,8	55,3	21,0
570	0,5	100,0	80,0	81,9	10,7	7,4	71,5	25,2
500	0,25	100,0	65,4	82,0	11,2	6,8	68,8	27,3
500	1,0	95,3	49,1	85,4	11,3	3,3	45,0	21,5
500	2,0	93,2	42,6	86,0	11,0	3,0	37,4	16,2
Катализатор Pt-Ga-P-O/HNa-ЦВМ								
500	0,5	100,0	50,0	84,0	13,1	2,9	47,2	19,3
530	0,5	100,0	57,4	83,7	12,5	3,8	52,0	20,0
570	0,5	100,0	71,8	82,7	13,2	4,1	65,5	25,4
500	0,25	100,0	61,7	84,0	12,5	3,5	62,5	27,0
500	1,0	100,0	50,2	84,1	13,1	2,8	45,3	15,7

ях цеолитов. В частности, на Pt-Ga-P-содержащих цеолитах HNaM и HNa-ЦВМ при температурах 530–570 °С селективность реакции составляет 21,0–27,0 % на превращенный МЦГ (табл. 2, рис. 2). Предполагается, что накопление изомеров ксилола в катализате происходит путем ароматизации метанола, ДГМ и ДГД МЦГ. Согласно полученным результатам в интервале температур 430–500 °С изомеры ксилола являются преимущественно продуктами первых двух маршрутов, а при температуре выше 500 °С — двух последних. Так как на данных системах глубина ароматизации метанола невелика, то накопление изомеров ксилола можно рассматривать как результат ДГМ и ДГД МЦГ. По мере повышения температуры от 530 до 570 °С доля продуктов ДГД МЦГ увеличивается (см. табл. 2). Вместе с тем происходит значительное снижение степени ДГМ. Следовательно, превращение МЦГ по маршрутам ДГМ и ДГД протекает с участием различных активных центров катализатора. ДГД МЦГ происходит на активных центрах с большей кислотной силой, чем ДГМ.

Существенное промотирующее действие на активность катализаторов оказывает присутствие O_2

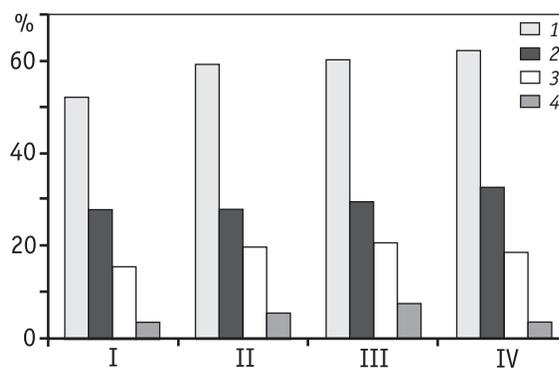


Рис. 2. Конверсия МЦГ (1) и выход ароматических углеводородов (2–4) на образцах Pt-Ga-Nd-P-O/HNa-ЦВМ при содержании Pt, мас. %: I – 0,005; II – 0,01; III – 0,1; IV – 0,5. Выход, %: 2 – толуол, 3 – C_8H_{10} , 4 – C_9-C_{10} . Условия: 460 °С, МЦГ : $CH_3OH = 2 : 1$, МЦГ : $O_2 : CO_2 = 1 : 0,05 : 1,5$; $V = 0,5$ ч⁻¹

или CO_2 с примесью O_2 . ДГМ МЦГ с участием смеси O_2 и CO_2 протекает при более низких температурах. Выход ди- и полиалкилбензолов при 460 °С достигает 18,8–21,6 % при конверсии МЦГ 59,4–62,5 %. На Ga-Fe-P-O/HNa-ЦВМ при этих условиях повышается также содержание изомеров МЦГ в катализа-

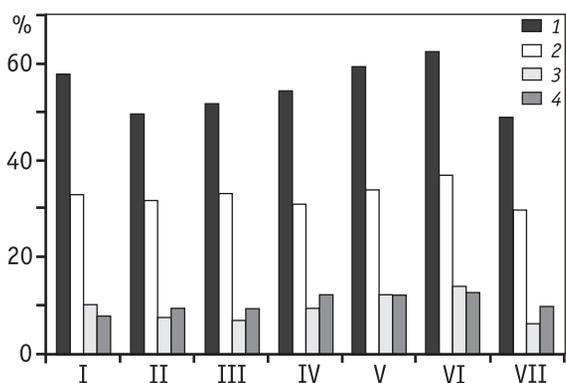
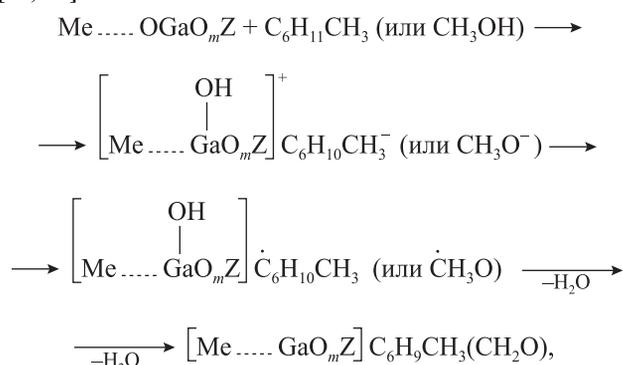


Рис. 3. Конверсия (1), степени дегидрирования (2), дегидродиспропорционирования (3) и дегидрометилирования (4) метилциклогексана (мол.%) на Pt-Ga-Nd-P-O/HNa-ЦВМ при мольном соотношении МЦГ : O₂ : CO₂ равном: I – 1 : 0,2 : 0 (разб. N₂); II – 1 : 0,1 : 0,1; III – 1 : 0,05 : 0,5; IV – 1 : 0,05 : 1; V – 1 : 0,05 : 1,5; VI – 1 : 0,05 : 1,5 (метанол содержит 0,5 мас.% H₂O); VII – МЦГ : CO₂ = 1 : 1,5 (без O₂). Условия: 460 °С, МЦГ : CH₃OH = 2 : 1, V = 0,5 ч⁻¹

те. При введении в реакционную зону кислорода на галлий-железосодержащих образцах степень ДГД МЦГ превосходит степень его ДГМ. По мере замены кислорода на CO₂ степень ДГД и ДГМ МЦГ увеличивается, а степень ДГ практически не меняется (31,1–36,7 %) (рис. 3).

Известно, что отщепление атомов водорода от молекулы МЦГ и CH₃OH является восстановительно-окислительным процессом и протекает по схеме [31, 32]

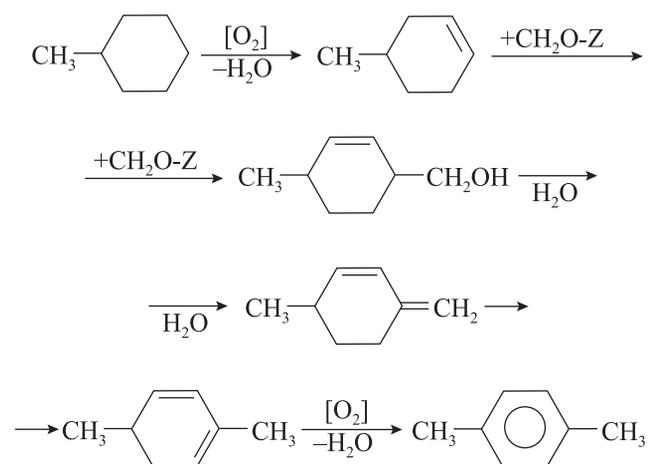


где Me – Pt, Fe.

Согласно этой схеме ДГМ и ДГД МЦГ происходит через стадии активации адсорбированных молекул углеводорода и метанола путем гетеролитического разрыва связей С–Н и О–Н с участием нуклеофильного кислорода поверхности.

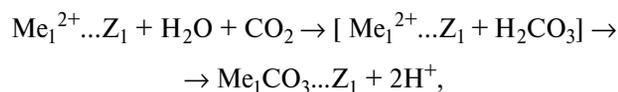
Аналогичная схема ранее была предложена при алкилировании толуола метанолом на щелочных

модификациях фожазитов [15]. С целью подтверждения этой версии нами исследованы реакции ДГМ МЦГ и изомеров МЦГЕ со смесью CH₃OH + (CH₂O)₃. Сравнение данных рис. 4 и табл. 2 показывает, что введение формальдегида в реакционную зону в соотношении CH₃OH : CH₂O = (16÷8) : 1 способствует увеличению выхода изомеров ксилола. Дальнейшее повышение содержания (CH₂O)₃ в исходной смеси приводит к снижению активности катализатора. Таким образом, стадия алкилирования на бренстедовских кислотных центрах катализатора протекает по сложной схеме, которую следует рассмотреть с позиции реакции Принса:



Образование промежуточных циклогексадиеновых структур в указанной схеме, вероятно, является одной из причин накопления углеродистых отложений на поверхности катализаторов.

В пользу версий протекания реакции через промежуточные метоксильную и формиатную структуры с участием нуклеофильного кислорода поверхности говорит и повышение выхода полиалкилбензолов при более умеренных условиях (440–450 °С) после введения в систему O₂ и CO₂. При этом если молекулярный кислород участвует в реокислении восстановленных центров катализатора, ответственных за дегидрирование МЦГ и CH₃OH, то CO₂ и образующаяся H₂O взаимодействуют с катионами металлов и обогащают поверхность модифицированного цеолита дополнительными бренстедовскими кислотными центрами по известной схеме [4, 32]:



где Z₁ = Me...OGaO_mZ. Эти кислотные центры и ответственны за ДГМ и ДГД МЦГ. Более высокие

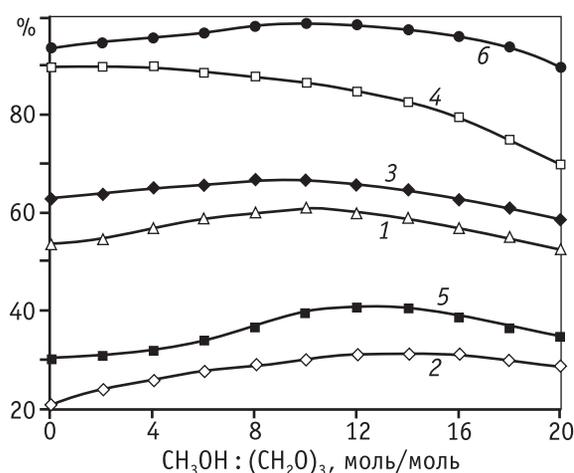


Рис. 4. Зависимость конверсии МЦГ (3), изомеров МЦГЕ (6) и выхода C_6-C_{10} АрУ (1, 4) от мольного соотношения $CH_3OH : (CH_2O)_3$; 2 – селективность по изомером ксилола при конверсии МЦГ(3), $t = 530$ °С; 5 – селективность по изомерам ксилола при конверсии МЦГЕ (6), $t = 480$ °С. Условия: катализатор Ga-Fe-N-O/HNa-ЦВМ, МЦГ(МЦГЕ) : $CH_3OH = 2 : 1$, $V = 0,5$ ч⁻¹

выходы C_8-C_9 АрУ при ДГМ МЦГ метанолом, содержащим примеси воды (см. рис. 3), следует рассматривать с этой позиции. Устойчивость образу-

ющихся карбонатных комплексов коррелирует со степенью окисления модифицирующих добавок. Наиболее активными являются слабо сорбированные формы CO_2 [4].

Исходя из данных табл. 2 и рис. 3, можно предположить, что на платино-галлийсодержащем образце наряду с исходным МЦГ толуол – продукт его дегидрирования – также подвергается дальнейшему превращению в изомеры ксилола путем диспропорционирования и алкилирования. Однако результаты метилирования толуола на данной каталитической системе метанолом или диспропорционирования его в изомеры ксилола при вышеуказанных условиях значительно уступают полученным при превращении МЦГ (см. табл. 2.).

Иная картина наблюдается при использовании изомеров МЦГЕ в качестве исходного сырья (табл. 3). При температуре 380–420 °С выход изомеров ксилола составляет 9,3–22,2 мас.%, а при 460 °С достигает 21,4–27,1 %. При этом скорость ДГМ превышает скорость ДГД МЦГЕ. Состав изомеров ксилола сильно зависит от положения кратной связи в молекуле МЦГЕ. Так, при использовании 1-МЦГЕ в катализате преобладают *m*- и *o*-изомеры, а в случае 3-МЦГЕ доля *n*-ксилолов в смеси C_8 АрУ увеличи-

Таблица 3

Результаты опытов по дегидрометилированию изомеров метилциклоксена метанолом на Pt-Ga-Nd-P-O/HNa-ЦВМ (МЦГЕ : $CH_3OH = 2 : 1$, МЦГЕ : $O_2 : CO_2 = 1 : 0,05 : 1,5$)

Условия опыта		Конверсия, %		Степень ДГ МЦГЕ, %	Степень ДГД МЦГЕ, %	Степень ДГМ МЦГЕ, %	Состав C_8H_{10} АрУ, %			
t , °С	V , ч ⁻¹	CH_3OH	МЦГЕ				<i>n</i> -Ксилол	<i>m</i> -Ксилол	<i>o</i> -Ксилол	Этилбензол
1-Метилциклогексен										
340	0,5	54,2	43,6	19,0	4,2	1,8	35,0	40,5	24,5	–
380	0,5	74,5	51,0	24,2	8,1	6,9	32,5	46,3	20,4	0,8
420	0,5	87,1	60,6	24,6	11,0	10,2	28,4	51,0	19,6	1,0
460	0,5	100,0	66,1	29,6	13,5	14,6	28,0	51,2	19,1	1,7
500	0,5	100,0	74,3	32,8	17,1	19,7	26,4	48,8	21,0	3,8
420	1,0	86,0	57,0	28,1	9,8	9,7	31,0	48,7	19,0	1,3
420	2,0	82,2	53,1	24,0	8,0	8,2	33,5	46,4	20,1	–
4- и 3-Метилциклогексены										
340	0,5	52,7	48,4	21,4	2,8	2,0	38,3	34,3	27,4	–
380	0,5	75,1	57,2	27,3	6,0	8,1	44,0	33,7	22,3	–
420	0,5	85,0	70,0	33,4	18,4	13,0	40,7	39,2	19,3	0,8
460	0,5	100,0	82,1	35,4	21,4	18,7	33,6	44,9	20,0	1,5
420	1,0	100,0	69,2	29,0	17,0	12,4	43,0	37,6	18,4	1,0
420	2,0	94,0	63,0	27,6	13,8	9,7	41,6	39,4	19,0	–

Таблица 4

Результаты типичных опытов по дегидроалкилированию фракции 110–140 °С прямогонного бензина метанолом

Взято, г		Условия опыта		Выход на пропущенное сырье, мас. %			Групповой состав жидкого катализата, мас. %				
Фракция 110–140 °С	CH ₃ OH	t, °С	V, ч ⁻¹	Газ	Жидкие продукты	Кокс и потери	Парафины	Изопарафины	Олефины	Нафтены	АрУ
Катализатор Pt-Ga-P/HNaM											
96	16	530	0,5	10,0	88,2	1,8	4,0	32,1	4,2	17,4	42,3
96	16	570	0,5	12,7	84,9	2,4	3,1	35,4	5,3	12,8	43,4
Катализатор Pt-Ga-P/HNa-ЦВМ											
96	16	530	0,5	11,2	86,9	1,9	5,7	29,0	3,8	15,6	45,9
96	16	570	0,5	11,7	85,8	2,5	4,8	27,4	4,7	11,0	52,1
96	16	500	0,25	10,3	88,0	1,7	2,7	30,4	5,7	8,3	52,9

вается и достигает 40,7–44,0 %. С увеличением количества CH₃OH в исходной смеси выход ксилолов уменьшается, доля других диалкилбензолов, в частности этил- и изопропилтолуолов, увеличивается.

Из приведенных данных очевидно, что возникающие под действием диоксида углерода и выделяющегося водяного пара протонные центры этих каталитических систем катализируют реакции диспропорционирования и алкилирования промежуточных соединений — изомеров МЦГЕ и толуола [34].

При найденных оптимальных условиях реакции ДГМ МЦГ ($t = 500\text{--}530$ °С, мольное соотношение МЦГ : CH₃OH = 2 : 1, $V = 0,25\text{--}0,5$ ч⁻¹, см. табл. 2) на лабораторной установке в проточном реакторе вместимостью 10 см³ со стационарным слоем Pt-Ga-P/HNa-ЦВМ проведено совместное превращение фракций 90–100 и 100–140 °С прямогонного бензина и метанола. Состав фракции 90–100 °С, мас. %: парафины — 16,1; изопарафины — 22,5; олефины — 0,3; нафтены — 55,2; АрУ — 5,9 (бензол — 3,7; толуол — 2,2). Состав фракции 100–140 °С, мас. %: парафины — 16,7; изопарафины — 27,3; олефины — 0,3; нафтены — 44,6; АрУ — 11,1 (толуол — 2,7; этилбензол — 1,8; изомеры ксилола — 6,6). При этих условиях превращению подвергаются как циклановые, так и парафиновые углеводороды (табл. 4). В отличие от индивидуальных циклановых парафиновые и изопарафиновые углеводороды подвергаются крекингу, дегидрированию и дегидроциклизации. В составе жидких продуктов заметно увеличивается содержание непредельных и ароматических углеводородов. Повышение объемной скорости подачи сырья мало влияет на состав полученного катализата. При

взаимодействии фракции 90–100 °С с метанолом в катализате увеличивается содержание бензола, что, вероятно, обусловлено наличием значительного количества *n*-гексана, метилциклопентана и циклогексана (в сумме ≈20 %) в исходном сырье. Предполагается, что при этих условиях дегидроалкилирование C₆-углеводородов протекает медленнее, чем дегидроциклизация парафиновых и дегидроизомеризация циклопентановых углеводородов. Более высокое содержание полиалкил-бензолов (45,9–52,9 %), в том числе изомеров ксилола, в катализате достигается при совместном превращении метанола и фракции 110–140 °С. По данным ГЖХ, в состав АрУ входят, мас. %: толуол — 23,4–26,0; этилбензол — 2,0–3,0; изомеры ксилола — 15,0–21,2 и изомеры триметилбензола — 2,7–5,5.

Выводы

1. Изучена реакция дегидрометилирования метилциклогексана метанолом на модифицированных формах пентасила и морденита. Показано, что в интервале 500–570 °С изомеры ксилола образуются по двум параллельным маршрутам — путем ДГМ и ДГД метилциклогексана.

2. Установлено, что с повышением температуры от 530 до 570 °С степень дегидрометилирования МЦГ меняется незначительно, а степень дегидродиспропорционирования резко возрастает. Наибольшую активность проявляют образцы HNa-ЦВМ и HNaM, модифицированные платиной, оксидами галлия и фосфора. Введение фосфора в состав цеолитов до 3,0 мас. % способствует увеличению активности ка-

тализаторов по ДГМ МЦГ метанолом: выход изомеров ксилола возрастает от 11,5—20,5 до 19,5—34,5 %.

3. Синтезированные в работе каталитические системы проявляют высокую активность при совместном превращении бензиновой фракции 100—140°C и метанола с образованием ди- и триалкилипроизводных бензола.

Литература

1. Vos A.N., Rozanska X., Schoonheydt R.A., Rutger A. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. № 12. P. 2799.
2. Nojima S., Yasutaka T., Imai T. // J. Chem. Soc. Jap. 2001. № 6. P. 345.
3. El Morsi A.K., Shokry S.A., Yehia N.B. // Afinidad. 2002. Vol. 59. № 501. P. 558
4. Исаков Я.И. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С. 404.
5. Molenda Jacek // Przem. Chem. 2005. Vol. 84. № 9. P. 652.
6. Abasov S.I., Babayeva F.A., Zarbaliyev R.R. et. al. // Appl. Catal. A: General. 2003. Vol. 251. P. 267.
7. Styrene advance // Eur. Chem. News № 2142. 2005. Vol. 82. P. 25.
8. Липидус А.Л., Куклин Б.В., Крылова А.Ю., Сомицкий С.Д., Миначев Х.М. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 3. С. 392.
9. Iton H., Hattory T., Murakami Yu. // Appl. Catal. 1982. Vol. 2. P. 19.
10. Hagen A., Roessner F. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2000. Vol. 42. № 4. P. 403.
11. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Изв. АН. Сер. Хим. 1998. № 6. С. 1071.
12. Fricke R., Kosslick H., Lischke G., Richter M. // Chem. Reviews. 2000. Vol. 100. № 6. P. 2303.
13. Липидус А.Л., Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 2. С. 83.
14. Самедова Ф.И. Азербайджанские нефти и их компонентный состав. Баку: Элм, 2002. 247 с.
15. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А. Алкилирование на цеолитах. Киев: Наукова думка. 1991. 176 с.
16. Bal R., Sivasanker S. // 12th Inter. Cong. on Catal. Granada. 2000. P. 2645
17. Yang C., Meng Z. // J. Catal. 1990. Vol. 11. № 1. P. 10.
18. Усачев Н.Я., Липидус А.Л., Усачева О.Н., Савальев М.М., Краснова Л.Л., Миначев Х.М. // Нефтехимия. 1993. Т. 33 № 4. С. 305.
19. Маниваннан Р., Пандуранган А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 62.
20. King S.T., Garces J.M. // J. Catal. 1987. Vol. 104. № 1. P. 59.
21. Крылов О.В. // Катализ в промышленности. 2007. № 5. С. 11.
22. Алимарданов Х.М., Таирова Л.А., Абасов С.И. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 6. С. 443.
23. Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Сулейманова Э.Т. и др. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 115.
24. Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Дадашова Л.А., Рустамов М.И. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 5. С. 381.
25. Новак З., Гюншель Г., Ланч И., Андерс К. // Нефтехимия. 1987. Т. 27. № 6. С. 136.
26. Коваль Л.М., Сафронова С.С., Чернов Е.Б., Болотов В.В., Жукова Н.В. // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 9. С. 1500.
27. Коваль Л.М., Болотов В.В., Жукова Н.В., Сафронова С.С., Трегубкин Р.А. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 5. С. 783.
28. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Чернов Е.Б., Болотов В.В. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 53.
29. Исаков Я.И., Исакова Т.А., Миначев Х.М., Липкинд Б.А. // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 3. С. 355.
30. Пономарева О.А., Московская И.Ф., Романовский Б.В. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 282.
31. Голодец Г.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1982. Т. 18. № 1. С. 37.
32. Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т., Ахундов А.А., Мехтиев В.С. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 6. С. 814.
33. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. Т. 13. М.: ВИНТИ, 1984. С. 3.
34. Vogel P. Carbocation chemistry. In: Studies in Organic Chemistry. 21. Amsterdam — Oxford — N.Y. — Tokio: Elsevier. 1985. P. 596.