

УДК 547-311

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2010 г. **С.М. Данов,**
А.В. Сулимов, А.А. Овчаров,
А.В. Сулимова

Дзержинский политехнический институт (филиал)
Нижегородского государственного технического университета

Введение

Оксиды олефинов (оксид пропилена — ОП, эпихлоргидрин — ЭХГ, глицидол — ГЛ и др.) — ценные продукты основного органического и нефтехимического синтезов. Ввиду высокой реакционной способности их используют в многотоннажных процессах получения практически важных веществ — гликолей, карбитолов, глицерина, циклических карбонатов, тиогликолей, неионогенных ПАВ [1] и др.

Один из новых методов получения оксидов олефинов — эпоксимирование олефинов водным раствором пероксида водорода (ПВ) в присутствии гетерогенных катализаторов — титансодержащих цеолитов [2].

Анализ литературных данных показал, что наиболее удобным методом синтеза титансодержащего цеолита является золь-гель способ [3], основанный на гидролизе растворов алкоксидов кремния и титана в присутствии структурообразующего основания — тетрапропиламмоний гидроксида. Перспективность данного метода объясняется возможностью взаимосвязанного управления составом и микроструктурой титансодержащего цеолита на молекулярном уровне [4] и формования материала

в порошки, гранулы разных размеров и форм с заданными каталитическими свойствами.

В процессе приготовления титансодержащего цеолита условно можно выделить стадии смешения исходных реагентов, гидротермальной обработки, промывки, сушки и прокаливания кристаллов титансодержащего цеолита. Условия проведения каждой стадии и исходные соотношения исходных реагентов значительно влияют на активность получаемого катализатора.

Однако практически отсутствуют сведения о влиянии этих факторов на каталитические свойства титансодержащего цеолита, используемого в процессе жидкофазного эпоксимирования олефинов водным раствором пероксида водорода. Для оптимизации состава и условий получения титансодержащего цеолита, применяемого в процессе синтеза оксида олефина в среде метилового спирта, в работе изучались соотношения исходных реагентов, количества структурообразующего агента и технологических параметров синтеза катализатора.

В качестве критерия активности полученного катализатора использовали выход целевого продукта — оксида олефина на превращенный пероксид водорода.

Экспериментальная часть

Использовались реактивы: метанол ч.д.а. (ГОСТ 2222-95), оксид пропилен ч. (ГОСТ 23001-88), эпихлоргидрин ч. (ГОСТ 12844-74), глицидол ч. (ТУ 6-09-14-2635-79), 33—34 %-ный пероксид водорода осч. (ТУ 2611-069-05807977-2006), пропилен (ГОСТ 25043-

Данов С.М. — докт. тех. наук, профессор, зав. кафедрой «Технология органических веществ». Тел.: (831) 334-06-93.

Сулимов А.В. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (831) 334-71-66. E-mail: asulimov@mail.ru.

Овчаров А.А. — аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: alalov@list.ru.

Сулимова А.В. — аспирант той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: avsulimova@mail.ru.

87), аллилхлорид (ТУ 6-01-753-77), аллиловый спирт (ТУ 6-01-753-77), тетрабутоксититан — ТБОТ (ТУ 6-09-2738-89), тетраэтоксисилан — ТЭОС (ТУ 2435-419-05763441-2003), тетрапропиламмоний гидроксид — ТПАГ.

Синтезировали образцы катализатора в автоклаве, закрепленном на качалке, совершающей возвратно-поступательные движения со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 5 см, 130—200 °С в течение 19—100 ч. После охлаждения образовавшейся суспензии титансодержащего цеолита, полученное твердое вещество промывали водой до $\text{pH} = 7\div 8$, сушили 12 ч при 120 °С, остаточном давлении 20 мм рт. ст., после чего прокачивали 6 ч при постоянной температуре в интервале 350—750 °С в муфельной печи.

Каталитические испытания образцов титансодержащего цеолита проводили на лабораторной установке периодического действия при 40 °С, мольном отношении олефин : пероксид водорода = 3, содержании растворителя 80 мас.%. Содержание титансодержащего цеолита оставалось постоянным во всех экспериментах (4,9 г/л).

Лабораторная установка для синтеза эпихлоргидрина и глицидола — стеклянный реактор объемом 100 мл, снабженный рубашкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой. Количества реагентов в каждой серии были постоянны и подбирались с учетом заполнения реактора на 80 %. При использовании газообразного пропилена каталитические испытания образцов вели в закрытом металлическом реакторе аналогичной конструкции. Дозировали пропилен специальным дозатором после загрузки всех компонентов.

Анализировали компоненты реакционной смеси методом ГЖХ на хроматографе «Цвет 500» с металлической колонкой (2 м × 3 мм), в качестве сорбента применяли «Carbowax 6000», нанесенный в количестве 15 мас.% на «Хроматон N-AW»; детектор пламенно-ионизационный; газ-носитель — азот, скорость его потока через колонку 50 мл/мин. Пероксид водорода определяли йодометрическим титрованием. Для изучения структуры и морфологии образцы титансодержащего цеолита подвергали ИК-спектроскопии на спектрометре «Perkin Elmer 221», порошковой рентгенографии на дифрактометре «Shimadzu LAB XRD-6000» и ПЭМ на электронном микроскопе «Hitachi S-2500».

Влияние ТБОТ : ТЭОС

Для оценки влияния отношения ТБОТ : ТЭОС была приготовлена серия образцов титансодержа-

щего цеолита, синтезированных при начальном мольном отношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : $\text{H}_2\text{O} = 1 : (0,02, 0,04, 0,06, 0,08) : 0,5 : 25$, соответствующем теоретическому отношению содержаний TiO_2 , мол.% : 1,96/3,85/5,66/7,41 соответственно.

Анализ ИК спектров полученных образцов (рис. 1) показал, что увеличение начального отношения ТБОТ : ТЭОС приводит к росту относительной интенсивности характеристической полосы поглощения для титансодержащего цеолита в области 960 см^{-1} , свидетельствуя об увеличении содержания находящихся в тетракоординированном состоянии атомов титана в кристаллической решетке цеолита.

Отношение интенсивностей полос 960 и 550 см^{-1} (вторые характерны для цеолитов структуры MFI) увеличивается с ростом содержания титана в исходном геле (рис. 2).

Однако увеличение содержания титана в исходном геле более 4—5 мол.% не приводит к адекватному росту его количества в твердых образцах катализатора, очевидно из-за того, что количество титана, которое может быть включено в каркас цеолита в тетракоординированном состоянии, ограничивается возможностью получения титансодержащего цеолита со структурой MFI. Кроме того, увеличение содержания титана в кристаллической решетке цеолита приводит к уменьшению скорости его включения в каркас цеолита [5]. Важно, что избыточный титан, не включенный в каркас цеолита, остается в форме TiO_2 — анатаза, не активного ка-

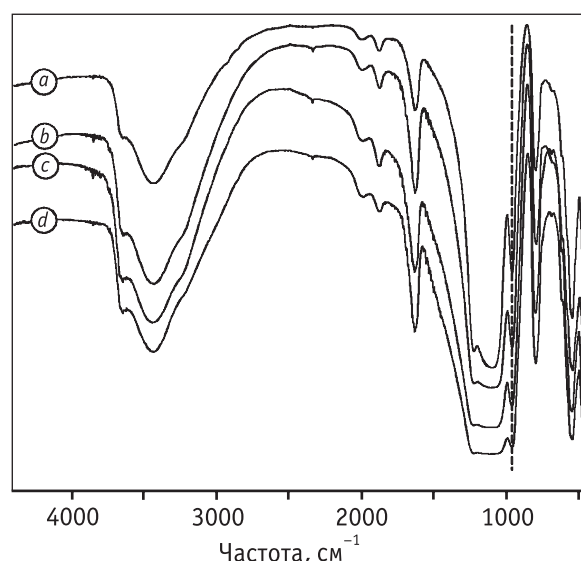


Рис. 1. ИК-спектры образцов, полученные при разных мольных отношениях ТБОТ : ТЭОС (у кривых)

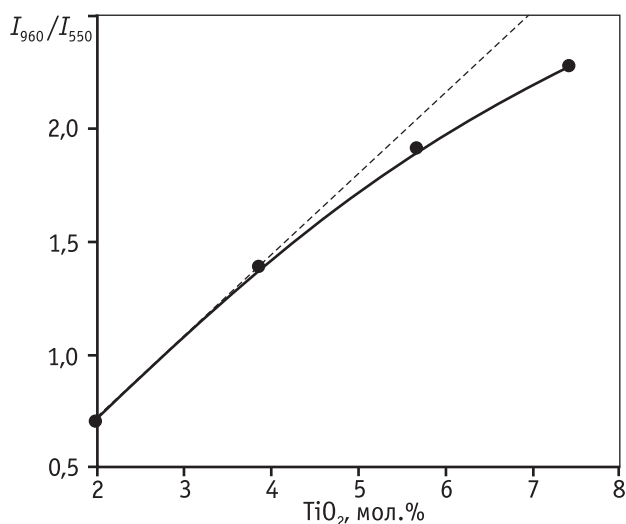


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей от начального содержания TiO_2 в геле

талитически, но ускоряющего нежелательные реакции, например, разложения H_2O_2 .

Установленные закономерности достаточно наглядно подтверждаются каталитическими испытаниями полученных образцов. Зависимость выхода оксидов олефина от начального мольного отношения ТБОТ : ТЭОС в структуре цеолита представлена на рис. 3.

Анализ полученных зависимостей показывает, что наибольший выход целевого продукта достигается при ТБОТ : ТЭОС = 0,04 (см. рис. 3). Дальнейшее увеличение отношения нецелесообразно так как в образцах катализатора появляется заметная при-

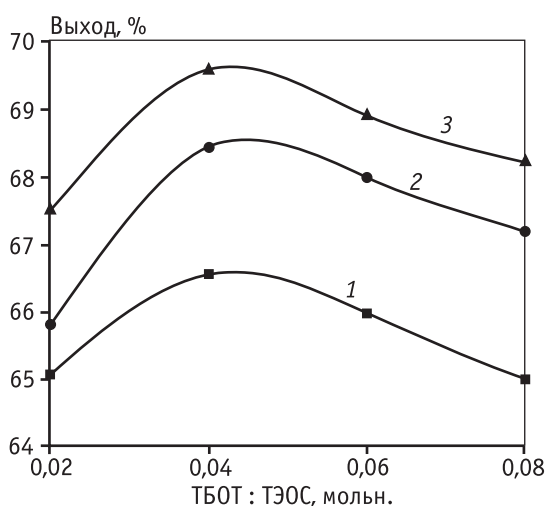


Рис. 3. Зависимости выхода глицидола (1), эпихлоргидрина (2), оксида пропилена (3) от исходного мольного отношения ТБОТ : ТЭОС (при степени превращения ПВ 70 %)

месь анатаза, которая приводит к нецелевому расходованию ПВ и, следовательно, к снижению выхода оксида олефина.

Исследования синтеза титансодержащего цеолита при разном мольном отношении ТБОТ : ТЭОС показывают, что образец катализатора, полученный при ТБОТ : ТЭОС = 0,04÷0,06 обеспечивает максимальный выход оксида олефина.

Влияние ТПАГ : ТЭОС

Для оценки влияния ТПАГ : ТЭОС была получена серия образцов титансодержащего цеолита при разных исходных мольных отношениях реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : H_2O = 1 : 0,04 : (0,083; 0,125; 0,25; 0,5) : 25.

Анализ полученных образцов показал, что использование разных количеств структурообразующего агента (ТПАГ) существенно влияет на структуру и морфологию получаемого титансодержащего цеолита. Так, при мольном отношении ТПАГ : ТЭОС = 0,083 на ИК спектре образца характеристическая полоса, соответствующая титансодержащему цеолиту, в области 960 см^{-1} имеет слабо выраженную форму, а отношение интенсивностей полос 960 и 550 см^{-1} близко к нулю, свидетельствуя, что титансодержащий цеолит со структурой MFI образуется в очень незначительном количестве. Анализ образца методом порошковой рентгенографии показал увеличение интенсивности полосы с $\theta = 25,4$ град., что свидетельствует о высоком содержании TiO_2 ; для других образцов увеличение интенсивности рассматриваемой полосы не наблюдается, они остаются практически идентичными.

Это позволяет сделать вывод, что отсутствие достаточного количества структурообразующего агента, обеспечивающего возможность сборки регулярной структуры титансодержащего цеолита, приводит к образованию аморфной смеси TiO_2 с SiO_2 .

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов (рис. 4), полученных при разных начальных мольных соотношениях ТПАГ с ТЭОС показало, что при увеличении ТПАГ : ТЭОС с 0,125 до 0,25 выход оксидов олефина возрастает. Дальнейшее повышение соотношения ТПАГ : ТЭОС до 0,5 не приводит к адекватному увеличению выхода оксида олефина, который остается практически постоянным.

Для образца, полученного при начальном мольном отношении ТПАГ : ТЭОС = 0,083, оксиды олефинов образуются в незначительном количестве

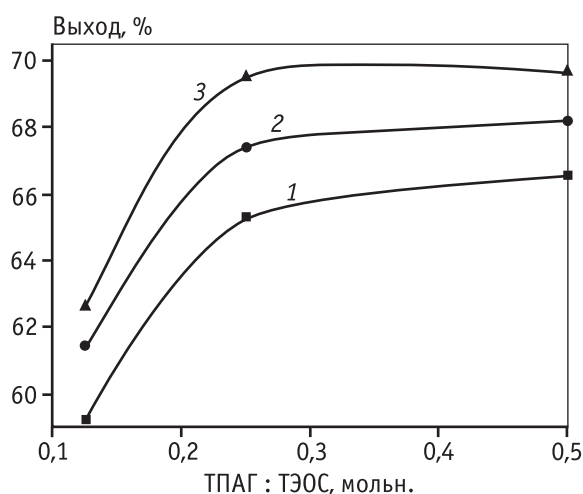


Рис. 4. Зависимости выхода глицидола (1), эпихлоргидрина (2), оксида пропилена (3) от исходного мольного отношения ТПАГ : ТЭОС (при степени превращения ПВ 70 %)

(< 3 %), что объясняется малым содержанием в рассматриваемом образце атомов Ti в тетракоординированном состоянии, обладающих каталитической активностью.

Проведенные исследования по синтезу титансодержащего цеолита при разных соотношениях ТПАГ с ТЭОС показывают, что ТПАГ : ТЭОС = 0,25÷0,5 (мольн.) обеспечивает максимальный выход оксида олефина.

Влияние перемешивания на стадии гидротермальной обработки

Для оценки влияния перемешивания на стадии гидротермальной обработки катализатора была получена серия образцов при мольном отношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : H₂O = 1 : 0,04 : 0,5 : 25 без перемешивания и с перемешиванием.

Для характеристики морфологии синтезированных образцов катализатора выполнены микрофотографии с использованием ПЭМ. Сравнение двух изображений показывает, что наличие перемешивания или его отсутствие при ГТО влияет на размеры получаемых частиц катализатора. На основании данных ПЭМ были построены гистограммы распределения размеров частиц катализатора (более 250 частиц для каждой гистограммы) и получены количественные данные о частицах без перемешивания (числитель) и с перемешиванием при частоте 2 с⁻¹ и амплитуде 0,05м (знаменатель): размер, нм, частиц в максимуме распределения — 8170/255; средний размер, нм, частиц — 9720/236; ширина, нм, распределения — 3550/36.

Видно, что при перемешивании на стадии ГТО размер образующихся частиц катализатора более однороден, чем без перемешивания. Кроме того, средний размер частиц, полученных без перемешивания, значительно больше соответствующего показателя для частиц, полученных с перемешиванием. Это объясняется появлением градиента температур, влияющего на равновесную растворимость в отсутствии перемешивания, необходимого для интенсивного зародышеобразования и равномерного роста кристаллов в реакторе. В более «горячей» зоне растворимость малых частиц больше, чем крупных; осаждение растворенных форм в «холодной» зоне интенсифицирует суммарные изменения дисперсности, приводя к росту уже имеющихся частиц золя (остальдово созревание [6]).

Зависимость выхода оксидов олефина при степени превращения ПВ 70 % от условий получения катализатора — с перемешиванием (числитель), без перемешивания (знаменатель): ОП — 69,23/60,78, ЭХГ — 68,29/60,24, ГЛ — 66,03/58,19.

На основании каталитических испытаний образцов титансодержащего цеолита, полученных с перемешиванием и без перемешивания, можно сделать вывод, что для получения максимального выхода оксидов олефина необходимо проводить ГТО при перемешивании.

Влияние температуры на стадии гидротермальной обработки

Для оценки влияния температуры на стадии ГТО была получена серия образцов катализатора при мольном отношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : H₂O = 1 : 0,04 : 0,25 : 25 при 130, 150, 170, 200 °С.

Каталитические испытания показали, что зависимость выхода оксидов олефина от температуры ГТО образцов катализатора имеет экстремальный характер (рис. 5).

По данным ИК спектроскопии повышение температуры на стадии ГТО в диапазоне 130—200 °С приводит к увеличению содержания титана в кристаллической решетке получаемого цеолита, а следовательно увеличивает каталитическую активность образцов и повышает выход оксидов олефинов. Однако отметим: у образца, гидротермически обработанного при 200 °С, снизилась каталитическая активность, по всей видимости вследствие того это объясняется тем, что включение титана в структуру цеолита при $t > 170$ °С происходит преимущественно

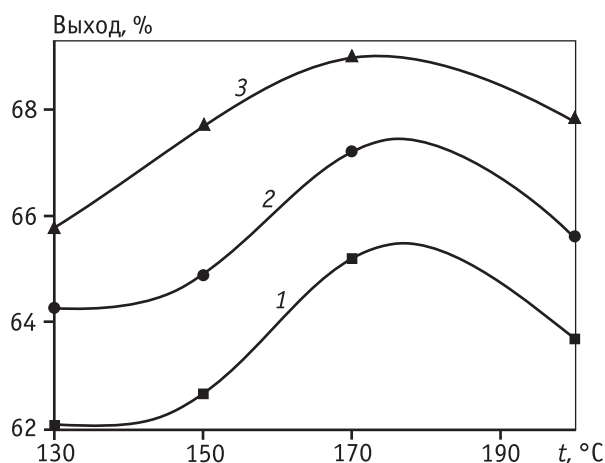


Рис. 5. Зависимости выхода глицидола (1), эпихлоргидрина (2), оксида пропилена (3) от температуры ГТО (при степени превращения ПВ 70 %)

но в гексакоординированном состоянии с образованием Т—О—Ti-связей, не обладающих каталитической активностью [4], а в результате наблюдается снижение выхода оксидов олефинов.

По результатам исследования образцов с помощью ПЭМ: с увеличением температуры ГТО уменьшаются размеры частиц образцов катализатора.

Показано, что ГТО при 170 °C позволяет получать титансодержащий цеолит, использование которого в реакции эпексидирования олефинов обеспечивает наибольший выход целевого продукта.

Влияние длительности гидротермической обработки

Для оценки влияния времени ГТО была синтезирована серия образцов катализатора при мольном отношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : Н₂O = 1 : 0,04 : 0,25 : 25 и, соответственно, выдержке 19, 40, 62, 83 ч.

Все полученные образцы, по данным рентгенографического анализа, высоко кристалличны (≈ 100 %), однако даже при этом, но малом времени ГТО активность образцов ниже, чем при такой же кристалличности и большей экспозиции вследствие того, что титан внедряется в каркас цеолита постепенно. Последнее становится заметно по увеличению относительной интенсивности соответствующей полосы в ИК спектрах образцов, с увеличением выдержки на стадии ГТО.

Установленные закономерности хорошо согласуются с каталитическими испытаниями образцов (рис. 6). Увеличение времени ГТО приводит к росту выхода оксидов олефина, который остается

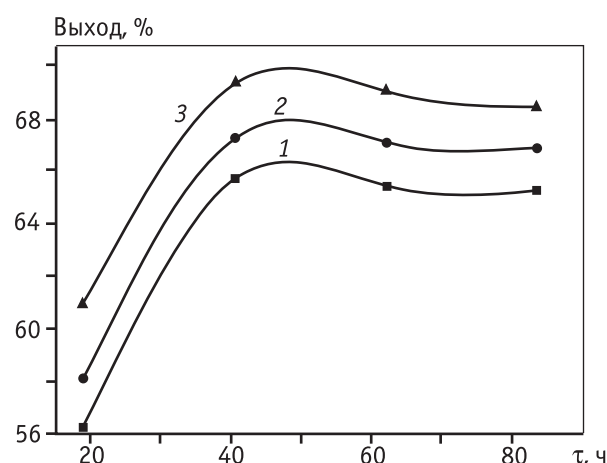


Рис. 6. Зависимости выхода глицидола (1), эпихлоргидрина (2), оксида пропилена (3) от времени ГТО (при степени превращения ПВ 70 %)

практически постоянным при выдержке образцов более 40 ч.

Таким образом, показано, что для обеспечения максимального выхода оксидов олефина оптимальное время ГТО титансодержащего цеолита — 40 ч.

Влияние природы промывающей жидкости

Для подбора наиболее эффективного растворителя, применяемого на стадии промывки, была получена серия образцов катализатора при мольном соотношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : Н₂O = 1 : 0,02 : 0,43 : 25, отличающаяся условиями промывки. В качестве промывающего растворителя использовались: ацетон, вода, изопропанол, метанол, 3 %-ный ПВ, смесь 3 %-ных ПВ и HCl, 3 %-ная HCl.

На рис. 7 представлены зависимости выхода оксидов олефина от растворителей применяемых на стадии промывки катализатора.

Разную каталитическую активность образцов можно объяснить неодинаковой степенью освобождения пор от органического структурообразующего основания.

В ряду растворителей, использованных для промывки катализатора: ацетон (Ац), изопропанол (ИП), вода (В), метанол (М) наблюдается увеличение выхода оксида олефина, что, видимо, связано с размером молекулы растворителя, и со способностью вымывать структурообразующий агент и примеси, адсорбированные кристаллами цеолита в процессе ГТО. Вода с наименьшим в рассматриваемом ряду размером молекулы из-за гидрофобности поверхности титансодержащего цеолита менее сма-

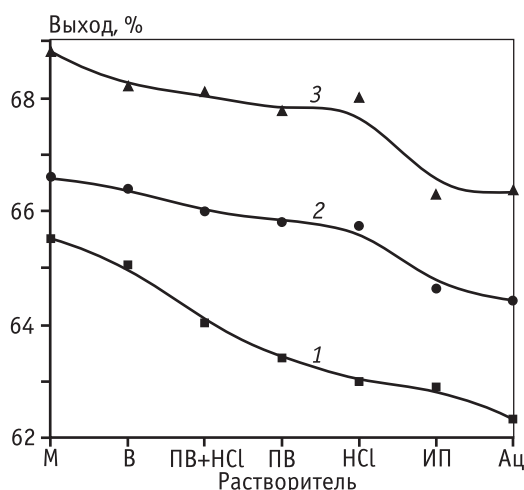


Рис. 7. Зависимости выхода глицидола (1), эпихлоргидрина (2), оксида пропилена (3) от растворителя применяемого на стадии промывки катализатора (при степени превращения ПВ 70 %)

чивает его и характеризуется более низкой вымывающей способностью по сравнению с метанолом.

Известно, что ПВ взаимодействует с TiO_2 , образуя ортотитановую кислоту H_4TiO_4 , растворимую в воде и разбавленных растворах кислот. В связи с этим для повышения каталитической активности образцов и более полного удаления анатаза и остатков структурообразующего агента из пор катализатора нами были исследованы в качестве промывающих жидкостей водные растворы ПВ, HCl (кислоты) и их смесь. Анализ ИК-спектров полученных образцов показал, что обработка водным раствором ПВ снижает относительную интенсивность характеристических полос, свидетельствуя, что титаносодержащий цеолит сохраняет свою структуру. Подобная обработка не приводит к увеличению его каталитической активности. Аналогичные результаты были получены для водных растворов HCl и $\text{HCl} + \text{ПВ}$. Показано, что применение воды в качестве промывающего агента с добавками ПВ, HCl (кислоты) или их смеси не приводит к повышению каталитической активности образцов, поэтому можно предположить, что при синтезе высоко активного и селективного катализатора жидкофазного окисления олефинов необходимо промывать титаносодержащий цеолит метиловым спиртом, либо водой.

Влияние температуры прокаливания

Для определения оптимальной температуры прокаливания катализатора была получена серия

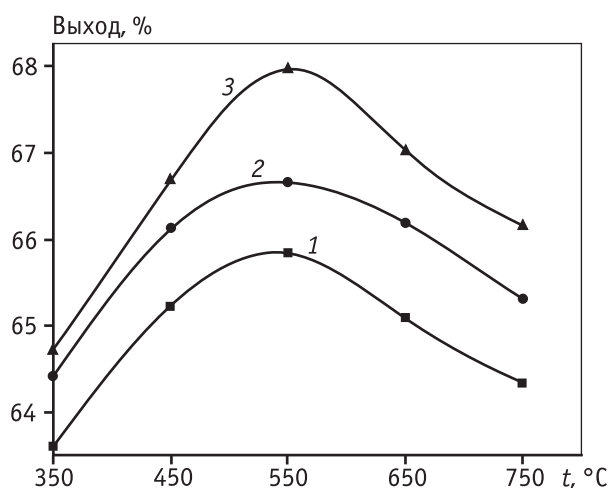


Рис. 8. Зависимости выхода глицидола (1), эпихлоргидрина (2), оксида пропилена (3) от температуры прокаливания титаносодержащего цеолита (при степени превращения ПВ 70 %)

образцов титаносодержащего цеолита при мольном отношении ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : H_2O = 1 : 0,025 : 0,43 : 25. Указанные образцы отличаются температурой прокаливания (рис. 8).

Низкий выход оксида олефина для образцов, полученных без прокаливания или при относительно невысоких температурах прокаливания, обусловлен, по-видимому, недостаточным удалением структурообразующего агента с внутренней поверхности катализатора.

При увеличении температуры прокаливания повышается выход целевого продукта, однако при $t > 550$ °C вновь наблюдается уменьшение выхода оксида олефина, обусловленное фазовыми переходами в структуре катализатора, приводящими к его частичному разрушению с образованием неактивной формы TiO_2 — рутила, о чем свидетельствует рост интенсивности соответствующей полосы на рентгенограмме.

Появление новой фазы — рутила приводит к уменьшению общей селективности процесса из-за уменьшения количества активной тетракоординированной формы титана в кристаллической решетке катализатора. Уменьшение количества активной формы титана подтверждается ИК спектроскопией.

С увеличением температуры прокаливания образуются агломераты, получаемые срастанием частиц одной или несколькими гранями.

Для максимального выхода оксида олефина прокаливать катализатор целесообразно при 550 °C.

Заключение

Впервые систематически исследована каталитическая активность титансодержащих цеолитов и найдены оптимальные условия его получения для процессов эпоксидирования олефинов.

Наиболее каталитически активны образцы, полученные при начальном мольном соотношении тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом 0,04—0,06, мольном соотношении тетрапропиламмония гидроксида с тетраэтоксисиланом 0,25—0,5, температуре гидротермальной обработки 170 °С в течение 40—60 ч.

Промывать титансодержащий цеолит следует либо деминерализованной водой, либо метиловым спиртом, прокалывать — при 550 °С.

Можно рекомендовать применение катализаторов подобного типа для селективного получения оксидов олефинов. В одинаковых условиях эпоксидирования олефинов при степени превращения ПВ 70 % достигаются выходы: оксида пропилена — 69,5 %, эпихлоргидрина — 67,4 %, глицидола — 65,3 %.

Литература

1. URL: <http://marketpublishers.com> (дата обращения 10.05.2008).
2. Huanxin Gao, Gongxuan Lu, Jishuan Suo, Shuben Li. Epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite 1 // *Applied Catalysis A: General*. 1996. № 138. P. 27.
3. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода // *Катализ в промышленности*. 2007. № 6. С. 13.
4. Ding Y., Gao Q., Wang B. et al. Some New Features on Synthesis of Titanium Silicalite-1 in a Non-TPAOH Inorganic Reactant Synthetic System // *Journal of Porous Materials*. 2005. № 12. P. 131.
5. Tuel A. Crystallization of TS-1 in the presence of alcohols: influence on Ti incorporation and catalytic activity // *Catalysis Letters*. 1998. Vol. 51. P. 59.
6. Промышленный катализ в лекциях № 1, 2005 / Под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2005.

УДК 665.64.097.3 : 542.973

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ДОБАВОК К КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В ЖИДКИХ ПРОДУКТАХ

© 2010 г. О.В. Потапенко,
В.П. Доронин, Т.П. Сорокина,
Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов

Учреждение РАН Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН, Омск

Введение

При устойчивой тенденции к переработке все более тяжелого высокосернистого сырья и в соответствии с техническим регламентом свойств бензинов, дизельных топлив и отдельных горюче-смазочных материалов постоянно ужесточаются требования к составу и качеству моторных топлив, в том числе бензина, с целью снижения вредных выбросов с выхлопными газами автомобильного транспорта. В частности, при переходе от стандарта Евро-2 к Ев-

ро-5 в бензине содержание серы уменьшено от 500 до 10 ppm.

На современных НПЗ топливного профиля с установками каталитического крекинга в псевдоожиженном слое доля высокооктановых бензиновых компонентов с этих установок достигает 40 % от всего бензинового фонда.

Более 90 % серы в товарные бензины поступает с бензином крекинга. Для снижения содержания