

СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ИЗОБУТИЛЕНА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Чистов¹ Д.Л., Пономарева^{1,2} О.А., Коц¹ П.А., Иванова^{1,2} И.И.

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,

²ИНХС РАН, Москва

E-mail: oaronomareva@phys.chem.msu.ru

В настоящее время в промышленности изопрен, являющийся мономером многотоннажных процессов синтеза изопреновых каучуков, получают из формальдегида и изобутилена в две стадии. Недостатками этого процесса являются наличие двух стадий, низкая селективность по изопрену, использование серной кислоты в качестве катализатора на первой стадии процесса, ведущее к коррозии оборудования и экологическим проблемам. Актуальной и важной задачей является разработка одностадийного процесса получения изопрена с использованием гетерогенных катализаторов. Перспективными катализаторами данного процесса являются цеолиты, которые обладают форм-селективными свойствами, регенерируются, их кислотно-основные свойства могут быть легко модифицированы.

Целью настоящей работы было изучение одностадийного газофазного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах, исследование влияния природы и содержания активных центров на физико-химические и каталитические свойства полученных образцов.

В качестве катализаторов исследовали AlBEA с различным содержанием алюминия (Si/Al = 12, 25, 75, 150), ZrBEA, SnBEA, NbBEA, полученные методами изоморфного замещения и пропитки из раствора деалюминированного цеолита AlBEA (Si/Zr, Si/Sn = 200, Si/Nb = 25, 33, 50, 100, 200). Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, ИКС адсорбированного СО, рентгеновского флуоресцентного анализа, ТПД аммиака, СЭМ, РФА. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 300 °С, массовой скорости подачи сырья $i\text{-C}_4\text{H}_8 = 3,85$ г/ч, $\text{CH}_2\text{O} = 1,09$ г/ч, мольном отношении формальдегид: изобутилен 1:5.

По данным ИКС адсорбированного Ру в изоморфнозамещенных цеолитах количество кислотных центров Бренстеда (БКЦ) увеличивается в ряду AlBEA>NbBEA>SnBEA≈ZrBEA, при этом количество кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) изменяется в обратной последовательности.

По данным ТПД NH_3 , количество активных центров в серии алюминий-содержащих цеолитов прямо пропорционально количеству алюминия в катализаторе; в случае ниобия

данная зависимость имеет максимум, что может быть связано с агломерацией частиц, содержащих ниобий, на поверхности цеолита. Данные ТПД NH_3 согласуются с результатами ИКС CO , где максимальная интенсивность полосы 2191 см^{-1} , соответствующей адсорбции CO на ЛКЦ, наблюдается на образце с $\text{Si/Nb} = 33$.

Каталитические исследования показали, что съём изопрена увеличивается в ряду $\text{ZrBEA} < \text{SnBEA} < \text{NbBEA} < \text{AlBEA}$, что коррелирует с содержанием БКЦ в образцах, тогда как образование основного побочного продукта оксида углерода (II), образующегося при разложении формальдегида, растёт с увеличением количества ЛКЦ.

Изучение образцов с разным отношением Si/Nb , полученных методом пропитки из раствора, показало, что наиболее активным оказался образец с $\text{Si/Nb} = 33$, обладающий наибольшим количеством кислотных центров. Конверсия формальдегида на нем составила 45% при этом селективность по изопрену не превышала 10%, что согласуется с данными ИК адсорбированного CO , из которых следует, что этот образец обладает наибольшим количеством ЛКЦ, ответственных за разложение формальдегида с образованием CO . Наиболее селективным оказался образец с $\text{Si/Nb} = 50$, селективность по изопрену на котором составила 20 % мольн.

Для AlBEA активность катализаторов растёт при увеличении количества алюминия в структуре, что коррелирует с ростом количества БКЦ в образцах.

Сравнение каталитических свойств Al- и Nb- содержащих BEA показало, что при близких конверсиях формальдегида селективность образования изопрена выше на Al- содержащих BEA .

Таким образом, наиболее эффективными катализаторами одностадийного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена являются Al- и Nb- содержащие цеолиты. Причиной высокой активности этих цеолитов является наличие БКЦ; найдена корреляция между концентрацией БКЦ и производительностью катализаторов по изопрену. Наиболее активным в получении изопрена оказался AlBEA с $\text{Si/Al} = 12$, на котором конверсия формальдегида составила 50%, селективность по изопрену 31 мольн.%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).