

DOI: 10.15643/vnpm-2023-55

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ C₅ НА ЦЕОЛИТАХ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Серебренников Д.В., Григорьева Н.Г., Кутенов Б.И.

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория приготовления катализаторов, Уфа, Россия*

e-mail: d25c25@yandex.ru

Олигомеризация легких олефинов – это хорошо известная эффективная технология производства экологически чистых синтетических топлив, таких как бензин, реактивное топливо и дизельное топливо, которые не содержат серы и ароматических соединений. Фосфорная кислота, нанесенная на двуокись кремния (также известная как твердая фосфорная кислота -SPA-), была первым промышленным катализатором олигомеризации, разработанным фирмой UOP в 1935 году [1]. Однако этот катализатор имеет различные недостатки: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизация. В 1980-х годах исследователи фирмы Mobil разработали гетерогенный катализатор на основе цеолита ZSM-5, который позволил получать олигомеры, пригодные для использования в качестве компонентов бензина или дизельной фракции, в зависимости от условий эксплуатации процесса. К сожалению, цеолитные катализаторы быстро дезактивируются, вследствие пространственных затруднений, создаваемых их микропористой кристаллической решеткой для перемещения молекул олигомеров, и блокировки цеолитных микропор [2]. В последние годы активно развиваются методы синтеза микро-мезопористых цеолитов, позволяющих уменьшить диффузионные затруднения [3].

Цель данной работы – разработка эффективного способа олигомеризации пентенов в присутствии каталитических систем на основе цеолитов с иерархической пористой структурой.

Установлено, что использование в олигомеризации олефинов C₅ цеолитных катализаторов с микро-мезо- (H-Beta_{DA}) и микро-мезо-макропористой структурой (H-Yh) приводит к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением, чем на микропористых цеолитах. При этом каталитическая активность иерархических цеолитов не уступает или превосходит активность микропористых катализаторов. Выход олигомеров пент-1-ена на катализаторах с иерархической пористой структурой достигает 93% (цеолиты H-Beta_{DA}, H-Yh), олигомеров изоамиленов - 80% (цеолит H-Yh), среди олигомеров на долю димеров приходится менее 70%, остальное составляют более высокомолекулярные соединения – C₁₅₊. На микропористых цеолитах H-Y и H-Beta выход олигомеров достигает 75-80%, в составе олигомеров 60-70% приходится на долю димеров пентенов.

В результате изучения структурных особенностей полученных олигомеров методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии показано, что разветвленность димеров пент-1-ена увеличивается при переходе к широкопористым цеолитам с трехмерной системой каналов и иерархическим цеолитам: H-ZSM-12 < H-Y ≈ H-Yh < H-Beta. Аналогичные зависимости получены при исследовании структурных характеристик тримеров пент-1-ена.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Литература

1. Ipatieff V.N. // Industrial & Engineering Chemistry. 1935. V. 27. № 9. P. 1067-1069.
2. Nicholas C.P. // Applied Catalysis A: General. 2017. V. 543. P. 82-97.
3. Corma A., Martinez C., Dostkocil E. // Journal of Catalysis. 2013. V. 300. P. 183-196.