

УДК 544.478.03

## ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗУЮЩЕГО НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ВЕА

© 2018 г. Т. О. Бок<sup>1,\*</sup>, Е. П. Андриако<sup>1,2</sup>, Е. Е. Князева<sup>1,3</sup>, С. В. Коннов<sup>1</sup>, И. И. Иванова<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>РХТУ имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: bok@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

Изучено влияние различных типов связующего: гидроокись алюминия (образец К-1), силикагель (образец К-2), псевдобемит (образец К-3), смесь каолина и силиказоля (образец К-4), смесь каолина и гидроокиси алюминия (образец К-5) на совокупность текстурных, кислотных и каталитических свойств катализаторов на основе нанокристаллического цеолита ВЕА. Показано, что введение гидроокиси алюминия, силикагеля, а также смеси каолина и гидроокиси алюминия в качестве связующих не приводит к блокировке пористой структуры цеолита, в то время как при введении псевдобемита и смеси каолина и силиказоля в состав катализатора наблюдается уменьшение объема микропор. С использованием метода ТПД  $\text{NH}_3$  установлено, что использование в качестве связующего гидроокиси алюминия, псевдобемита, смеси каолина и гидроокиси алюминия приводит к росту количества кислотных центров катализатора по сравнению с исходным цеолитом ВЕА-25. Наблюдаемые изменения связаны с миграцией алюминия из связующего в структуру цеолита с образованием новых кислотных центров, что подтверждается данными ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$ . Предположено, что увеличение кислотности для образца К-4 связано с взаимодействием оксида кремния с внеклеточным алюминием цеолита ВЕА. По активности в реакции алкилирования бензола пропиленом катализаторы образуют ряд: К-1 > К-3 > К-2 > К-5 ≈ ВЕА > К-4, что коррелирует с количеством кислотных центров в образцах. Наилучшие показатели процесса были достигнуты для образца К-1, продемонстрировавшего стабильную работу во времени в течение 10 часов с селективностью по продуктам алкилирования (кумол + ДИПБ) 99.7%, селективностью по кумолу 89.7 мас. % при 100% конверсии пропилена.

**Ключевые слова:** алкилирование, нанокристаллический цеолит, бензол, пропилен.

**DOI:** 10.1134/S0028242118050192

### ВВЕДЕНИЕ

Алкилирование бензола пропиленом является одним из общих процессов в нефтехимической промышленности, поскольку позволяет получать изопропилбензол (ИПБ), являющийся ценным промежуточным продуктом в производстве фенола и ацетона. Классическими промышленными катализаторами для данного процесса являются катализаторы Фриделя–Крафтса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ) и твердая фосфорная кислота, использование которых вызывает множество проблем, связанных с безопасностью, коррозией и утилизацией отходов [1, 2]. Наиболее эффективными и экологичными катализаторами для получения ИПБ являются цеолиты ВЕА, MCM-22, ZSM-5, Y, морденит [3–7].

Ряд каталитических исследований показывает, что использование широкопористого цеолита ВЕА с высокой концентрацией кислотных центров (с низким отношением Si/Al в цеолите) при температурах около 200°C обеспечивает наиболее высокие показатели селективности и выхода кумола, а также образование наименьшего количества пропиленовых олигомеров и н-пропилбензола [8–10].

Цеолиты традиционно получают в виде мелкокристаллических порошков. Для использования в качестве катализаторов цеолитный порошок проходит стадию формовки со связующим для придания ему необходимой формы. В качестве связующего вещества для катализаторов используются аморфный силикат, оксиды и гидроксиды алюминия, псевдобемит, а также различные глины (каолин, монтмориллонит, бентонит) [11–13].

**Таблица 1.** Характеристики использованных связующих веществ

Связующее вещество	Марка, производитель	$S$ пор, м <sup>2</sup> /г	$V$ пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм
Al(OH) <sub>3</sub>	ЗАО “Промышленные катализаторы”	262	0.16	5
Силикагель	Приготовлен в лаборатории путем взаимодействия растворов силиката натрия и сульфата аммония	280	0.50	18
Псевдобемит	Pural SB-1, SASOL	260	0.41	6
Каолин	Просьяновское месторождение, Украина	18	0.04	24
Силиказоль	Ludox HS-40, Aldrich	—	—	—

Обычно связующее является инертным и не проявляет каталитической активности, однако взаимодействие между связующим и цеолитом может оказывать сильное влияние на активность, селективность и стабильность работы катализатора [14].

Несмотря на большое количество патентной литературы по составу катализаторов (в том числе типу и количеству связующего), в научной литературе ограничена информация, позволяющая корректно оценить влияние типа связующего на свойства катализатора. Разработка научных основ приготовления катализаторов с использованием связующего различной природы имеет большое практическое значение.

В данной работе было исследовано влияние различных типов связующего на физико-химические и каталитические свойства катализатора алкилирования бензола пропиленом на основе нанокристаллического цеолита ВЕА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Для приготовления катализаторов использовали нанокристаллический цеолит ВЕА с размером кристаллов 200–400 нм и мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24.8$  (ВЕА-25), синтезированный в соответствии с [15] с использованием силикагеля в качестве источника кремния.

Для получения  $\text{NH}_4$ -формы цеолита ВЕА проводили 3-кратный ионный обмен в 0.1 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при температуре 80°C и перемешивании.

Для получения гранулированных катализаторов в качестве связующих использовали гидроокись алюминия ( $\text{Al(OH)}_3$ ) (образец К-1), силикагель (образец К-2), псевдобемит (образец К-3), смесь каолина и силиказоля (образец К-4), смесь каолина и гидроокиси алюминия (образец К-5). Характеристики материалов, использованных в

качестве связующего, представлены в табл. 1. Содержание связующего в катализаторах составляло 30 мас. %. При использовании смеси каолина и силиказоля в качестве связующего мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в смеси составляло 15, а при использовании смеси каолина и гидроокиси алюминия мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равнялось 1.

Для гранулирования цеолита со связующим готовили суспензию цеолита в воде, в суспензию добавляли расчетное количество связующего вещества и механически перемешивали полученную смесь до гомогенного состояния. Гомогенизированную пасту формовали на перфорированной пластине из фторопласта с получением цилиндрических гранул диаметром и высотой 3 мм. В случае катализаторов, приготовленных с использованием гидроксида алюминия и псевдобемита, для улучшения прочностных характеристик в процессе гранулирования к смеси добавляли азотную кислоту в качестве пептизатора в количестве 5–10 мас. % в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сформованные гранулы подсушивали при комнатной температуре в течение 12 ч и высушивали при температуре 100°C в течение 24 ч. Полученные катализаторы прокаливали при температуре 500°C в течение 6 ч в токе воздуха.

### *Характеристика катализаторов*

Фазовый анализ полученных образцов проводили с использованием дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 5–50 град 2 $\theta$  с шагом 0.05 град, ширина щелей 1 мм, время регистрации в точке 3 с.

Пористую структуру образцов исследовали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Съёмку изотерм низкотемпературной адсорбции азота проводили по стандартной методике на порометре

ASAP 2010 (Micromeritics). Определение характеристик макропористой структуры проводили на ртутном порозиметре AutoPore 9605 (Micromeritics). Удельную поверхность и объем микропор (с диаметром менее 2 нм согласно классификации ИЮПАК) определяли на основании расчетов изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с использованием метода t-plot. Объем мезопор размером 2–50 нм определяли по методу ВЖН. Объем макропор определяли методом ртутной порометрии по объему ртути, поглощенной макропорами образца диаметром более 50 нм.

Спектры ЯМР ВМУ  $^{27}\text{Al}$  получали на приборе VARIAN Unity Inova AS-500. Химический сдвиг  $^{27}\text{Al}$  откалиброван относительно  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Химический состав связующих компонентов, исходного цеолита и гранулированных на его основе катализаторов определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL Perform'X с родиевой трубкой 3.5 кВт.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Эксперименты проводились на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании "УНИСИТ" (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при 500°C в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре 60°C в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100°C. Эксперимент по ТПД  $\text{NH}_3$  проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры 8°/мин, выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

#### *Каталитические эксперименты*

Каталитические свойства образцов изучали в реакции алкилирования бензола пропиленом в проточной каталитической установке, оборудованной реактором с неподвижным слоем катализатора при давлении 3 МПа, температуре 170°C, массовой скорости подачи сырья 8 и 1600 г/г·ч, в токе азота 30 мл/мин, мольном соотношении бензол/пропилен 10 к 1. В начале эксперимента навеску катализатора фракцией 0.25–0.5 мм разбавленную кварцем фракцией 0.25–0.5 мм загружали в реактор. Реактор с катализатором помещали в печь, ее температуру поддерживали постоянной с точностью  $\pm 1^\circ$  с помощью регулятора температуры. Температуру реакционной зоны контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещенной в слое катализатора. Смесь бензола и пропилена подавали в реак-

тор с помощью поршневого насоса. До подачи реакционного сырья все катализаторы проходили предобработку при 350°C в течение 30 мин в токе азота 30 мл/мин, после чего температуру снижали до температуры реакции.

Газообразные и жидкие продукты реакции анализировали на жидкостных хроматографах Кристалл-2000М фирмы "Хроматэк Аналитик" с пламенно-ионизационными детекторами, с использованием кварцевых капиллярных колонок с нанесенной фазой SE-30 (30 м). В качестве газа-носителя использовали азот.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические характеристики катализаторов*

Свойства исходного цеолита ВЕА и катализаторов, гранулированных с различными связующими, были изучены с использованием комплекса физико-химических методов.

Согласно данным РФА, кристаллическая структура цеолита ВЕА сохранялась при введении различных типов связующего. На дифрактограммах образцов К-1 и К-3, приготовленных с использованием гидроксида алюминия и псевдобемита, наблюдалось появление рефлексов, характерных для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Рефлексов, соответствующих другим кристаллическим фазам, обнаружено не было.

Характеристики микропористой структуры и величины концентраций кислотных центров для цеолита ВЕА и гранулированных катализаторов, приготовленных на его основе, представлены в табл. 2. Полученные результаты показывают, что введение связующего в случае образцов К-1, К-2, К-5 не оказывает влияния на объем микропор, в то время как использование псевдобемита и смеси силиказоля и каолина в качестве связующих (образцы К-3 и К-4) приводит к падению объема микропор, что, по-видимому, связано с частичной блокировкой пористой структуры цеолита.

На основании совокупности адсорбционных данных, полученных методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и ртутной порометрии, гранулированные катализаторы обладали разной текстурой. Различия образцов заключались в соотношении мезо- и макропор в гранулах (рис. 1). Наибольший объем мезопор 0.38 и 0.26  $\text{см}^3/\text{г}$  был достигнут в образцах К-2 и К-3, что может быть предположительно связано с высокой дисперсностью частиц силикагеля и псевдобемита. Наибольший объем макропор 0.33  $\text{см}^3/\text{г}$  был получен в образце К-5 при использовании смеси каолина и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

С использованием метода ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{27}\text{Al}$  было изучено взаимодействие цеолита и связующих веществ. На спектре ЯМР

**Таблица 2.** Характеристики цеолита ВЕА-25 и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов

Катализатор	Связующее вещество	$V_{\text{микропор}}$ , см <sup>3</sup> /г		Концентрация кислотных центров $a_0$ (NH <sub>3</sub> ), мкмоль/г	
		*	**	*	**
ВЕА-25	—	0.19	0.19	900	900
К-1	Al(OH) <sub>3</sub>	0.13	0.19	844	1206
К-2	Силикагель	0.13	0.18	714	1020
К-3	Псевдобемит	0.11	0.16	763	1090
К-4	Каолин + силиказоль	0.10	0.15	578	825
К-5	Каолин + Al(OH) <sub>3</sub>	0.13	0.19	704	1005

\* В расчете на 1 г катализатора, \*\* в расчете на 1 г цеолита.

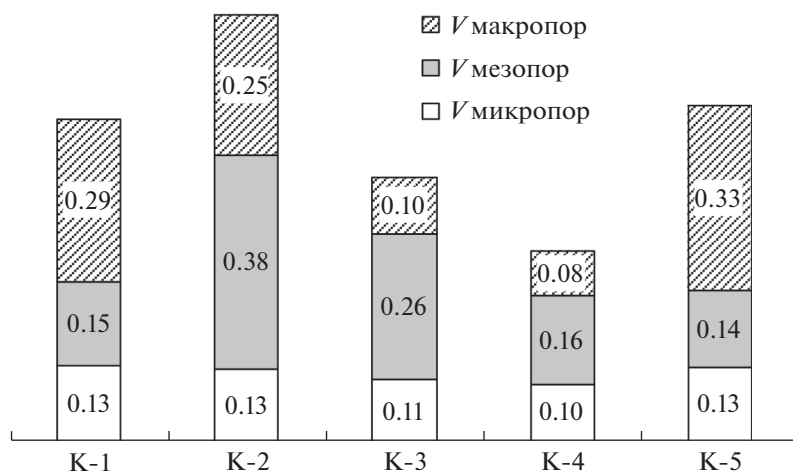
ВМУ на ядрах <sup>27</sup>Al Н-формы цеолита ВЕА-25 присутствуют 2 сигнала: сигнал около 55 ppm, соответствующий тетраэдрическому алюминию в структуре цеолита и сигнал около 0 ppm, соответствующий алюминию в октаэдрическом окружении (рис. 2). Наличие октаэдрического алюминия в цеолите ВЕА соответствует литературным данным, согласно которым в ходе процедуры детемплатирования и ионного обмена алюминий частично меняет тетраэдрическую координацию на октаэдрическую [16].

Для образцов, гранулированных с использованием гидроокиси алюминия и псевдобемита (К-1, К-3, К-5), в спектрах ЯМР ВМУ на ядрах <sup>27</sup>Al наблюдается появление дополнительных сигналов: широкого сигнала около 9 и плеча около 66 ppm, характерных для октаэдрического и тетраэдрического алюминия связующего  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно [17]. Более низкая интенсивность данных сигналов для образца К-5 связана с меньшим количеством введенного гидроксида алюминия в составе связующего, а увеличение интенсивности пика около 0 ppm связано с присутствием второго компонента связующего — каолина. Очевидно, при

прокаливании катализатора при 500°C не была достигнута полная аморфизация каолина, в результате чего в спектре появился сигнал около 0 ppm, соответствующий слоям октаэдрического алюминия в структуре каолина [18].

Согласно литературным данным, при приготовлении гранулированных катализаторов может происходить взаимодействие связующего с внешней поверхностью цеолитных кристаллов, в результате чего может меняться состав поверхности, например, происходит встраивание алюминия в каркас цеолита [19, 20]. Для подтверждения этого предположения было исследовано координационное состояние алюминия в непрокаленном и прокаленном связующем, а также в смеси порошков Н-формы цеолита ВЕА и прокаленного гидроксида алюминия (рис. 3).

Представленные на рис. 3 ЯМР-спектры <sup>27</sup>Al образцов показывают, что перед прокаливанием весь алюминий в связующем Al(OH)<sub>3</sub> находится только в октаэдрическом окружении, о чем свидетельствует наличие единственного сигнала около 9 ppm в ЯМР спектре (рис. 3, а). После прокаливании координационное состояние алюми-



**Рис. 1.** Соотношение объема микро-, мезо- и макропор (см<sup>3</sup>/г катализатора) в гранулированных катализаторах.

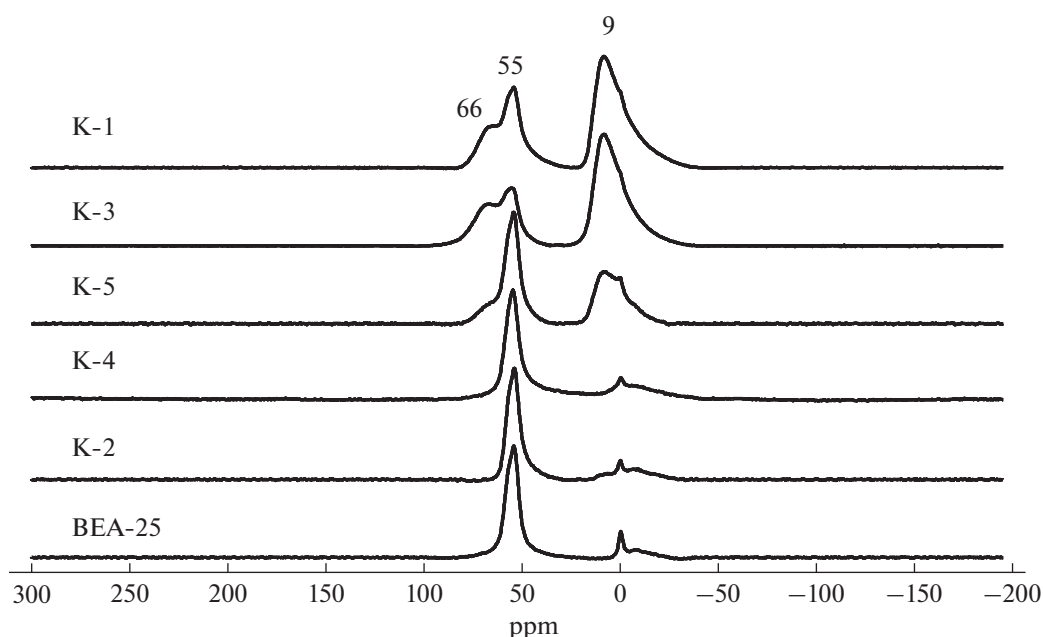


Рис. 2. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  Н-формы цеолита ВЕА и катализаторов К-1–К-5.

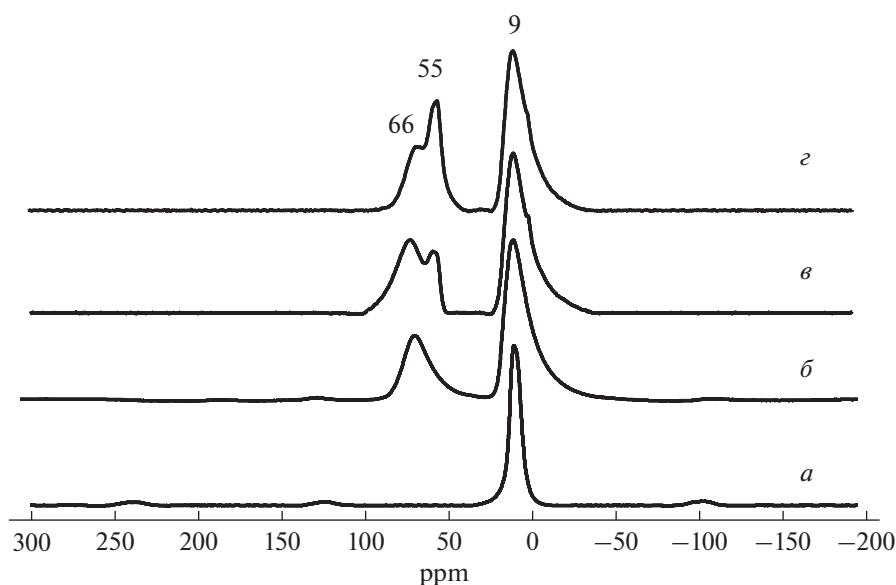


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  образцов: (а) непрокаленный  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный прокаливанием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , (в) смесь порошков Н-формы цеолита ВЕА-25 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного прокаливанием  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , (г) катализатор К-1.

ния в связующем изменяется, и в спектре ЯМР ВМУ  $^{27}\text{Al}$  наряду с сигналом около 9 ppm появляется широкий сигнал около 66 ppm, характерный для тетраэдрического алюминия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3б). Сравнение спектра ЯМР ВМУ  $^{27}\text{Al}$  катализатора К-1, полученного грануляцией с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и последующим прокаливанием, со спектрами ЯМР смеси порошков цеолита ВЕА-25 и прокаленного

$\text{Al}(\text{OH})_3$  (массовое соотношение в смеси 70% к 30%, соответственно) показывает различную интенсивность сигналов, характерных для тетраэдрического алюминия в цеолите и связующем (рис. 3, в, г). Увеличение интенсивности сигнала около 55 ppm для образца К-1 после грануляции и последующем прокаливании может являться доказательством взаимодействия связующего с цео-

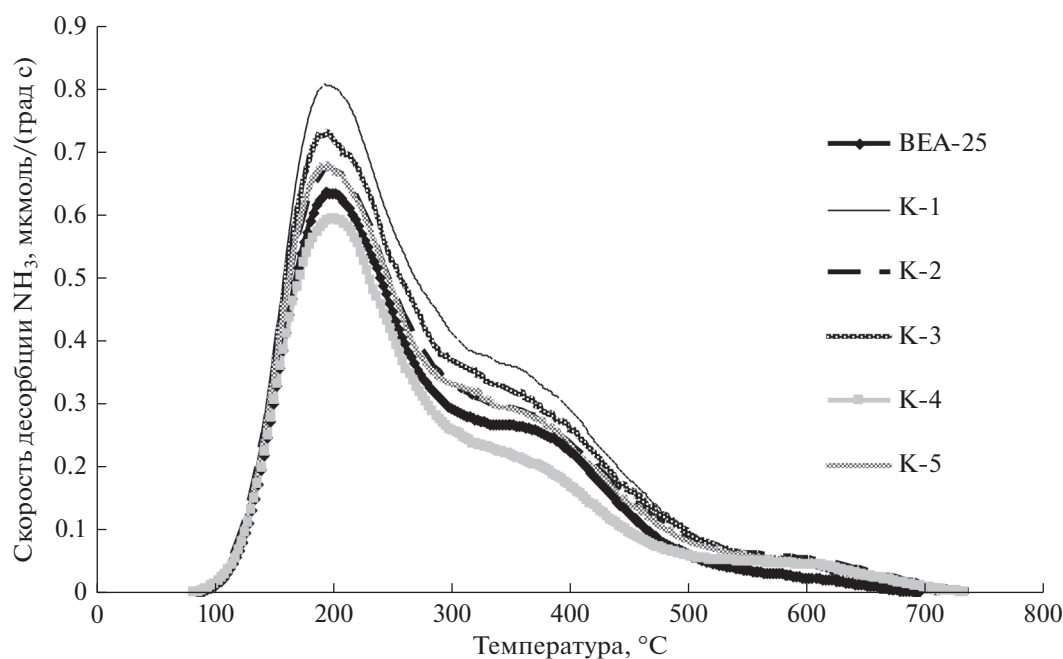


Рис. 4. Спектры ТПД  $\text{NH}_3$  образцов.

литом, приводящим к встраиванию алюминия в тетраэдрические позиции каркаса цеолита и образованию новых кислотных центров.

Кислотные свойства образцов были изучены с использованием метода ТПД  $\text{NH}_3$ . На спектрах ТПД  $\text{NH}_3$  (рис. 4) присутствуют два пика с четко выраженными максимумами, свидетельствующих о присутствии в образцах двух типов кислотных центров: слабых центров с максимумом термодесорбции около  $200^\circ\text{C}$  и сильных центров с максимумом термодесорбции  $380\text{--}400^\circ\text{C}$ . Идентичное положение максимумов термодесорбции аммиака на кривых ТПД  $\text{NH}_3$  указывает на то, что использование связующего не влияет на силу кислотных центров.

Согласно данным табл. 2 и рис. 4, введение связующего в образцах К-1, К-3 и К-5 приводит к росту концентрации кислотных центров по сравнению с исходным цеолитом, что, как показано выше, может быть связано с образованием кислотных центров в результате взаимодействия связующего с поверхностью кристаллов цеолита ВЕА.

Увеличение кислотности для образца К-2 по сравнению с исходным цеолитом может быть связано с образованием дополнительных кислотных центров в катализаторе за счет взаимодействия оксида кремния с внещелочным алюминием на поверхности кристаллов цеолита [21]. Подтверждением этого предположения может являться уменьшение интенсивности сигнала около 0 ppm, соответствующего алюминию в октаэдрической позиции, в спектре ЯМР ВМУ на ядрах  $^{27}\text{Al}$  образ-

ца К-2 по сравнению со спектром ЯМР цеолита ВЕА (рис. 2).

#### Алкилирование бензола пропиленом

Каталитические свойства цеолита ВЕА-25 и полученных гранулированных катализаторов были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом. В табл. 3 представлены показатели процесса в течение времени стабильной работы катализатора (1.5 ч) при  $\text{WHSV} = 1600 \text{ г/г} \cdot \text{ч}$ . Основными продуктами реакции были кумол и диизопропилбензол (ДИПБ), кроме того, в незначительных количествах наблюдали триизопропилбензол (ТИПБ) и *n*-пропилбензол.

Сравнение каталитических показателей образцов в реакции алкилирования бензола пропиленом показывает, что по активности катализаторы образуют следующий ряд:  $\text{K-1} > \text{K-3} > \text{K-2} > \text{K-5} \approx \text{ВЕА} > \text{K-4}$ , что коррелирует с количеством кислотных центров в образцах по данным ТПД аммиака. Так, самая высокая начальная скорость превращения пропилена была достигнута для образца К-1 ( $220 \text{ г/г} \cdot \text{ч}$ ), характеризующегося наибольшим количеством кислотных центров, в то время как уменьшение количества кислотных центров по сравнению с исходным катализатором ВЕА-25 приводило к наименьшей скорости превращения пропилена для образца К-4 ( $115 \text{ г/г} \cdot \text{ч}$ ).

Селективности по различным продуктам алкилирования бензола пропиленом представлены в табл. 3. Для всех изученных образцов селективность по кумолу превысила 90%. Наибольшая се-

**Таблица 3.** Показатели процесса алкилирования бензола пропиленом для цеолита ВЕА-25 и гранулированных цеолитсодержащих катализаторов при  $WHSV = 1600$  г/г · ч

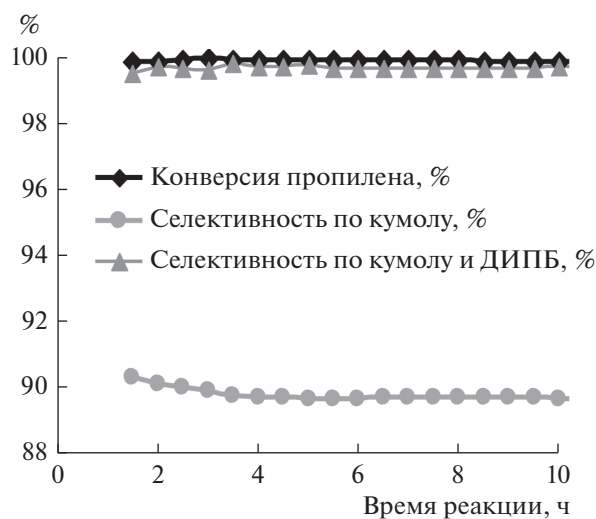
Показатели процесса	Катализатор					
	ВЕА-25	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5
Начальная скорость превращения $C_3H_6$ , г/г · ч	190	220	200	210	115	200
Селективность по продуктам при конверсии 60–40%						
Кумол, мас. %	92.9	93.6	95.0	93.7	95.6	93.3
ДИПБ, мас. %	6.9	6.2	4.8	6.1	4.3	6.5
ТИПБ, мас. %	0.03	0.02	0	0.02	0	0.03
<i>n</i> -Пропилбензол, мас. %	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03
Выход кумола, %	57.8	66.0	61.8	62.4	39.2	58.1
Выход продуктов алкилирования (кумол + ДИПБ), %	62.1	70.3	64.9	66.4	40.9	62.2

Селективность по кумолу наблюдалась для образца К-4, что может быть связано с более низким содержанием кислотных центров для данного образца, обеспечивающим снижение вклада вторичных процессов [22]. Кроме того, частичная блокировка пористой структуры цеолита связующим (табл. 2) приводит к диффузионным затруднениям для молекул диизопропилбензола, что также положительно влияет на селективность образования кумола. Повышение количества кислотных центров для других образцов приводит к незначительному падению селективности образования кумола.

С целью определения характеристик стабильной работы катализатора наиболее активный катализатор К-1 был испытан в алкилировании бензола пропиленом при давлении 3 МПа, температуре 170°C, массовой скорости подачи сырья 8 ч<sup>-1</sup>, в то-

же азота 30 мл/мин, мольном соотношении бензол/пропилен = 1 : 10 (рис. 5). Было показано, что данный катализатор обеспечивает конверсию 100%, селективность по сумме продуктов алкилирования (кумол + ДИПБ) 99.7 мас. %, селективность по кумолу 89.7 мас. % в течение 10 часов эксперимента.

Таким образом, было показано, что введение в качестве связующего гидроокиси алюминия позволяет получить наиболее активный катализатор алкилирования бензола пропиленом за счет встраивания алюминия из связующего в структуру цеолита и создания новых кислотных центров. Снижение количества кислотных центров и блокировка пористой структуры катализатора при добавлении в качестве связующего смеси каолина и силиказоля, приводит к незначительному росту селективности по кумолу с одновременным падением активности катализатора.

**Рис. 5.** Показатели процесса для катализатора К-1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние различных типов связующего (гидроокись алюминия, силикагель, псевдобемит, смесь каолина и силиказоля, смесь каолина и гидроокиси алюминия) на текстурные, кислотные и каталитические свойства катализаторов на основе нанокристаллического цеолита ВЕА. Показано, что введение гидроокиси алюминия, силикагеля и смеси каолина и гидроокиси алюминия в качестве связующего не приводит к блокировке пористой структуры цеолита, в то время при введении псевдобемита и смеси каолина и силиказоля в качестве связующих наблюдается уменьшение объема микропор. Использование в качестве связующего гидроокиси алюминия, силикагеля, псевдобемита, а также смеси каолина и гидроокиси алюминия приводит к росту количества кислотных центров катализатора

по сравнению с исходным цеолитом бета, что связано с миграцией алюминия из связующего в структуру цеолита с образованием новых кислотных центров, а также взаимодействием силикагеля с внеклеточным алюминием цеолита ВЕА. Сравнение каталитических показателей катализаторов в процессе алкилирования бензола пропиленом показало, что по активности катализаторы ВЕА со связующим образуют следующий ряд: К-1 > К-3 > К-2 > К-5 ≈ ВЕА > К-4, что коррелирует с количеством кислотных центров в образцах по данным ТПД аммиака. Наилучшие показатели процесса были достигнуты на образце К-1, который работал стабильно в течение 10 часов и показал селективность по продуктам алкилирования (кумол + ДИПБ) 99.7%, селективность по кумолу 89.7 мас. % при 100% конверсии пропилена.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jones E.K., Dettner D.D. // Patent US № 2860173. 1958.
- Miki. H. // Patent US № 4347393. 1982.
- Corma A., Martinez-soria V., Schnoefeld E. // J. Catal. 2000. V. 192. P. 163.
- Wichterlova B., Cejka J., Zilkova N. // Microporous Mater. 1996. V. 6. P. 405.
- Becker K.A., Karge H.G., Streubel W.D. // J. Catal. 1973. V. 28. P. 403.
- Pradhan A.R., Rao B.S. // J. Catal. 1991. V. 132. P. 79.
- Kaeding W.W., Holland R.E. // J. Catal. 1988. V. 109. P. 212.
- Halgeri A.B., Jagannath D. // Appl. Catal. A.: Chem. 1999. V. 181. P. 347.
- Siffert S., Gaillard L., Su B.-L. // J. Mol. Catal. A. 2000. V. 153. P. 267.
- Perego C., Amarilli S., Millini R., Bellussi G., Girotti G., Terzoni G. // Microporous Mater. 1996. V. 6. P. 395.
- Choudhary V.R., Devadas P., Kinage A.K., Guisnet M. // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 162. P. 223.
- Canizares. P., Duran A., Dorado F., Carmona M. // Appl. Clay Sci. 2000. V. 16. P. 273.
- Dorado F., Romero R., Canizares P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 3428.
- Hargreaves J.S.J., Munnoch A.L. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 1165.
- Bok T.O., Onuchin E.D., Zabil'skaya A.V., Konnov S.V., Knyazeva E.E., Panov A.V., Kleimenov A.V., Ivanova I.I. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 12. P. 1160.
- Perez-Pariente J., Sanz J., Fornes V., Corma A. // J. Catal. 1990. V. 124. P. 217.
- Chang C.D., Chu C.T.-W., Miale J.N., Bridger R.F., Calvert R.B. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 8143.
- Fabbri B., Gualtieri S., Leonardi C. // Appl. Clay Sci. 2013. V. 73. P. 2.
- Shihabi D.S., Garwood W.E., Chu P., Miale J.M., Lago R.M., Chu C.T.W., Chang C.D. // J. Catal. 1985. V. 93. P. 471.
- Itani L., Valtchev V., Patarin J., Rigolet S., Gao F., Baudin G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 138. P. 157.
- Gelin P., Courieres T.D. // J. Appl. Catal. 1991. V. 72. P. 179.
- Bellussi G., Pazzuconi G., Perego C., Girotti G., Terzoni G. // J. Catal. 1995. V. 157. P. 227.