

УДК 661.183.6

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА Н-ФОРМ ЦЕОЛИТОВ
ТИПА ПЕНТАСИЛА В АЛКИЛИРОВАНИИ
ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ****Т.О.Гахраманов, С.Э.Мамедов, Э.И.Ахмедов, Н.И.Махмудова***Бакинский государственный университет**AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: taleh_bdu@mail.ru*

Исследовано алкилирование толуола метанолом на цеолитах Н-ЦВМ и Н-ультрасил с различной степенью обмена Na^+ на H^+ . Показано, что Н-формы пентасилов наряду с образованием ксилолов и полиметилбензолов ускоряют реакции конверсии метанола в низшие олефины и алкилирования толуола образующимися этиленом и пропиленом, сопряженные в едином процессе.

Ключевые слова: *цеолит, метанол, толуол, ксилолы, пентасил, ультрасил, алкилирование.*

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила - перспективные катализаторы для получения ароматических углеводородов, в частности о- и п-ксилолов из альтернативных источников сырья: метанола, синтез газа и природного сырья [1-3].

Цель настоящей работы - изучение влияния степени ионного обмена пентасилов на их каталитические свойства в реакции алкилирования толуола метанолом.

Для исследования были взяты ВК-цеолиты типа ЦВМ и ультрасила с мольными отношениями 33 и 61 соответственно. Н-формы цеолитов получали

методом ионного обмена по методике, описанной в [4]. Перед опытом цеолиты активировали в токе воздуха при $400^{\circ}C$ в течение 1 ч. В качестве сырья использовали толуол и метанол марки «хч».

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения, в токе водорода при атмосферном давлении, в интервале температур $300-400^{\circ}C$, при объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении $C_7H_8 : CH_3OH : H_2$, равном 2:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены данные, полученные при алкилировании толуола метанолом на Н-формах пентасилов с различной степенью обмена катионов Na^+ на катионы H^+ .

На-формы пентасилов практически не активны как катализаторы алкилирования толуола метанолом. Лишь при высоких температурах ($t \geq 500^{\circ}C$) образуются небольшие количества ксилолов, в основном же идет разложение CH_3OH до CO , CO_2 , углеводородов C_1-C_3 . Замещение Na^+ на NH_4^+ и последующее термическое превращение NH_4 -форм пентасилов приводит к формированию контактов,

активность которых возрастает с увеличением степени обмена Na^+ на H^+ . При этом наряду с ксилолами и полиметилбензолами образуются диметиловый эфир, CO , CO_2 , парафины и олефины C_2-C_4 , а также этилтолуолы и изопропилтолуолы. Триметилбензолы представлены в основном мезитиленом и псевдокумолем. Ускоряя реакции конверсии метанола в олефины и алкилирования толуола образующимися этиленом и пропиленом, сопряженные в одном процессе, пентасилы ведут себя при определённых условиях как полифункциональные каталитические системы.

Табл. 1. Алкилирование толуола метанолом на цеолитах H-ЦВМ и H-ультрасил с различной степенью обмена Na^+ на H^+ $v=1\text{ч}^{-1}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2=2:1:2$ (моль)

Цеолит	Т-ра, С	Конверсия, %		Выход продуктов реакции, мас. %					Содержание п-ксилола в смеси ксилолов, %
		Метанол	толуол	Газ	Бензол	этил-бензол	Ксилолы	АРУ $\text{C}_9\text{-C}_{10}$	
0.25 H Na-ЦВМ	300	68.2	2.1	0.2	-	-	1.8	-	33.2
	350	75.8	8.7	0.4	-	-	8.1	0.1	30.8
	400	82.3	15.6	0.7	Следы	0.1	14.5	0.3	28.8
0.47 H Na -ЦВМ	300	74.5	9.5	0.4	-	0.1	8.7	0.2	30.1
	750	80.6	17.7	0.8	0.1	0.2	15.5	0.8	28.7
	400	88.5	24.8	1.1	2.6	0.3	19.1	1.7	26.6
0.70 H Na- ЦВМ	300	84.5	21.3	1.0	1.3	0.1	18.1	1.5	26.8
	350	88.2	32.7	1.3	2.8	0.3	25.5	2.8	24.9
	400	92.1	44.8	1.5	4.3	0.5	35.1	4.4	24.5
0.83 H Na-ЦВМ	300	90.1	32.9	1.2	3.4	0.4	19.8	7.1	25.1
	350	92.3	42.9	1.5	4.7	0.5	24.9	8.3	24.5
	400	94.6	57.4	1.8	7.6	0.7	37.6	9.7	24.3
0.38 H- ультрасил	300	72.8	9.1	0.3	-	-	8.8	-	31.8
	350	80.1	16.3	0.6	Следы	0.1	14.9	0.6	28.1
	400	82.8	24.1	1.0	2.4	0.3	18.9	1.5	26.3
0.88 H- ультрасил	300	88.7	27.6	1.1	2.6	0.2	17.3	4.8	25.4
	350	91.2	38.3	1.3	3.4	0.3	23.8	6.7	24.8
	400	93.4	49.6	1.6	5.9	0.5	30.6	8.4	24.1

Соотношение и выходы продуктов взаимодействия $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ с CH_3OH зависят от условий катализа и состава цеолитов (табл.1). Наибольшее количество ксилолов и алкилтолуолов получено на 0.70 HNa-ЦВМ и 0.83 HNa-ЦВМ при 400 °С. Состав ксилолов в целом отличается от равновесного. Содержание *n*-ксилола уменьшается с повышением температуры и увеличением степени обмена. Доля образующегося на 0.70 HNa-ЦВМ 0.83 HNa-ЦВМ *p*-ксилола составляет 24.5 и 24.3%

соответственно. Одновременно с реакциями алкилирования толуола метанолом и продуктами его превращения протекает диспропорционирование толуола с образованием бензола и ксилолов (табл.1). Степень диспропорционирования толуола рассчитана по выходу C_6H_6 в предположении его образования только по реакции



Такое предположение оправдано, поскольку из CH_3OH бензол на цеолитах типа пентасил получается в незначительных количествах [3], а глубина деметилирования толуола в изученных нами условиях мала.

В связи с этим выходы ксилолов и всех алкилтолуолов на самом деле были выше, чем следует из данных о конверсии толуола, приведенных в табл.1, на величину степени диспропорционирования толуола, так как из двух молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ получается одна молекула $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ и при мольном отношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 2:1$ в реакцию сможет вступить теоре-

тически только половина поданного толуола с образованием одной молекулы ксилола. Особенно заметно диспропорционирование толуола для образцов с $\alpha > 70\%$ при высоких температурах (табл.1).

Выход продуктов алкилирования и диспропорционирования толуола во времени в ходе процесса уменьшался (на цеолитах с малым содержанием H^+), либо возрастал ("самопромотирование" водой, выделяющейся при дегидратации CH_3OH и его реакции с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), достигая максимума, затем постепенно снижался, а выход $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ увеличивался, общая конверсия изменялась при этом мало.

Табл.2. Алкилирование толуола метанолом на 0.88 Н-ультрасиле
($V=1\text{ час}^{-1}$, $\text{C}_7\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}=2:1$, моль)

Показатели	Температура, °С		
	300	350	400
Конверсия, %:			
Толуола	27.6	38.3	49.6
Метанола	88.7	91.2	93.4
Органические продукты, мас. %:			
Бензол	2.6	3.4	6.2
Толуол	71.6	62.6	53.4
Этилбензол	0.2	0.3	0.3
Ксилолы:			
пара-	4.8	6.8	8.0
мета-	9.4	13.9	16.2
орто-	4.6	6.7	7.8
Этилтолуолы:			
пара-	0.8	1.0	0.8
мета-	1.9	2.1	1.7
орто-	0.7	0.3	0.2
Мезитилен	0.3	0.5	0.4
Псевдокумол	1.9	2.5	3.1
Другие АРУ	0.6	0.9	0.7
Содержание ксилолов в смеси, %			
пара-	25.5	24.8	24.0
мета-	50.4	50.6	52.7
орто-	24.2	24.6	23.3

Эти результаты свидетельствуют о неоднородности активных центров в катализаторах Н-ЦВМ и Н-ультрасил, их модифицировании под воздействием реакционной смеси и о протекании разных

реакций с участием различных активных центров. В частности, для межмолекулярной дегидратации CH_3OH в $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ требуются, очевидно, более слабые кислотные центры, чем для других

реакций, протекающих в системах цеолит + CH_3OH + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ образование олефинов, алкилирования и изомеризация ксилолов, диспропорционирования толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ требуются центры с большей кислотной силой, чем для алкилирования $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ метанолом.

Интенсивность отдельных реакций зависит от состава катализатора и условий

их использования. Этим объясняется непрерывный рост активности H-форм цеолитов с увеличением α при 300°C и существование оптимума α , при котором наблюдаются наибольшие выходы ксилолов и селективности превращения толуола в ароматические углеводороды C_8H_{10} , для температур 350°C и выше (табл. 1).

Табл. 3. Алкилирование толуола метанолом на 0.83 H-ЦВМ
($V=1\text{ час}^{-1}$, $\text{C}_7\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}=2:1$, моль)

Показатели	Температура, $^\circ\text{C}$		
	300	350	400
Конверсия, %			
Толуола	32.9	43.0	57.4
Метанола	90.1	92.3	94.6
Органические продукты, мас. %			
Бензол	3.4	4.7	7.6
Толуол	66.7	54.8	48.6
Этилбензол	0.5	0.4	49.7
Ксилолы:			
пара-	6.1	7.5	7.8
мета-	12.1	16.6	18.3
орто-	5.8	7.3	7.7
Этилтолуолы:			
пара-	1.1	1.0	0.9
мета-	2.4	2.6	2.8
орто-	0.7	0.6	0.7
Мезитилен	0.3	0.7	0.6
Псевдокумол	2.4	2.7	3.4
Другие АРУ	0.9	1.1	0.8
Содержание ксилолов в смеси, %			
пара-	23.9	24.7	23.1
мета-	52.4	53.4	54.1
орто-	23.5	23.2	22.8

Из данных табл.2 и 3 видно, что на H-формах пентасилов наряду с диспропорционированием также протекает трансалкилирование образующихся ксилолов и других алкилароматических углеводов.

Свидетельством протекания этой реакции является наличие в продуктах реакции мезитилена и псевдокумола.

Интенсивность протекания реакций диспропорционирования и трансалкилирования на H-ЦВМ несколько больше, чем на H-ультрасиле. По-видимому, это связано

преобладанием более сильных кислотных центров на цеолите H-ЦВМ и не идентичностью активных центров этих цеолитов.

Таким образом, цеолиты H-ЦВМ и H-ультрасил наряду с образованием ксилолов и полиметилбензолов ускоряют реакции конверсии метанола в низшие олефины и алкилирования толуола образующимися этиленом и пропиленом, сопряженные в едином процессе, и, следовательно, ведут себя как многофункциональные каталитические системы

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Чернов Е.Б., Болотов В.В. Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов C_3-C_4 . // Журн. физ. химии. 2005. т.79. № 1. С.55–60.
2. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводов из CO_2 и H_2 . // Успехи химии. 1998. т.67. № 11. С.1032-1042.
3. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. Селективное алкилирование метилзамещенных ароматических углеводов на цеолитах кислотной и основной природы. // Нефтехимия. 1991. т.21. №1. С.54-59.
4. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли Ф.Ш., Махмудова Н.И. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола и метилирования толуола. // Журнал прикладной химии. 2006. т.79. № 10. С.1741-1743.

TOLUOLUN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİNDƏ PENTASIL TIPLİ SEOLİTLƏRİN H-FORMALARININ TURŞU VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİ

T.O.Qəhrəmanov, S.E.Məmmədov, E.İ.Əhmədov, N.İ.Mahmudova

Toluolun metanolla alkilləşməsi reaksiyası H-pentasil tipli seolitlərin üzərində tədqiq olunub. Sintetik H-Pentasil və H-ultrasil seolitləri toluolun metanolla alkilləşməsinin aktiv katalizatorlarıdır. İlk seolitdə Na^+ -ionlarının H^+ -ionlarına mübadilə dərəcəsini, karkasda SiO_2/Al_2O_3 nisbətini, emal şəraitini dəyişməklə seolitlərin xassələrini tənzimləmək olar.

Göstərilmişdir ki, pentasillərin H-forması ksilollar və polimetilbenzollar əmələ gətirməsi ilə yanaşı metanolun kiçik molekullu olefinlərə çevrilməsini və bu zaman əmələ gələn etilen və propilenlə toluolun alkilləşməsi reaksiyasını vahid proses kimi aparır.

Açar sözlər: seolit, metanol, toluol, ksilollar, pentasil, ultrasil, alkilləşmə.

**CATALYTIC AND ACIDIC PROPERTIES OF H-FORM OF PENTASYLES TYPE
ZEOLITES IN TOLYENE ALKYLATION BY METHANOL**

T.O.Qahramanov, S.E.Mammadov, E.I.Akhmadov, N.I.Mahmudova

Toluene alkylation by methanol on zeolites H-pentasyle and H-ultrasyle with different degree of Na⁺ replacement by H⁺ have been examined. It found that H-forms of pentasyle, along with formation of xylols and polymethylbenzols, accelerate reactions of methanol conversion into lower olefins and toluene alkylation by generated ethylene and propylene conjugated into a single process.

Keywords: zeolite, methanol, toluene, xylol, pentasyle, ultrasyle, alkylation.

Поступила в редакцию 19.12.2012.