

УДК 665.652.4:661.183.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАСИЛОВ В РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

С.Ф.Эминова, Т.О.Гахраманов, С.Э.Мамедов, Э.И.Ахмедов

Бакинский Государственный Университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова 23. e-mail:taleh_bdu@mail.ru

Изучены физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасилов, модифицированных фосфором и титаном, в реакции метилирования этилбензола. Установлено, что изменение активности и селективности ультрасила по п-этилтолуолу при его модифицировании фосфором и титаном вызвано уменьшением концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолитов.

Ключевые слова: цеолит, ультрасил, этилбензол, метилирование, п-этилтолуол, алкилирование.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных способов получения п-этилтолуола (п-ЭТ) – ценного сырья для синтеза винилтолуолов, является метилирование этилбензола на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5. Одним из возможных путей изменения каталитических и молекулярно-ситовых свойств цеолитов является направленное регулирование пор и модифицирование кислотных центров путем удаления наиболее сильных кислотных центров и изменения

их природы [1-4]. Ранее нами показано, что модифицирование Н-ультрасила гидрофосфатом аммония оказывает парориентирующее влияние на его активность в реакции этилирования этилбензола [4].

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние содержания фосфора и титана на физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасила в реакции метилирования этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали цеолит типа ультрасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$, который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму по методике, описанной ранее [4]. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500°C в течение 4 ч. Катализатор состава 2.0 % Р-Н-ультрасил получали пропиткой Н-форм цеолитов определенным количеством водного раствора гидрофосфата аммония в при 80°C в течение 4 ч [4]. Титансодержащие катализаторы получали пропиткой Р-Н-ультрасила водным раствором TiCl_4 (РН=4) при 80°C в течение 4 ч. Для исследования катализато-

ров применяли рентгенофазовый, спектроскопический и адсорбционные методы анализа. Кислотные свойства цеолитов изучали методом термодесорбции [5], а адсорбционные исследования были выполнены по методике, описанной в [6]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур $300\text{-}400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2$, равном 2:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгенофазового анализа указывают на сохранность кристаллической структуры цеолита типа ультрасила в процессе их модифицирования соединениями фосфора и титана. Об этом свидетельствуют и ИК-спектроскопические исследования в области колебаний алюмосиликатного каркаса ($400-1300\text{ см}^{-1}$), чувствительных к составу решетки: наблюдаются четко выраженные полосы $455-460$, 555 , 595 , 630 , 800 см^{-1} деформационных симметричных валентных колебаний внутри тетраэдра и структурно-чувствительных полос колебаний внешних связей, которые

в процессе модифицирования фосфором и титаном практически не изменяются.

В таблице 1 приведены данные по активности и селективности Н-ультрасила, Р-Н-ультрасила и Тi-Н-ультрасила в реакции метилирования этилбензола. Температура реакции не оказывала влияния на конверсию спирта, которая составляла 92-100%, конверсия этилбензола возрастала с увеличением температуры с 31,5 до 44,6 мас.%. Помимо толуола и ЭТ в углеводородной части катализата обнаружены алифатические углеводороды C_{5+} , бензол, ксилолы, следы триметилбензолов и других ароматических углеводородов.

Таблица 1. Состав продуктов алкилирования этилбензола метанолом на Н- и модифицированных формах ультрасила

Катализатор	t, °C	Конверсия, %		Селективность по продуктам в катализате, %								Селективность по n-ЭТ ^{**}
		Этилбензола	Метанола	Бензола	Толуола	n-ЭТ	m-ЭТ	o-ЭТ	C ₅₊ алифат. углевод.	ксилолы	прочие АРУ	
Н-УС*	300	31.9	92.8	5.7	0.5	33.1	39.0	2,1	11.5	6,1	1.8	44.7
	350	40.2	100	7.5	0.9	31.9	40.3	2.8	7.4	6.5	2.2	42.4
	400	45.5	100	8.4	1.5	32.6	42.8	3.6	5.1	2.3	3.0	41.3
2 %Р-Н-УС	350	19.7	92.5	2.4	0.3	64.4	27.5	-	3.9	0.3	0.2	70.0
	400	25.8	95.8	2.5	0.2	60.2	32.3	-	3.5	0.5	0.3	64.8
2%Тi-Н-УС	350	28.2	95.7	3.8	0.4	55.3	33,7	0.1	4.4	0.6	1.0	62.0
	400	31.9	98.1	4.3	0.3	47.5	41.4	0.2	3.8	0.6	1.1	53.4

*УС-ультрасил; ** отношение содержания n-ЭТ в смеси к общему содержанию ЭТ

В газообразных продуктах наблюдали предельные и непредельные углеводороды (C_1-C_4). При низких температурах процесс в значительной степени осложнялся образованием алифатических углеводородов C_{5+} , при более высоких – увеличением выхода побочных ароматических углеводородов и снижением селективности по n-ЭТ.

Как видно из таблицы 1, введение фосфора и титана в состав Н-ультрасила приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических

свойств катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования этилбензола и возрастает селективность по n-ЭТ. Так, например, если на Н-ультрасиле при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ конверсия этилбензола составляет 40.3 % при селективности по n-ЭТ равном 42.4%, то при введении в состав катализатора 2.0 мас.% фосфора или титана конверсия этилбензола снижается до 19.7-28.2 %, а селективность по n-ЭТ возрастает до 62.0-70.0%. Причем Р-Н-ультрасил проявляет более высокую селективность по n-ЭТ, чем Тi-Н-

ультрасил. Однако увеличение содержания титана в Р-Н-ультрасиле с 2.0 до 6.0 мас.% приводит к дальнейшему увеличению се-

лективности по *n*-ЭТ. На образце Р-Н-ультрасил, содержащем 6.0 мас.% титана, селективность по *n*-ЭТ достигает до 82.4 % (рис).

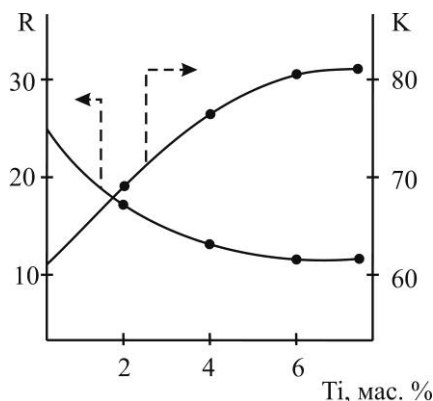


Рис. Зависимость конверсии этилбензола R (мас.%) и селективности по *n*-ЭТ K (%) от концентрации титана в 2% Р-Н-ультрасиле.

Проявление пара-селективности ультрасилов, модифицированных фосфором и титаном, может быть обусловлено возникновением каталитических центров нескольких типов изолированных ионов титана в различных ионообменных позициях цеолита, наночастиц TiO₂ и фосфата титана, локализованных внутри пор или на

внешней поверхности кристаллов, что приводит к изменению сорбционной емкости, концентрации и силы кислотных центров Н-ультрасила. Действительно, при увеличении содержания титана в Р-Н-ультрасиле происходит постепенное уменьшение сорбционной емкости цеолита (табл. 2).

Таблица 2. Адсорбция паров воды, *n*-гептана и бензола (см³/г) на Н-ультрасиле, модифицированном фосфором и титаном.

Цеолит	H ₂ O	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₆
Н-УС	0.073	0.164	0.08
2% Р-Н-УС	0.052	0.088	0.060
4% Ti-Р-Н-УС	0.049	0.076	0.055
6% Ti-Р-Н-УС	0.046	0.069	0.049

Изменение активности и селективности ультрасила по *n*-ЭТ при его модифицировании фосфором и титаном вызвано

также изменением концентрации и силы кислотных центров (табл. 3).

Таблица 3. Кислотные свойства ультрасилов, модифицированных Р и Ti.

Катализатор	Содержание, мас. %		T _{макс.} °С максимума пика десорбции аммиака формы		Концентрация кислотных центров, (мкмоль·г ⁻¹)*	
	Р	Ti	I	II	C ₁	C ₂
Н-УС	-	-	195	408	625	528
Р-Н-УС	2.0	-	182	249	213	168

Ti-H-УС	-	2.0	189	320	284	182
Ti-P-H-УС	2.0	2.0	178	279	196	114
Ti-P-H-УС	2.0	4.0	172	262	148	76
Ti-P-H-УС	2.0	6.0	168	252	129	58

* - C_1 и C_2 концентрации кислотных центров в формах (I) и (II) соответственно.

Модифицирование Н-ультрасила фосфором приводит к смещению высоко-температурного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров обеих форм десорбции аммиака. Введение фосфора в количестве 2.0 мас.% в состав Н-ультрасила снижает концентрацию кислотных центров с 528 мкмоль·г⁻¹ до 168 мкмоль·г⁻¹. При введении в состав 2.0 % Р-Н-ультрасила титана в ко-

личестве 4.0-6.0 мас % происходит резкое снижение концентрации сильных кислотных центров (с 528 до 58 мкмоль·г⁻¹).

Таким образом, в результате химического модифицирования Н-ультрасила фосфором и титаном происходит существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолитов, что и обуславливает повышение селективности катализатора по *n*-ЭТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selvaraj M., Pandurangan A.O., Seshadri K.S., Sinha P.K. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. *Appl.Catal A:Gen.* 2003, vol.242, pp.347-364.
2. Romannikov V.N., Ione K.G. Alkylation of aromatic on B- containing ZSM-5 Zeolites. *Reakt. Kinet.Catal. Lett.* 1993, vol.51, no 1, pp.151-153.
3. Nai Y. Chen Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts .*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol.40, pp.4157-4161.
4. Мамедов Э.С., Алиев И.А., Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасила в реакции этилирования этилбензола. //Журнал прикладной химии. 2010, т.83, № 6, с.1035-1037.
5. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака // Журн. физ. химии, 1997, т.71, № 4, с.628-632.
6. 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 C₃-C₄ // Журн. физ. химии, 2005 т.79, № 1, с.55-60.

REFERENCES

1. Selvaraj M., Pandurangan A.O., Seshadri K.S., Sinha P.K. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. *Appl.Catal A:Gen.* 2003, vol.242, pp.347-364.
2. Romannikov V.N., Ione K.G. Alkylation of aromatic on B- containing ZSM-5 Zeolites. *Reakt. Kinet.Catal. Lett.* 1993, vol.51, no 1, pp.151-153.
3. Nai Y. Chen Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts .*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol.40, pp.4157-4161.
4. Mamedov E.S., Aliev I.A., Gahramanov T.O., Ahmedov E.I. Influence of phosphorus content on physical-chemical and catalytic properties of H-ultrasil in the reaction of ethylbenzeneethylation. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry.* 2010, vol.83, no. 6, pp.1035-1037.

5. Jushhenko V.V. Estimation of catalyst acidity spectra by data of thermo-programmed desorption of ammonia. *Zhurnal fizicheskoy himii - Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1997, v.71, no. 4, pp.628–632.
6. Safronova S.S., Koval L.M., Chernov E.B., Bolotov V.V. Physical-chemical properties of modified zeolite catalysts and their catalytic activity in the course of joint conversion of methanol and C₃-C₄ alkanes. *Zhurnal fizicheskoy himii - Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2005 vol.79, no. 1, pp.55-60.

PHYSICAL-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED ULTRASIL IN THE METHYLATION REACTION OF ETHYLBENZENE

S.F.Eminova, T.O.Qahramanov, S.E.Mammadov, E.I.Ahmadov

Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic. e-mail: taleh_bdu@mail.ru

Physical-chemical and catalytic properties of H-ultrasil, modified by phosphorus and titanium have been analyzed in the methylation reaction of ethylbenzene. It revealed that an alteration in activity and selectivity of ultrasil by p-ethyltoluene at phosphorus- and titanium modification has been generated by decrease in concentration of strong acid centers and absorption capacity of zeolites.

Keywords: *zeolite, ultrasil, ethylbenzene, methylation, p-ethyltoluene, alkylation.*

ETİLBENZOLUN METİLLƏŞMƏ REAKSİYASINDA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ULTRASİLİN KATALİTİK VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

S.F.Eminova, T.O.Qəhrəmanov, S.E.Məmmədov, E.İ.Əhmədov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: taleh_bdu@mail.ru

Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında fosfor və titanla modifikasiya olunmuş H-ultrasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, p-etiltoluola görə ultrasilin fosfor və titanla modifikasiya olunmuş formalarının aktivlik və selektivliyinin dəyişməsi seolitlərin adsorbsion həcmələrinin və güclü turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması ilə bağlıdır.

Acar sözlər: *seolit, ultrasil, etilbenzol, metilləşmə, p-etiltoluol, alkülləşmə.*

Поступила в редакцию 04.11.2016.