

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

А.М.Алиев, А.А.Сарыджанов, У.А.Мамедова, С.Ф.Шпурова

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Изучена каталитическая активность природных цеолитов - морденита, клиноптилолита, модифицированных соляной кислотой различной концентрации, в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом. Установлено, что модифицированные образцы морденита позволяют проводить процесс этерификации при более низких температурах (140-180⁰С) по сравнению с модифицированными клиноптилолитными образцами (200-250⁰С).

Открытие крупных месторождений природных цеолитов делает актуальной проблему использования этого дешевого сырья для приготовления катализаторов, применяемых в различных каталитических процессах [1-7].

Создание селективного катализатора на базе природных цеолитов путем их модифицирования представляет не только научный, но и практический интерес, в связи с их относительно доступными «входными окнами», высокой термической

и химической стабильностью, а также упорядоченной кристаллической структурой. В литературе имеется мало сведений о каталитических свойствах природных цеолитов в реакциях этерификации уксусной кислоты алифатическими спиртами [7]. В настоящей статье приводятся данные по изучению каталитической активности модифицированных природных цеолитов – морденита и клиноптилолита в реакции этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы природные цеолиты морденит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \alpha = 9.6$) и клиноптилолит ($\alpha = 8.68$) месторождения Азербайджана, где содержание цеолитов в породах колебалось в пределах 75-85%. Идентификация цеолитов проводилась рентгенографическим (РФА - Дрон 0.5: Ni-фильтр, излучение $\text{CuK}\alpha$) и дериватографическим (ДТА - дериватограф системы Ф.Паулик, Дж.Паулик, Л.Эрдей) методами.

Исходные образцы переводились в водородную форму двумя способами: декатионированием (ДК) 1 N раствором NH_4Cl и dealюминированием (ДА) соляной кислотой различной концентрации (0.1–2.0N, в течение 60 мин., при 85–90⁰С.). ДА образцы подвергались дополнительной обработке раствором NH_4Cl . Затем образцы отмывали дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- , сушили при температуре 80–120⁰С (3ч.), прокаливали при темпера-

туре 400⁰С (4ч.) и 550⁰С (3ч.). Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолитов после ДА колебалось в пределах 10-20. Испытание каталитических свойств полученных образцов в исследуемой реакции проводили при атмосферном давлении на проточной установке, непосредственно соединенной с хроматографом марки ЛХМ-1МД, колонка которого была заполнена полисорбом-1. В реактор загружали 3см³ катализатора с размером частиц 0.23-0.63мм. Опыты проводили в интервале температур 140–250⁰С при молярном соотношении $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\lambda) = 1 \div 2:1$ в отсутствие газа-носителя. Перед каждым опытом катализатор активировался азотом при температуре 400⁰С (3ч.), после чего ее снижали до температуры реакции и с определенной объемной скоростью подавали исходное сырье.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех исследуемых образцов модифицированных цеолитов получены экспериментальные данные по изменению выхода целевого продукта, селективности реакции и конверсии этилового спирта в зависимости от концентрации HCl, температуры реакции, объемной скорости и мольного соотношения реагирующих веществ (λ).

В таблицах 1, 2 и на рисунке представлены некоторые данные по парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом на модифицированных образцах клиноптилолита и морденита. Основным продуктом реакции этерификации является этилацетат (ЭА), в небольших количествах образуется диэтиловый эфир и этилен. Исследование данной реакции на исходных формах природных цеолитов показало, что они проявляют сравнительно небольшую активность в реакции образования ЭА. Как следует из данных таблиц 1 и 2, модифицирование используемых образцов раствором NH_4Cl приводит к повышению

активности и селективности процесса по ЭА, в сравнении с исходными формами. Исследование образцов морденита и клиноптилолита показало, что их каталитическая активность по выходу ЭА в определенной степени зависит от модифицирования их соляной кислотой различной концентрации (0.1-2.0 N).

Как видно из таблицы 1, в изученном интервале температур (180-250 $^{\circ}\text{C}$) при обработке клиноптилолита раствором HCl (от 0.1 до 0.5 N) наблюдается увеличение каталитической активности, а дальнейшее увеличение концентрации раствора HCl до 1.0 N приводит к снижению активности. Так, при температуре 250 $^{\circ}\text{C}$ на образце, обработанной 0.1 N раствором HCl, при $\lambda=1:1$ и $V=2.0\text{ч}^{-1}$ выход ЭА составляет 86.2%, при селективности 89.7%, а на образце, обработанном 1.0 N раствором HCl при тех же условиях, эти показатели несколько ниже и составляют 80.1 и 82.8% соответственно. В этом случае наблюдалось образование значительного количества побочных продуктов.

Таблица 1. Парофазная этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом на ДА клиноптилолитах. А-выход $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (2), C_2H_4 (3), X-конверсия $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, S-селективность по $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

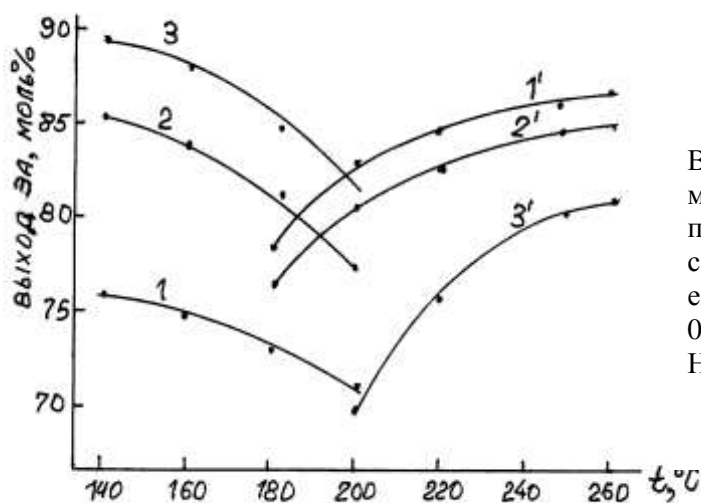
t, $^{\circ}\text{C}$	λ	Vч $^{-1}$	Концентрация HCl, N	А, %			X, %	S, %
				1	2	3		
200 ^x	1:1	2.0	-	42.5	1.6	10.3	54.4	78.2
200*	1:1	2.0	-	52.8	1.2	3.1	57.1	92.5
250*	1:1	2.0	-	76.3	2.6	6.2	85.1	89.6
180	1:1	2.0	0.1	78.1	1.8	3.2	83.1	93.9
200	1:1	2.0	0.1	82.8	2.8	3.9	89.5	91.8
200	2:1	2.0	0.1	91.5	1.9	2.8	96.2	95.1
250	1:1	2.0	0.1	86.2	4.1	5.8	96.1	89.7
250	1:1	5.0	0.1	83.5	2.4	4.2	90.1	92.6
250	2:1	2.0	0.1	93.8	2.1	3.2	99.1	94.6
160 ^y	1:1	2.0	0.5	67.8	2.6	0.1	70.5	96.2
180	1:1	2.0	0.5	76.9	4.3	1.4	82.6	93.1
200	1:1	2.0	0.5	80.6	5.1	3.4	89.1	90.5
200	2:1	2.0	0.5	88.4	3.4	1.9	93.7	94.3
250	1:1	2.0	0.5	84.4	7.3	6.2	90.2	85.1
250	1:1	5.0	0.5	81.5	5.7	4.1	91.3	89.3

250	2:1	5.0	0.5	90.1	3.7	2.3	96.1	93.7
200	1:1	2.0	1.0	70.2	6.4	4.8	81.4	86.2
250	1:1	2.0	1.0	80.1	9.1	7.5	96.7	82.8
250	2:1	2.0	1.0	87.2	4.9	3.4	95.5	91.3

Опыты проводили: х- исх. образца, *-ДК образца

Исследование влияния температуры на каталитическую активность модифицированных образцов клиноптилолита показало, что на всех образцах обработанных растворами HCl (0.1 -1.0 N) повышение температуры приводит к росту выхода ЭА (см. рис.). Увеличении температуры от

200⁰С до 250⁰С на ДА образце клиноптилолита обработанным 0.5 N HCl выход ЭА повышается от 80.6% до 84.4% (при $\lambda=1:1$, $V=2.0\text{ч}^{-1}$). Максимальное значение выхода ЭА достигается на образце, обработанным 0.1 N раствором HCl, при температуре 250⁰С и составляет 86.2%.



Влияние кислотной обработки на активность морденита (1, 2, 3) и клиноптилолита (1', 2', 3') при различных температурах при мольном соотношении $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$, объемной скорости по жидкости 2.0ч^{-1} . 1,1'-обр. 0.1 N HCl, 2,2'-обр. 0.5 N HCl, 3,3'-обр. 1.0 N HCl.

На образцах морденита, модифицированных соляной кислотой различной концентрации (0.1-2.0 N HCl), характер протекания реакции по сравнению с клиноптилолитом иной. Так, при обработке морденита растворами HCl (от 0.1 до 1.0 N) выход ЭА растет, в то время как на образцах клиноптилолита он снижается. При обработке морденита 2.0 N раствором HCl наблюдается незначительное снижение ка-

талитической активности. Так, на образцах морденита модифицированных 0.1 и 0.5 N растворами HCl при температуре 140⁰С ($\lambda=1:1$, $V=2.0\text{ч}^{-1}$) выход ЭА увеличивается от 76.5% при селективности 97.5%, до 84.9% при селективности 98.8%, на образце обработанным 1.0 - 2.0 N растворами HCl при тех же условиях выход ЭА составляет 86-90% при селективности 100%.

Таблица 2. Парофазная этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом на ДА морденитах (обозначения А (1,2,3), Х и S те же, что и в табл.1.).

t, °C	λ	Vч ⁻¹	Концентрация HCl, N	А, %			Х, %	S, %
				1	2	3		
200 ^x	1:1	2.0	-	40.2	1.9	11.4	53.5	75.1
200*	1:1	2.0	-	50.9	2.6	0.7	54.2	93.9
250*	1:1	2.0	-	78.6	4.2	2.5	85.3	92.1
140	1:1	2.0	0.1	76.5	1.2	0.4	78.1	97.5
140	1:1	2.0	0.5	84.9	0.8	0.2	85.9	98.8

140	1:1	5.0	0.5	82.7	-	-	82.7	100
140	2:1	5.0	0.5	91.2	-	-	91.2	100
180	1:1	5.0	0.5	78.7	6.5	0.3	85.5	92.1
200	2:1	5.0	0.5	87.6	4.2	0.6	92.4	94.8
140	1:1	5.0	1.0	87.6	-	-	87.6	100
140	2:1	2.0	1.0	97.8	-	-	97.8	100
160	2:1	5.0	1.0	94.8	0.6	0.3	95.7	99.1
180	1:1	5.0	1.0	80.7	5.2	0.6	86.5	93.3
180	2:1	5.0	1.0	91.6	4.2	0.4	96.2	95.7
140	1:1	2.0	2.0	86.4	1.3	0.6	88.3	97.8
140	1:1	5.0	2.0	83.2	0.5	0.2	83.9	99.2
140	2:1	5.0	2.0	92.4	-	-	92.4	100
180	2:1	2.0	2.0	90.3	4.8	0.8	95.9	94.2

Опыты проводили: х- исх. образца, *-ДК образца

Исследование влияния температуры на активность модифицированных образцов морденита показало, что высокий выход ЭА наблюдается при низкой температуре 140⁰С. Так при обработке морденита 1.0 N раствором HCl при температуре 140⁰С, значении $\lambda=1:1$, $V=2.0\text{ч}^{-1}$ выход ЭА составляет 89.8%, при увеличении температуры до 180⁰С он снижается до 84.6%, дальнейшее повышение температуры до 200⁰С приводит к значительному уменьшению выхода ЭА и появлению побочных продуктов.

Как видно из рисунка, наибольший выход ЭА на всех трех образцах модифицированного морденита наблюдается при относительно низких температурах, достигая максимума при 140⁰С, в то время как на образцах клиноптилолита максимальное значение ЭА достигается при высоких температурах (250⁰С).

При изучении влияния мольного соотношения реагирующих компонентов на каталитическую активность модифицированных образцов природных цеолитов было установлено, что увеличение λ от 1:1 до 2:1 в изученном интервале температур (140 – 250⁰С) и объемных скоростях $V=2.0-5.0\text{ч}^{-1}$ приводит к повышению выхода ЭА и селективности реакции. Если на ДА мордените (обработанным 1.0 N HCl) при $\lambda=1:1$, $V=5.0\text{ч}^{-1}$ и $T=140^{\circ}\text{C}$ выход ЭА составляет 87.6% при селективности 100%, то при

$\lambda=2:1$ эти величины соответственно равны 97.8% и 100%(см. табл.2). Это же закономерность наблюдается и на модифицированных образцах клиноптилолита. Увеличение объемной скорости подачи реагентов в исследуемом интервале температур ведет к уменьшению выхода ЭА и росту селективности. При 140⁰С, $\lambda=1:1$ и $V=2.0\text{ч}^{-1}$ на образце морденита обработанным 0.5 N раствором HCl, выход ЭА составляет 84.9% при селективности 98.8%, с увеличением объемной скорости до 5.0 ч^{-1} , при тех же условиях, выход ЭА снижается до 82.7%, при этом селективность увеличивается до 100%. Это так же происходит при использовании образцов клиноптилолита.

Из сравнительного анализа результатов, полученных для исследованных образцов видно, что наиболее эффективным катализатором для процесса этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом являются ДА образцы морденита, обладающие высокой активностью, селективностью и способностью ведения реакции при более низкой температуре по сравнению с клиноптилолитом, по этому с практической точки зрения использование природного морденита в этом процессе более экономично. Таким образом, модифицированные кислотой природные цеолиты являются незаменимыми катализаторами в реакции этерификации карбоновой кислоты алифатическими спиртами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пигузова Л.И. Природные сорбенты. М. 1967. С.166-188.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Сабелашвили Ш.Д., Корадзе З.И. В сб. Пр родные цеолиты. Тбилиси: Изд-во «Мецнисреба». 1979.С.209.
3. Бендошвили О.С., Беношвили Е.М. //Труды конференции по вопросам геологии физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси: Изд-во «Мецнисреба».1985. С.266.
4. Крылова Т.Л., Лобкина В.В., Шейдаева Н.М. и др.//Труды четвертой все-союзной конференции «Применение цеолитов в катализе» М.: «Наука» 1989. С.130.
5. Тагиев Д.Б., Дадашева Ш.А., Зулфугаров З.Г. и др. //Труды конференции по вопросам геологии физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси: Изд-во «Мецнисреба».1985. С.283.
6. Алиев А.М., Алиханова З.А., Сарыджанов А.А. и др. //Химические проблемы. 2008. №3. С.696.
7. Aliyev A.M., Sarijanov A.A., Mikailov R.Z. et.al. // Azerb. Chem. Journ. 2000. №2. P.10.

***SİRKƏ TURŞUSUNUN ETİL SPİRTİ İLƏ EFİRLƏŞMƏ REAKSİYASINDA
MODİFİKASIYA OLUNMUŞ TƏBİİ SEOLİTLƏRİN KATALİTİK XASSƏLƏRİ***

A.M.Əliyev, Ə.Ə.Sarıcanov, Ü.Ə.Məmmədova, S.F.Şpurova

Buxar fazada sirkə turşusunun etil spirti ilə efirləşmə reaksiyasında müxtəlif qatılıqlı xlorid turşusu ilə modifikasiya olunmuş təbii seolitlərin (mordenit və klinoptilolit) müqayisəli katalitik fəallıqları öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya olunmuş mordenit efirləşmə prosesini aşağı temperaturda (140-180⁰C) aparmaqla yüksək fəallığa və seçiciliyə malikdir.

***THE CATALYTIC ACTIVITY OF MODIFIED NATURAL ZEOLITES IN THE
ESTERIFICATION REACTION OF ACETIC ACID WITH ETHANOL***

A.M.Aliyev, A.A.Saricanov, U.A.Mamedova, S.F.Shpurova

The catalytic activity of natural zeolites modified with different concentration of solaric acid in the vapor phase reaction of esterification of ethanol with acetic acid has been studied. It deformed that the modified mordenit shows higher activity and selectivity at low temperature (140-180⁰C) as compared with modified samples of clynoptilolyte.