

УДК 541.128.13.547.534:549.67.661

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ О-КСИЛОЛА
ТРЕТ-БУТАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА У****Г.Х.Велиева, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мамедов, Т.О.Гахраманов***Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

Изучены закономерности изменения каталитической активности цеолитов типа У в реакции алкилирования о-ксилола трет-бутанолом при варьировании их химического состава. Показано, что активность и селективность цеолитного катализатора по 1,2-диметил-трет-бутилбензолу (ДМТББ) определяется степенью ионного обмена, природой поливалентного катиона и соотношением SiO_2/Al_2O_3 в каркасе цеолита. Высокая активность и селективность катализатора в синтезе ДМТББ достигается при оптимальном сочетании протонных кислотных центров с указанными характеристиками. На оптимальном катализаторе состава 0.83 LaNaY при 150°C выход и селективность по ДМТББ составляют 84.6% от теоретического.

Ключевые слова: алкилирование, о-ксилол, трет-бутанол, цеолит типа У, 1,2-диметил-трет-бутилбензол

1,2-диметил-трет-бутилбензол (ДМТББ) предложен в качестве исходного вещества для получения высококачественных фталоциановых пигментов [1], пластификаторов, фотоматериалов и других ценных продуктов [2]. В связи с этим разработка технологичного и селективного синтеза ДМТББ представляет

практический интерес. Одним из таких методов является синтез ДМТББ из о-ксилола и трет-бутанола на цеолитных катализаторах [3-6].

В настоящей работе изучены закономерности алкилирования о-ксилола трет-бутанолом на модифицированных цеолитах типа У.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили из порошкообразного цеолита NaY (мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 5.0$) методом ионного обмена из растворов хлоридов аммония и кальция, а также нитрата лантана. Степени обмена Na^+ на Me^{n+} или H^+ указаны числами перед соответствующими катионами в символе цеолитов. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в цеолите изменяли извлечением части Al из каркаса с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) по методу Керра [7].

Опыты проводили на проточной установке при атмосферном давлении с хроматографическим анализом продуктов [8]. Исходные вещества о-ксилол 99.94 %-

ной чистоты и трет-бутанол марки т.д.а. ИК спектры снимали на спектрометре FTIR-7600 при комнатной температуре. Полупрозрачные таблетки получали при тщательном перемешивании тонкоизмельченной пробы цеолита с порошком KBr (в соотношении 1:10) с последующим прессованием смеси в пресс-форме. Таблетки толщиной 8-10 мг/см² помещали в кювету, дегидратировали в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 4 ч., охлаждали под откачкой до 0.06 Па и напускали пиридин (P_y). Условия контактирования образцов цеолитов с P_y: 20 и 150°C, давление паров 1733.2 Па 30 мин. Перед регистрацией спектров удаляли физически сорбированный P_y откачкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важных факторов, определяющих свойства катализатора HNaY, является степень замещения катионов Na⁺ на катионы H⁺ в цеолите. На Na-форме цеолита алкилирование протекает неселективно. На нем при 175⁰C наблюдается 89%-ная конверсия спирта, практически полностью в направлении дегидратации (табл. 1).

Замещение катионов Na⁺ на катионы H⁺ способствует увеличению активности и селективности. При замещении 34 экв. %Na на катионы H⁺ выход ДМТББ от теор.

возрастает с 3.8 до 67.4%, а селективность - с 4.6% до 67.1 %. Дальнейшее замещение катионов Na⁺ на катионы еще более увеличивает выход и селективность по ДМТББ. Например, на образце 0.83 NaY уже при 150⁰C выход ДМТББ составляет 72.1 % при селективности 73.8% (табл. 1).

Из табл. 2 видно, что соотношение SiO₂/Al₂O₃ в каркасе цеолита существенно влияет на его активность и селективность в реакции алкилирования о-ксилола трет-бутанолом.

Таблица 1. Алкилирование о-ксилола трет-бутанолом на H-формах цеолита типа Y(SiO₂/Al₂O₃=5). Условия: P=1 атм, V=1.0 ч⁻¹, C₆H₄(CH₃)₂/ трет-бутанол=2:1)

Цеолит	T, °C	Выход ДМББ от теор., %	Конверсия спирта, %	Селективность, %
NaY	150	5.0	74	6.8
	175	3.8	89	4.6
0.38 HNaY	150	38.5	92	39.8
	175	67.4	96	67.1
0.69 HNaY	150	46.3	94	47.5
	175	70.2	98	72.4
0.83 HNaY	125	50.4	99	51.6
	150	72.1	100	73.8

Алкилирующая активность по выходам ДМТББ проходит через максимум в области SiO₂/Al₂O₃ равным 5,0-7,0. Увеличение соотношения SiO₂/Al₂O₃ выше 7,0 заметно снижает активность цеолита. Например, если при увеличении соотношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите с 5,0 до 7,0 выход ДМТББ возрастает с 71,2 до 79,4%, а селективность с 71,8 до 80,1 %, то

увеличение соотношения SiO₂/Al₂O₃ до 8,0 приводит к уменьшению выхода ДМТББ до 70,4% при селективности 69,4%. В табл. 3 приведена зависимость активности и селективности цеолитов от степени ионного обмена и природы поливалентного катиона в составе деалюминированного цеолита Y (SiO₂/Al₂O₃=6,5) в алкилировании о-ксилола трет-бутанолом.

Таблица 2. Влияние степени деалюминирования на каталитические свойства цеолита Y в реакции алкилирования о-ксилола трет-бутанолом. Условия: P=1 атм, V=1.0 ч⁻¹, C₆H₄(CH₃)₂/ трет-бутанол =2:1)

Цеолит	T, °C	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Выход ДМТББ от теор. %	Конверсия спирта, %	Селективность, %
0.67 HNaY	175	5.0	71.2	96	71.8
0.70 HNaY	150	6.0	50.1	97	52.4
	175		73.3	99	75.2

0.85 HNaY	150	6.5	58.4	99	60.1
	175		77.5	100	77.5
0.87 HNaY	150	7.0	79.4	100	79.4
0.90 HNaY	150	8.2	63.5	99	64.6
	175		70.4	100	69.4

Из табл. 3 видно, что с увеличением степени обмена Na^+ на катионы Ca^{2+} или La^{3+} происходит существенное увеличение выхода и селективности по ДМТББ. Например, если на цеолите 0.52CaNaY при 175°C выход ДМТББ составляет 49.5% при селективности 49.8%, то на образце 0.86CaNaY при этой температуре выход ДМТББ и селективность увеличиваются до 73.6%.

Такая же закономерность наблюдается при замещении катионов

Na^+ на катионы La^{3+} . Из табл. 3 также видно, что природа катиона существенно влияет на активность и селективность цеолита, т.е. активность и селективность зависят от заряда и размеров радиуса обменного катиона. La-содержащие образцы проявляют более высокую активность и селективность, чем Ca-содержащие образцы. Наиболее высокую активность и селективность проявляет цеолит 0.83LaNaY. На этом образце выход ДМТББ составляет 84.6%.

Таблица 3. Влияние степени обмена и природы катионов на активность и селективность цеолитов в реакции алкилирования о-ксилола трет-бутанолом
Условия: $P=1$ атм, $V=1,0$ ч⁻¹, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 : \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}=2:1$ (моль)

Цеолит	T °C	Выход ДМТББ от теор.%	Конверсия спирта %	Селективность %
0.52 CaNaY	150	42.5	96	42.4
	175	49.5	99	49.8
0.74CaNaY	150	56.2	99	56.5
	175	63.5	100	64.1
0.86CaNaY	150	68.8	100	68.8
	175	73.6	100	73.6
0.68LaNaY	125	67.4	100	67.4
	150	79.3	100	79.3
0.83LaNaY	125	75.4	100	75.4
	150	84.6	100	84.6

Полученные данные показывают, что изменения каталитической активности цеолитов Y в алкилировании о-ксилола трет-бутанолом при варьировании их химического состава (т.е. природы и концентрации катионов Me^{n+} , H^+ степени обмена Na^+ на H^+ или Me^{n+} , соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) указывают на то, что эффективность катализатора определяется его кислотностью. При этом большую роль играет не только концентрация, но и кислотная сила брэнстедовских кислотных центров.

В табл.4 приведены результаты измерения брэнстедовских кислотных

центров цеолитов Y методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (P_y). Из них следует, что при одинаковых соотношениях $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и степени ионного обмена наибольшей кислотностью обладает HNaY. H^+ центры в кристаллических алюмосиликатах типа Y неоднородны, о чем свидетельствуют разные величины D_{PyH^+} при температурах адсорбции пиридина 20 и 150°C . При низкой температуре с P_y взаимодействуют, очевидно, достаточно сильные протонные центры, а при температурах 150°C и выше - центры различной силы. В HNaY и деалюминированных HNaY цеолитах

центры более однородны, чем в $\text{Me}^{\text{n+}}\text{NaY}$. С увеличением степени обмена Na^+ на La^{3+} возрастают как общая концентрация брэнстедовских центров, так и сила.

Таблица 4. Зависимость протонной кислотности цеолитов типа Y от их состава

Цеолит	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.	D_{PyH^+} при t адсорбции P_y	
		20 °C	150 °C
0.69 HNaY	5.0	0.283	0.312
0.83 HNaY	5.0	0.316	0.348
0.52 HNaY	6.0	0.021	0.098
0.86 HNaY	6.0	0.042	0.115
0.68 LaNaY	6.0	0.124	0.174
0.68 LaNaY	7.0	0.118	0.167
0.66 LaNaY	8.0	0.074	0.108

*Оптическая плотность поглощения пиридиний-иона в ИК-спектрах (при 1550 см^{-1}), отнесенная к одинаковой массе образцов (30 мг в расчете на безводные цеолиты).

При уменьшении содержания алюминия в цеолите Y посредством dealюминирования протонная кислотность LaNaY цеолитов падает. Согласно данным работы [9], по мере dealюминирования общее количество кислотных центров снижается, но одновременно появляются сильные кислотные центры, число наиболее сильных из которых проходит через максимум, в зависимости от величины $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, т.е. содержания Al в каркасе. Такое изменение кислотности позволяет объяснить экстремальный характер алкилирующей активности

LaNaY в реакции о-ксилола с трет-бутанолом от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл.2).

Таким образом, для достижения высокой активности и селективности катализатора в синтезе ДМТББ необходимо, чтобы в нем присутствовало достаточное число сильных брэнстедовских кислотных центров, а также наличие определенной степени гидрофобности цеолита, которая достигается путем dealюминирования цеолита и модифицирования его поливалентными катионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rakusan J, Marakovskaya G.M., Zelenka J., Kozlova T.S, //Aut Cert 256147 (Czechoslovakia). Chem. Abstrs. 1989.
2. Исаков Я.И., Миначев Х.М., Позднякович Ю.В. Способ получения 1,2-диметил-4-третбутилбензола: А.с. 1778107СССР. //РЖХим. 1993, 14Н57П.
3. Исаков Я.И., Миначев Х.М., Калинин В.П., Исакова Я.И. Алкилирование о-ксилола трет-бутанолом на цеолитных и цеолитсодержащих катализаторах. // Нефтехимия, 1994, т.34, №1, с.42-49.
4. Yadav G.D., Kambee S.B. Fridel-Krafts green alkylation of xylenes with tert-butanol over mesoporonssuperalid UDCAT-5. //Chem.Eng.Res. and Design. 2012,vol. 90, p.1322-1334.
5. Isakov Y.I., Minachev Kh. M, Kalinin V.P, Isakova T.A. Selective alkylation of xylenes by alcoholos on zeolite catalysts. // Russian Chemical Bulletin. 1996, vol.45, №2, p. 2763-2768.
6. Исаков Я.И., Миначев Х.М., Калинин В.Л., Исакова Т.А. Селективный катализ алкилирования ксилолов спиртами на цеолитах. //ДАН, 1994, №3, с. 322-325.
7. Kerr G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. Preparation of aluminium-deficient faujasites. //J. physchem. 1968, vol.72, №2, p.2594 -2598.

8. Valiyeva G.X., Mammadov S.E., Ahmadov E.I. Tert-butylation of o-xylene over dealuminated mordenite Journal of environmental science, Computer Science and Engineering & Technology\ JECET; 2016; Sec. A; vol.5, №1, с .149-154.
9. Клячко А.Л., Мишин И.В. Регулирование каталитических кислотных и структурных свойств цеолитов путем изменения состава каркаса. //Нефтехимия, 1990, т.30, №3. с.339-344.

REFERENCES

1. Rakusan J, Marakovskaya G.M., Zelenka J., Kozlova T.S. //Aut Cert 256147 (Czechoslovakia). Chem. Abstrs. 1989.
2. Isakov Ja.I., Minachev H.M., Pozdnjakovich Ju.V. *Sposob poluchenija 1,2-dimetil-4-tretbutilbenzola - Method of 1,2-dimethyl-4 tert-butylbenzene production*. Patent 1778107 USSR. Ref.Jur.Him. 1993, 14H57II.
3. Isakov Ja.I., Minachev H.M., Kalinin V.P., Isakova Ja.I. Alkylation of o-xylene with tert-butanol on zeolite and zeolite-containing catalysts. *Neftehimija – Petroleum Chemistry*. 1994, v.34, no.1, pp.42-49. (In Russian).
- 4.Yadav G.D., Kambee S.B. Fridel-Krafts green alkylation of xylenes with tert-butanol over mesoporous superalid UDCAT-5. *Chem.Eng.Res. and Design*. 2012,v. 90, p.1322-1334.
5. Isakov Y.İ., Minachev Kh. M, Kalinin V.P, Isakova T.A. Selective alkylation of xylenes by alcohols on zeolite catalysts. *Russian Chemical Bulletin*. 1996,v.45, no.2, pp. 2763-2768.
- 6.Isakov Ja.I., Minachev H.M., Kalinin V.L., Isakova T.A. Selective catalysis of o-xylene alkylation with alcohol on zeolites. *Dokl. RAN - Doklady Chemistry*. 1994, vol.335, no.3, pp. 322-325. (In Russian).
7. Kerr G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. Preparation of aluminium-deficient faujasites. *J.phys.chem.* 1968, v.72, no.2, pp.2594 -2598.
8. Valiyeva G.X., Mammadov S.E., Ahmadov E.I. Tert-butylation of o-xylene over dealuminated mordenite. *Journal of environmental science, Computer Science and Engineering & Technology\ JECET*; 2016; Sec. A; Vol.5, No.1, pp .149-154.
9. Kljachko A.L., Mishin I.V. Regulation of catalytic acidic and structural properties of zeolites through changing framework composition. *Neftehimija – Petroleum Chemistry*. 1990, vol.30, no.3, pp.339-344. (In Russian).

REGULARITIES OF O-XYLENE ALKYLATION WITH TERT-BUTANOL ON MODIFIED Y-TYPE ZEOLITES

G.X.Veliev, E.I.Akhmedov, S.E.Mammadov, T.O.Gahramanov

Baku State University

23, Z.Xalilov str., AZ 1148 Baku, Azerbaijan Republic : e-mail: info@bsu.az

Catalytic activity change regularities of Y type of zeolites have been studied in the alkylation reaction of o-xylene with tert-butanol when varying their chemical composition. It revealed that the activity and selectivity of the zeolite catalyst for 1,2-dimethyl-tert-butylbenzene (DMTBB) is defined by the degree of ion exchange, nature of polyvalent cation and correlation of SiO₂ / Al₂O₃ in the zeolite framework. High activity and selectivity of the catalyst in the DMTBB synthesis have been achieved under optimal combination of protonic acid sites with the said characteristics. Yield and selectivity by DMTBB is 84,6% in theory at 150⁰C temperature on optimal catalyst composition of 0,83 LaNaY

Key words: alkylation, o-xylene, tert-butanol, Y type of zeolite, 1,2-dimethyl-tert-butylbenzene.

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ Y NÖVLÜ SEOLİTLƏR İŞTİRAKINDA o-KSİLÖLÜN
ÜÇLÜBUTANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİNİN QANUNAUYĞUNLUQLARI**

G.X.Vəliyeva, E.İ.Əhmədov, S.E.Məmmədov, T.O.Qəhrəmanov

*Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az*

Y növlü seolitlərin kimyəvi tərkibini dəyişməklə onların o-ksilolun üçlübutanolla alkəlləşməsi reaksiyasında katalitik aktivliklərinin dəyişmə qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, seolit katalizatorunun 1,2-dimetil-üçlü-bütəlbənzol (DMÜBB) görə aktivliyi və selektivliyi ion-mübadəli dərəcəsi, polivalent kationun təbiəti və seolit karkasındakı SiO_2 / Al_2O_3 nisbəti ilə təyin olunur. Katalizatorun DMÜBB-in sintezindəki aktivliyi və selektivliyi proton turşu mərkəzlərinin göstərilən xarakteristikalarla optimal uzlaşması zamanı əldə edilir. 0.83 LaNaY tərkibli optimal katalizator iştirakında 150°C- də DMÜBB-nin nəzəriyyəyə görə çıxımı və selektivliyi 84.6 % təşkil edir.

Açar sözlər: alkəlləşmə, o-ksilol, üçlübutanol, Y növlü seolit, 1,2-dimetil-üçlü-bütəlbənzol.

Поступила в редакцию 23.07.2016.