

УДК 661.183.6

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**С.Ф. Эминова, Т.О. Гахраманов, С.Э. Мамедов, Е.И. Ахмедов***Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail : taleh_bdu@mail.ru*

Изучено влияние модифицирования пентасилов катионами щелочноземельных (ЩЗЭ), редкоземельных элементов (РЗЭ) и Zn^{2+} на их кислотные и каталитические свойства, а также на пара-селективность катализаторов в реакции метилирования этилбензола. Установлено, что при химическом модифицировании высококремнеземных (ВК) цеолитов (ультрасил и ЦВМ) катионами Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Lu^{3+} , La^{3+} и Ho^{3+} происходит перераспределение кислотных центров и существенное уменьшение концентрации и силы брентедовских кислотных центров, что и обуславливает повышение пара-селективности катализатора по п-этилтолуолу.

Ключевые слова: *цеолит типа ультрасил и ЦВМ, метанол, этилбензол, метилирование, этилтолуолы.*

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным способом получения п-этилтолуола (п-ЭТ) - ценного сырья для синтеза винилтолуола является алкилирование этилбензола метанолом на высококремнеземных (ВК) цеолитах типа ZSM-5 [1-2]. Одним из возможных путей изменения каталитических свойств цеолитов является модифицирование кислотных центров путем удаления наиболее сильных кислотных центров и изменения их природы. В этом отношении перспективным оказывается путь

химического модифицирования цеолита с использованием соединений В, Р, Ni, Si, Mg и др. [1-5], которые оказывают парориентирующее влияние на активность цеолитных катализаторов в превращениях ароматических углеводородов. В настоящей работе изучено влияние природы обменного катиона (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Lu^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+}) на каталитические и кислотные свойства пентасилов в реакции метилирования этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты ВК-цеолиты типа ультрасила и ЦВМ с мольными отношениями равными 61 и 33 соответственно. Катионные формы пентасила 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 этилбензол и метанол марки «ХЧ».

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем

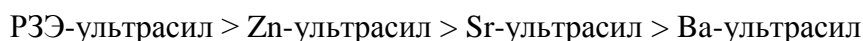
катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения, в токе водорода при атмосферном давлении, в интервале температур $300-400^{\circ}C$, при объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении $C_8H_{10} : CH_3OH : H_2$, равном 2:1:2.

Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом [4]. Кислотные свойства катализаторов изучали методом термодесорбции аммиака [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наряду с водородными формами каталитическую активность в метилировании этилбензола проявляют различные M^{n+} -катионные модификации ультрасиллов и ЦВМ (рис.1,2). Свойства последних определяются природой, зарядом и размером катиона. Как и для цеолитов других типов, при прочих равных условиях

при переходе от M^{2+} к M^{3+} -формам пентасиллов активность катализаторов возрастает. Видно, что в отличие от H-форм катионные формы цеолитов проявляют существенно более высокую селективность по *n*-ЭТ. По снижению каталитической активности цеолиты располагаются в ряд:



При переходе от M^{2+} -ультрасил и M^{3+} -ультрасил с катионами малого размера к образцам с более крупными M^{2+} и M^{3+} , активность контактов уменьшается. Это указывает на сходный механизм формирования активных центров в разных цеолитных материалах. Однако следует

отметить, что образцы с более крупными катионами проявляют более высокую пара-селективность. Чем больше размер M^{n+} , тем выше пара-селективность M^{n+} - ультрасила. По убыванию пара-селективности M^{n+} - ультрасилы располагаются в ряд:

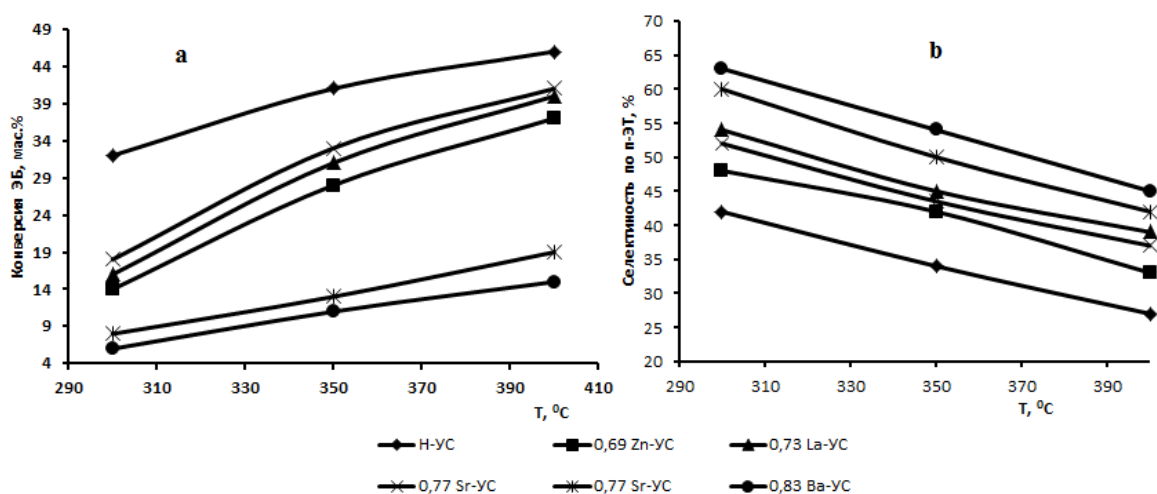


Рис.1. Зависимость конверсии этилбензола (а) и селективности по *n*-ЭТ от температуры на катионных формах цеолитов типа ультрасила (УС)

Модифицирование H-ультрасиллов двух и трехзарядными катионами существенно снижает выход побочных продуктов. Наибольшее снижение выхода побочных продуктов наблюдается на Sr- и Ba-формах цеолитов. Однако Sr- и Ba-формы пентасиллов проявляют низкую каталитическую активность. Их активность заметна при температурах выше 400 °C.

Такая же закономерность наблюдается

при модифицировании ВК-цеолита типа ЦВМ многозарядными катионами (Рис.2). Природа катиона РЗЭ³⁺ заметно влияет на активность и селективность цеолита ЦВМ. Наибольшая конверсия этилбензола достигается на Lu-форме цеолита. Однако La-форма цеолита проявляют более высокую селективность по *n*-ЭТ. При температуре 300 °C на La-форме цеолита селективность по *n*-ЭТ составляет 51%.

Известно, что одной из основных причин изменения каталитической активности в реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму, является изменение числа и силы кислотных

центров. Считают, что основной вклад в алкилирование вносят сильные и средние кислотные центры и определенное соотношение концентрации льюисовских и брэнстедовских кислотных центров [7].

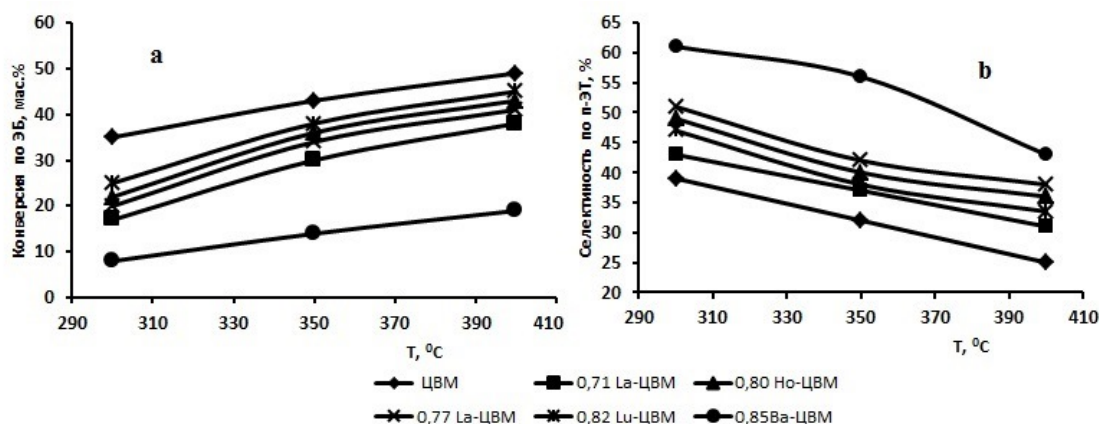


Рис.2. Зависимость конверсии этилбензола (а) и селективности по п-ЭТ (б) от температуры на катионных формах пентасила (ЦВМ)

Роль поливалентных металлов сводится, по-видимому, к тому, что многозарядные катионы в результате ионного обмена замещают часть протонов в “мостиковых” гидроксильных группах цеолитного каркаса, уменьшая тем самым концентрацию наиболее сильных брэнстедовских кислотных центров, ответственных за протекание побочных процессов – диспропорционирования, трансалкилирования и крекинга.

Гидратированные многозарядные катионы, выполняющие роль компенсирующих катионов решетки, при дегидроксилировании превращаются в координационно-ненасыщенные вне решеточные катионы – слабые льюисовские кислотные центры [5]. Это дает основание предположить, что не только брэнстедовские, но и льюисовские кислотные центры несут ответственность за протекание реакции алкилирования и селективность процесса. Действительно, как следует из данных табл. 1. Н-форма цеолита обладает высокой концентрацией сильных кислотных центров. При замене катионов натрия на катионы $P3Э^{3+}$, $Щ3Э^{2+}$ и Zn^{2+} также появляются сильные

кислотные центры. Однако концентрация сильных кислотных центров на этих катионных формах значительно ниже, чем на Н-форме. Причем концентрация сильных кислотных центров на Zn-форме несколько выше, чем на La-форме ультрасила. При переходе к Sr- и Ba-формам сильные кислотные центры практически отсутствуют. На этих формах присутствуют в основном слабые и средние кислотные центры (табл.).

Сопоставление общей каталитической активности катионных форм цеолитов со спектром их кислотности показывает, что на P3Э- и Zn-формах, обладающих значительной концентрацией сильных кислотных центров, наряду с метилированием этилбензола существенно протекают также побочные реакции, т.е. метилирование протекает неселективно. Поэтому P3Э- и Zn-формы цеолитов проявляют более низкую селективность по n-ЭТ, чем Sr- и Ba-формы ультрасилов. Однако на катионных формах по сравнению с Н-формой цеолита содержание n-ЭТ в смеси ксилолов выше равновесной, т.е. наблюдается повышение селективности по n-ЭТ.

Распределение числа кислотных центров (мкмоль $г^{-1}$) по величинам энергии активации (E , кДж/моль) для цеолитов модифицированных различными катионами

Образец	$E < 95$ кДж/моль	$95 \leq E < 130$ кДж/моль	$E > 130$ кДж/моль	Высокотемпера- турное плечо	$130 < E < (160-175)$ кДж/моль
НУС	625	213.5	3145	-	-
НЦВМ	618	216.4	328.1	-	-
0.69 Zn - УС	190.2	228.3	194.2	75.8 (>165 °С)	118.4
0.73 La - УС	196.2	237.4	170.2	59.9 (>165 °С)	110.3
0.77 Ho - УС	194.3	234.8	172.9	60.8 (>165 °С)	112,.1
0.71 Zn - ЦВМ	190.8	230.1	199.4	78.2 (>165 °С)	121.2
0.77 Sr- УС	350.2	217.3	17.5	-	-
0.83 Ba-УС	364.5	210.4	12.1	-	-

В отличие от указанных катионных форм, на Sr- и Ba-формах не обладающих сильными кислотными центрами, метилирование этилбензола не сопровождается протеканием побочных реакций диспропорционирования и трансалкилирования этилбензола и продуктов метилирования. Поэтому на этих формах практически не происходит образование этилтолуолов. Sr- и Ba-формы обладают очень низкой каталитической активностью. Образование этилтолуолов на них наблюдается при достаточно высокой температуре $t \geq 400$ °С. В интервале температур 400-450 °С содержание n -ЭТ в смеси этилтолуолов (42-63%) существенно выше, чем на остальных катионных формах ультрасилов (37-54%).

Таким образом, каталитические свойства катионных форм ультрасилов и пентасилов зависят от природы, заряда, размера катионов M^{n+} и спектра кислотных центров цеолитов. На многозарядных ($PZ\bar{E}^{3+}$, Zn^{2+})-формах ультрасилов и пентасилов повышение пара-селективности сопровождается существенным протеканием побочных реакций, а на Sr- и Ba-формах повышение пара-селективности сопровождается резким снижением активности.

Эти закономерности связаны с наличием в PЗЭ, Zn-формах сильных и средних, а в Sr- и Ba-формах – слабых и средних кислотных центров.

ЛИТЕРАТУРА

- Исаков Я.И., Исакова Т.А., Миначев Х.М., Липкин Б.А. Алкилирование толуола метанолом на высококремнеземных цеолитах ЦВМ. // Нефтехимия, 1986, т.26, №3, с. 335.
- Faramawy S. Selektive toluene-methanol alkylation over modified ZSM-5zeolite catalysis. // Petroleum Science and Technology, 1999, v.17, Issue 3&4, p.249-271.
- Faramawy S., El-Sabagh S.M., Al-Mehbad N.Y. Selektive alkylation of toluene with methanol over P-modified H-ZSM-5: effect of treatment with chromium and nickel. // Reaction Kinetics and Catalysis, 1999, Volume (issue): 66 (2), p. 257-263.
- 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 m -ксилола и метилирования толуола. // Журнал Прикладной химии, 2006, т.79, № 10, с.1741-1743.
- Миначев Х.М., Исаков Я.И., Шпиро Е.С., Исакова Т.А. Исследование каталитических свойств в реакции толуола с метанолом и характеристики поверхности пентасиловых систем в зависимости от их происхождения, состава и способа модифицирования. //

- Кинетика и катализ, 1988, т.29, №6, с.1413-1423.
6. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. // Журнал физической химии, 1997, т.71, № 4, с.628-632.
7. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. Селективное алкилирование метилзамещенных ароматических углеводородов на цеолитах кислотной и основной природы. // Нефтехимия. 1991, т.21, №1, с.54-59.

REFERENCES

1. Isakov Ja.I., Isakova T.A., Minachev H.M., Lipkin B.A. Alkylation of toluene by methanol on high-silica zeolites ZSM. *Neftehimiya - Petroleum Chemistry*. 1986, vol. 26, no. 3, pp. 335. (In Russian).
2. Faramawy S. Selektive toluene-methanol alkylation over modified ZSM-5zeolite catalysis. *Petroleum Science and Technology*, 1999, vol. 17, Issue 3&4, pp. 249-271.
3. Faramawy S., El-Sabagh S.M., Al-Mehbad N.Y. Selektive alkylation of toluene with methanol over P-modified H-ZSM-5:effect of treatment with chromium and nickel. *Reaction Kinetics and Catalysis*, 1999, Vol. (issue): 66 (2), pp. 257-263.
4. Mamedov S.Je., Ahmedov Je.I., Kerimli F.Sh., Mahmudova N.I. Influence of phosphorus content on physical-chemical and catalytic properties of H-pentasytle in the reaction of m-xylol isomerization and toluene methylation. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 2006, vol. 79, no. 10, pp. 1741-1743.
5. Minachev H.M., Isakov Ja.I., Shpiro E.S., Isakova T.A. Research into catalytic properties in the reaction of toluene with methanol and description of surfaces of pentasytle systems depending on their origin, composition and method of modification. *Kinetika I kataliz - Kinetics and Catalysis*, 1988, vol. 29, no. 6, pp.1413-1423. (In Russian).
6. Yushenko V.V. Calculation of spectra of catalysts acidity according to thermo-programmed desorption of ammonia data. *Zhurnal fizicheskoy khimii - Russian Journal of Physical Chemistry*. 1997, vol. 71, no. 4, pp. 628-632.
7. Sidorenko Yu.N., Galich P.N. Selective alkylation of methyl-substituted aromatic hydrocarbons on acid and basic zeolites. *Neftehimiya – Petroleum Chemistry*, 1991, vol. 21, no. 1, pp. 54-59. (In Russian).

EFFECT OF MODIFICATION ON ACID AND CATALYTIC PROPERTIES OF HIGH-SILICA ZEOLITES IN THE REACTION ETHYL BENZENE METHYLATION REACTION

S.F. Eminova, T.O. Gakhramanov, S.E. Mammadov, E.İ. Akhmadov

Baku State University

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

Received 13.04.2017.

Effect of pentasytles modification by cations of alkaline –earth, rare-earth elements and Zn^{2+} on their acid and catalytic properties, as well as on catalysts' para-selectivity in the methylation reaction of ethylbenzene has been examined. It revealed that during chemical modification of high-silica zeolites (ultrasyle and ZSM) with Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Lu^{3+} , La^{3+} and Ho^3 cations there takes place redistribution of acidic centers and significant decrease of concentration and intensity of Bronsted acid centers which leads to the rise in para-selectivity of the catalyst by p-ethyltoluene (p-ET).

Keywords: *zeolite type ultrasyle and pentasytle , methanol, ethylbenzene, methylation, ethyltoluene.*

***ETİLBENZOLUN METİLLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA MODİFİKASIYANIN
YÜKSƏKSİLİSIUMLU SEOLİTLƏRİN TURŞU VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ***

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 metilləşməsi reaksiyasında pentasillərin Zn^{2+} , (QTE) və (NTE) kationları ilə modifikasiyasının onların turşu və katalitik xassələrinə, həmçinin katalizatorların para seciciliyinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksəksilisiumlu seolitlərin (Ultrasil və YMS) Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Lu^{3+} , La^{3+} u Ho^{3+} kationları ilə kimyəvi modifikasiyası turşu mərkəzlərinin yenidən paylanmasına, Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığının, qüvvəsinin əhəmiyyətli azalmasına səbəb olur. Nəticədə katalizatorun p-etiltoluola görə para seciciliyi yüksəlir

Acar sözlər: Ultrasil və pentasil tipli seolit, metanol, etilbenzol, metilləşmə, etiltoluollar.

Поступила в редакцию 13.04.2017.