

УДК 661.183.6+547.534.1

Э.С. МАМЕДОВ, Т.О. ГАХРАМАНОВ, Э.И. АХМЕДОВ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСОДЕРЖАЩИХ УЛЬТРАСИЛОВ В РЕАКЦИИ ЭТИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА

Бакинский Государственный Университет, г. Баку

Изучены кислотные и каталитические свойства боросодержащих ультрасилов в реакции этилирования толуола. Установлено, что введение бора в количестве 2,0 мас.% в состав Н-ультрасила снижает концентрацию сильных кислотных центров в два раза. Выявлено, что в результате модифицирования часть бора остаётся в каналах и на внешней поверхности кристаллов цеолита, что приводит к сужению размеров каналов цеолита и повышению пара-селективности катализатора в реакции этилирования толуола.

Продукты этилирования толуола *p*- и *m*-этилтолуолы (ЭТ) применяют для получения метилстиролов. Применение полиметилстиролов открывает новые пути утилизации толуола, что позволяет заменить им дефицитный бензол в нефтехимическом синтезе [1,2].

Традиционные кислотные катализаторы типа (AlCl<sub>3</sub>·HCl), используемые при алкилировании, имеют существенные недостатки (коррозия аппаратуры, большой расход катализатора, загрязнение окружающей среды и т.д.).

Новым перспективным способом получения *p*-ЭТ является этилирование толуола на ВК-цеолитах типа ZSM-5. Химическое модифицирование цеолитов ZSM-5 различными модификаторами (P, Mg, Si, La и т.д.) вызывает повышение их пара-селективности [3–5]. В связи с этим разработка пара-селективных катализаторов для процесса этилирования толуола представляет большой интерес.

Цель настоящей работы — изучение влияния модифицирования ВК-цеолита типа ультрасила бором на его физико-химические и каталитические свойства в реакции этилирования толуола.

**Экспериментальная часть**

Для исследования использовали цеолит типа ультрасила с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=61, который путем ионного обмена переводили в NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форму по методике, описанной ранее [3]. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-формы при 500°C в течение 4 ч. Катализаторы, модифицированные 0,5–4,0 мас.% бора,

получали пропиткой Н-формы цеолита раствором ортоборной кислоты при температуре 80°C в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем — 4 ч в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокаливали 4 ч в муфельной печи при 550°C. Для исследования катализаторов применяли химический, рентгенофазовый и адсорбционный методы анализа.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака по методике, описанной в работе [2–3]. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в виде таблеток из чистого вещества и вещества с KBr. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см<sup>3</sup> в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 300–400°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> при мольном отношении C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub> равном 2:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [3].

В табл. 1 приведены данные по активности и селективности Н-ультрасила в реакции этилирования толуола. Температура реакции не оказывала влияния на конверсию спирта, которая составляла 92–100%, конверсия толуола возрастала с увеличением температуры с 24,5 до 39,3 мас.%. Помимо толуола и ЭТ в углеводородной части катализата обнаружены алифатические углеводороды C<sub>5+</sub>, бензол, этилбензол, ксилолы, следы триметилбензолов и других ароматических углеводородов. В газообразных продуктах наблюдали пре-

Состав продуктов алкилирования толуола этанолом на Н-форме ультрасила

t, °C	Конверсия, %		Селективность по продуктам в катализате, %								Селективность по п-ЭТ
	Толуол	Этанол	Бензол	ЭБ	п-ЭТ	м-ЭТ	о-ЭТ	C <sub>5+</sub> алифат. у/в	ксилолы	прочие АРУ	
300	24,5	92,3	1,2	2,4	31,7	38,5	1,2	11,5	5,5	1,8	47,3
350	31,8	100	3,8	2,2	32,8	41,6	2,5	7,3	6,3	2,0	42,3
400	39,3	100	4,2	2,7	32,5	41,5	3,8	4,8	2,4	5,1	40,1

дельные и непредельные углеводороды (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>). При низких температурах процесс в значительной степени осложнялся образованием алифатических углеводородов C<sub>5+</sub>, при более высоких — увеличением выхода побочных ароматических углеводородов и снижением селективности п-ЭТ.

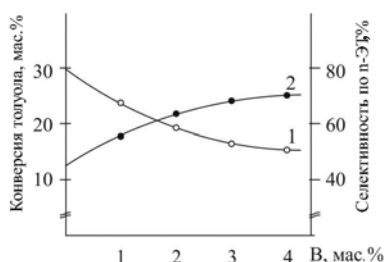


Рис. 1. Зависимость конверсии (1) толуола и селективности (2) по п-ЭТ от концентрации бора

Как видно из рисунка 1 и табл. 2, введение бора пропиткой цеолита раствором ортоборной кислоты с последующим разложением при 550°C приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойств катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования толуола и возрастает селективность образования п-ЭТ.

Таблица 2

Адсорбция паров воды, н-гептана и бензола (см<sup>3</sup>/г) на Н-ультрасиле, модифицированном бором

Цеолит	Содержание бора, мас.%	H <sub>2</sub> O	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Н-УС*	—	0,073	0,164	0,08
1% В-Н-УС**	1,0	0,063	0,152	0,068
3% В-Н-УС	3,0	0,058	0,107	0,067
4% В-Н-УС	4,0	0,052	0,074	0,055

Примечание: УС\* — ультрасил; В-Н-УС\*\* — Н-ультрасил, модифицированный бором.

Введение бора в количестве 1,0–4,0 мас.% в состав ультрасила способствовало повышению его селективности по п-ЭТ с 42,3 до 68,4%. Проявление пара-селективности борсодержащих ультрасилов может быть обусловлено уменьшением силы бренстедовских и льюсовских кислотных центров в цеолите [1,6], а также изменением размеров каналов структуры, следовательно, и ад-

сорбционно-десорбционных и диффузионных характеристик катализаторов. Действительно, модифицирование сопровождается химическим взаимодействием модификатора с цеолитом, что приводит к воздействию модификатора на доступность каналов структуры цеолитных катализаторов. Это подтверждается уменьшением сорбционной ёмкости образцов с увеличением содержания в их составе бора (табл. 2).

Изменение активности и пара-селективности ультрасила при его модифицировании бором вызвано также изменением концентрации и силы кислотных центров (табл. 3 и рис. 2).

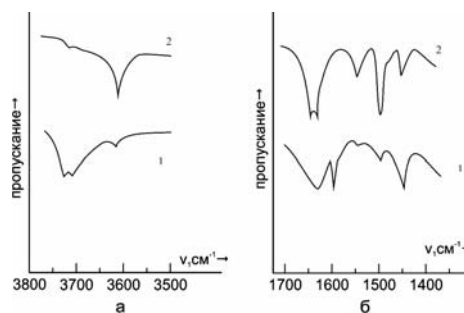


Рис. 2. ИК-спектры цеолитов в области валентных колебаний ОН- групп, при вакуумировании при 500°C (а) и после адсорбции пиридина (б): 1 — Н-УС; 2 — 3% В-НУС

Таблица 3

Кислотные свойства Н-ультрасила, модифицированного бором

Катализатор	Содержание бора, мас.%	T <sub>max</sub> <sup>0</sup> С максимума пика десорбции аммиака формы		Концентрация кислотных центров мкмоль·г <sup>-1</sup>	
		I	II	C <sub>1</sub> *	C <sub>2</sub> *
Н-УС	—	195	408	62	528
В-Н-УС	1,0	188	336	302	197
В-Н-УС	3,0	176	294	198	105
В-Н-УС	4,0	173	269	151	92

Примечание: C<sub>1</sub>\* и C<sub>2</sub>\* — концентрации кислотных центров в формах (I) и (II) соответственно.

В ИК-спектрах имеется полоса 3720 см<sup>-1</sup>, которая относится к силанольным ОН-группам анионного типа, обладающими слабоосновными свойствами [7], и полоса 3610 см<sup>-1</sup>, которая относится к мостиковым ОН-группам и проявляет сильнокислотные свойства. При адсорбции пири-

дина ( $\nu$ ) в спектре, появляются полосы 1630, 1548 и 1490  $\text{см}^{-1}$  и обнаружена полоса при 3705  $\text{см}^{-1}$ , которую можно приписать колебаниям ОН-групп, связанных с бором [8]. Такие группировки не обладают сильными протонодонорными свойствами, так как при взаимодействии с ними  $\nu$  не наблюдается образования иона пиридиния. Судя по интенсивности полосы поглощения 3610  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2), количество В-центров в модифицированном образце меньше, чем на немодифицированном.

Из табл. 3 видно, что увеличение содержания бора в образцах снижает концентрацию сильных кислотных центров с 528 до 92  $\text{мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$ .

В ИК-спектрах модифицированного образца наблюдается уменьшение интенсивности полос 1548  $\text{см}^{-1}$  и 1490  $\text{см}^{-1}$ , характеризующих В- и В+L-центры что, вероятно, является одной из причин изменения каталитических свойств цеолитов, модифицированных бором.

Таким образом, в результате химического модифицирования Н-ультра сила бором происходит существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной ёмкости цеолитов, что и обуславливает повышение селективности катализатора по п-этилтолуолу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romannikov V.N., Ione K.G. Alkylation of aromatic on B-containing ZSM-5 Zeolites // *Reakt. Kinet. Catal. Lett.* — 1993. — Vol.51. — № 1. — P.151-154.

2. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Мишин И.В. Каталитическая активность и молекулярно-ситовые свойства высококремнезёмных цеолитов в превращениях алкилбензолов  $\text{C}_8$  // *Нефтехимия.* — 1993. — Т.33. — № 4. — С.238-245.

3. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли Ф. Ш. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола и метилирования толуола // *Журн. прикл. химии.* — 2006. — Т.99. — Вып.10. — С.1741-1743.

4. Каталитические процессы в нефтехимии / Черных С.Л., Ионе К.Г., Чекрий П.С. и др. // *Химия и технология топлив и масел.* — 1992. — № 3. — С.20-28.

5. Nai Y. Chen. Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 // *Ind Eng.Chem. Res.* — 2001. — Vol.40. — P.4157-4161.

6. Bhandarkara V., Bratia S. Selektive formation of ethyltoluene by alkylation with ethanol over modified HZSM-5 zeolites // *Elsevier Inc.* — 1994. — Vol.14. — Issue 6. — P.439-449.

7. ИК-спектроскопическое изучения гидроксильных групп высококремнезёмных цеолитов в широком спектральном диапазоне / Казанский Б.В., Миначев Х.Ш., Боровков В.Ю. и др. // *Кинетика и катализ.* — 1983. — Т.24. — № 3. — С.679-682.

8. Кубасов А.А., Китаев Л.Е., Колдашева Е.М. Структура цеолитных катализаторов типа пентасил, модифицированных совместно соединениями бора и фосфора // *Кинетика и катализ.* — 1988. — Т.29. — № 4. — С.1016-1019.

Поступила в редакцию 8.07.2011