

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЕ БОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Н-УЛЬТРАСИЛА В РЕАКЦИИ ЭТИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**Э.С.МАМЕДОВ***Бакинский Государственный Университет**bdu iyyub@mail.ru*

Изучены физико-химические и каталитические свойства Н-ультрасила, модифицированного бором в алкилировании этилбензола этанолом. Показано, что в результате химического модифицирования происходит существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров и сорбционной емкости цеолита, что и обуславливает повышение селективности катализатора по n-этилбензолу.

Одним из перспективных способов получения диэтилбензолов (ДЭБ) – ценного сырья для синтеза ионообменных смол является этилирование этилбензола на цеолитных катализаторах. Одним из возможных путей повышения параселективности цеолитов является химическое модифицирование кислотных центров, изменение их молекулярно-ситовых свойств [1,2].

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние модифицирования Н-ультрасила ортоборной кислотой на его физико-химические и каталитические свойства в реакции этилирования 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 [3]. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -форму при 500°C в течение 4 ч. Катализаторы, модифицированные 1-4,0 мас.% бора получали пропиткой Н-форм цеолита раствором ортоборной кислоты при 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, прокачивали при 550°C в муфельной печи в течение 4 ч. Для исследования катализаторов применяли химический, рентгенофазовый и адсорбционный методы анализа. Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака по методике, описанной в работе [4]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода при $300\text{-}380^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении $\text{C}_8\text{H}_{10} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2$, равном 2:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [4].

В таблице 1 приведены данные по активности и селективности Н-ультрасила в реакции этилирования 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 (этилтолуол) в углеводородной части катализата обнаружены алифатические углеводороды C_{5+} , бензол, ксилолы, следы триметилбензолов и других ароматических углеводородов.

Таблица 1

Состав продуктов алкилирования этилбензола этанолом на Н-форме ультрасила

Т, °С	Конверсия %		Селективность по продуктам в катализате %								Селективность по <i>n</i> -ДЭБ
	ЭБ*	этанола	бензола	толуола	<i>n</i> -ДЭБ**	<i>m</i> -ДЭБ	<i>o</i> -ДЭБ	C_{5+} алиф. углев.	ксилолы	Прочие АРУ	
300	31,5	93,8	5,4	0,3	33,7	39,5	1,8	11,8	5,8	1,6	44,9
350	39,8	100	7,1	0,8	32,4	40,6	2,9	7,1	6,7	2,0	42,3
400	44,6	100	8,6	1,7	32,8	42,5	3,4	5,0	2,2	3,1	42,1

ЭБ* - этилбензол; *n*-ДЭБ** - пара диэтилбензол

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-увелечением выхода побочных ароматических углеводородов и снижением селективности *n*-ДЭБ.

Как видно из рисунка, модифицирование Н-ультрасила введением бора раствором ортоборной кислоты приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойств катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования этилбензола и возрастает селективность образования *n*-ДЭБ.

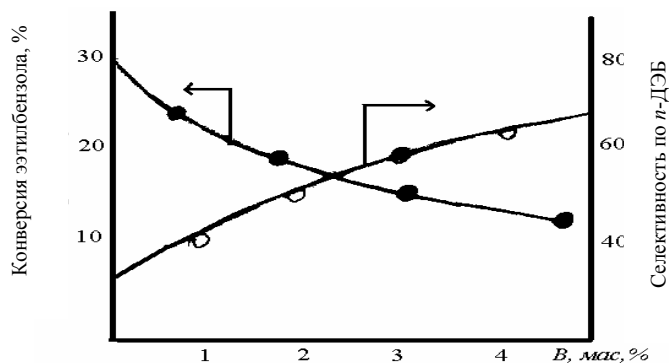


Рис.1. Зависимость конверсии этилбензола и селективности по *n*-ДЭБ от содержания бора в составе Н-ультрасила

Введение бора в количестве 1,0-4,0 мас.% в состав ультрасила способствовало повышению его селективности по *n*-ДЭБ с 43,1% до 67,3% и 72,5%, соответственно.

Таблица 2

**Адсорбция паров воды, *n*-гептана и бензола (см³/г) на
Н-ультрасиле, модифицированном бором**

Цеолит	Содержание бора, мас. %	H ₂ O	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₆
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

УС* - ультрасил; В-Н-УС**

Н-ультрасил модифицированный бором

Проявление пара-селективности борсодержащих ультрасилосов может быть обусловлено уменьшением силы бренстедовских и льюсовских кислотных центров в цеолите [2,4], а также изменением размеров каналов структуры, следовательно, и адсорбционно-десорбционных и диффузионных характеристик катализаторов. Действительно, модифицирование сопровождается химическим воздействием модификатора с цеолитом, что приводит к воздействию модификатора на доступность каналов структуры цеолитных катализаторов. Это подтверждается уменьшением сорбционной емкости 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).

Таблица 3

Кислотные свойства Н-ультрасила, модифицированного бором

Катализатор	Содержание бора, мас. %	T _{max} ⁰ С максимума пика десорбции аммиака формы		Концентрация кислотных центров, (мкмольг ⁻¹)	
		I	II	C ₁ *	C ₂ *
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

C₁* и C₂* - концентрации кислотных центров в формах (I) и (II) соответственно.

Как видно из табл.3, с увеличением содержания бора в образцах до 4,0 мас.% концентрация сильных кислотных центров снижается с 528 мкмоль/г до 92 мкмоль/г, что вероятно, является одной из основных причин изменения каталитической активности и селективности цеолитов, модифицированных бором.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Nai Y. Chen Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, v.40, №20, p.4157.
2. Angelescu E., Constantinescu F. Investigation of phosphorus location on P-ZSM-5 zeolites related to their shape selectivity // *Prog. Catal.*, 1996, v.5, №1, p. 25-30.
3. Akpolat O., Gunduz G. Izomerization of m-xylene // *I.Applied Sciences.*, 2005, v.5, №2, p.236-248.
4. Алиев И.А., АхмедовЭ.И., Мамедов Э.С., Гахраманов Т.О. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-ультрасила в реакции этилирования толуола // *ЖПХ*, 2009, т.82, в. 3, с.518-520.

ETİLBENZOLUN ETİLLƏŞMƏ REAKSİYASINDA BORUN MİQDARININ H-ULTRASİLİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

E.S.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

Toluolun etilləşmə reaksiyasında borla modifikasiya olunmuş H-ultrasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, borla H-ultrasilin kimyəvi modifikasiyası nəticəsində seolitın qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı və adsorbsiya tutumu mühüm dərəcədə azalması səbəbindən katalizatorun p-diethylbenzola görə seçiciliyi artır.

EFFECT OF BORON CONTENT ON THE PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF H-ULTRASYLE IN ETHYLBENZENE ETHYLATION

E.S.MAMMADOV

SUMMARY

Physico-chemical and catalytic properties of H-ultrasyle modified by boron in ethyl benzene ethylation reaction have been investigated. It has been established that a considerable decrease in the concentration of strong acid centers and adsorption capacity, as a result of chemical modification of H-ultrasyle by boron, increases catalyst selectivity by n-diethyl benzol.