

УДК 547.554.2022:665.652.095.2

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАСИЛОВ ФОСФОРОМ И ТИ-
ТАНОМ В РЕАКЦИИ ЭТИЛИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА**

Т.О.ГАХРАМАНОВ

Бакинский Государственный Университет

taleh_bdu@mail.ru

Изучены физико-химические и каталитические свойства H-ультрасилов, модифицированных фосфором и титаном, в реакции этилирования этилбензола. Установлено, что изменение активности и селективности ультрасила по n-ДЭБ при его модифицировании фосфором и титаном вызвано уменьшением концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолитов.

Ключевые слова: цеолит, этилбензол, толуол, диэтилбензол, алкилирование, ультрасил.

Одним из перспективных способов получения диэтилбензолов (ДЭБ) – ценного сырья для синтеза ионообменных смол является этилирование этилбензола на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5. Одним из возможных путей изменения каталитических и молекулярно-ситовых свойств цеолитов является направленное регулирование пор и модифицирование кислотных центров путем удаления наиболее сильных кислотных центров и изменения их природы [1-3]. Ранее нами показано, что модифицирование H-ультрасилы гидрофосфатом аммония оказывает пара-ориентирующее влияние на его активность в реакции этилирования этилбензола [5].

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние содержания титана на физико-химические и каталитические свойства P-H-ультрасила 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 [4]. H-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500°C в течение 4 ч. Ка-

тализатор, состава 2.0 % P-H-ультрасил, получали пропиткой H-форм цеолитов определенным количеством водного раствора гидрофосфата аммония в при 80 °С в течение 4 ч [5]. Титансодержащие катализаторы получали пропиткой P-H-ультрасила водным раствором $TiCl_4$ (PH=4) при 80 °С в течение 4 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при 110 °С и, наконец, прокаливали 4 ч в муфельной печи при 550 °С. Для исследования катализаторов применяли рентгенофазовый, спектроскопический и адсорбционные методы анализа. ИК-спектры в области колебаний алюмосиликатного каркаса снимали на спектрофотометре Spekord по методике таблетирования с KBr. Кислотные свойства цеолитов изучали методом термодесорбции [6], а адсорбционные исследования были выполнены по методике, описанной в [7]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см³ в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур 300-400 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отношении $C_8H_{10} : C_2H_5OH : H_2$, равном 2:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [4].

Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа указывают на сохранность кристаллической структуры цеолита типа ультрасила в процессе их модифицирования соединениями фосфора и титана. Об этом свидетельствуют ИК-спектроскопические исследования в области колебаний алюмосиликатного каркаса (400-1300 см⁻¹) чувствительных к составу решетки, наблюдаются четко выраженные полосы 455-460, 555, 595, 630, 800 см⁻¹, деформационных симметричных валентных колебаний внутри тетраэдра и структурно-чувствительных полос колебаний внешних связей, которые в процессе модифицирования фосфором и титаном практически не изменяются.

В таблице 1 приведены данные по активности и селективности H-ультрасила, P-H-ультрасила и Ti-H-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 в углеводородной части катализата обнаружены алифатические углеводороды C₅₊, бензол, ксилолы, следы триметилбензолов и других ароматических углеводородов. В газообразных продуктах наблюдали предельные и непредельные углеводороды (C₁-C₄). При низких температурах процесс в значительной степени осложнялся образованием алифатических углеводородов C₅₊, при более высоких – увеличением выхода побочных ароматических углеводородов и снижением селективности по *n*-ДЭБ.

Таблица 1

Состав продуктов алкилирования этилбензола этанолом на Н- и модифицированном формах ультрасилы

Катализатор	t, °С	Конверсия, %		Селективность по продуктам в катализате, %								Селективность по <i>n</i> -ДЭБ**
		Этилбензола	Этанола	Бензола	Толуола	<i>p</i> -ДЭБ	<i>m</i> -ДЭБ	<i>o</i> -ДЭБ	C _{5+а} лифат. углев.	ксылы	прочие АРУ	
Н-УС*	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
2%Р-Н-УС	350	18.5	92.5	2.3	0.2	63.8	28.5	-	3.8	0.3	0.1	69.1
	400	24.7	95.8	2.6	0.2	60.7	32.2	-	3.1	0.5	0.2	63.3
2%Тi-Н-УС	350	26.5	95.7	3.6	0.2	49.0	40.8	0.2	4.2	0.4	0.9	55.1
	400	31.2	98.1	4.4	0.3	44.1	43.9	0.6	3.9	0.6	1.2	49.2

*УС-ультрасил; **отношение содержания *n*-ДЭБ в смеси к общему содержанию ДЭБ

Как видно из таблицы 1, введение фосфора и титана в состав Н-ультрасила приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойств катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования этилбензола и возрастает селективность по *n*-ДЭБ. Так, например, если на Н-ультрасиле при 350 °С конверсия этилбензола составляет 39,8 % при селективности по *n*-ДЭБ равном 42,3%, то при введении в состав катализатора 2,0 мас.% фосфора или титана конверсия этилбензола снижается до 18,5-26,5 %, а селективность по *n*-ДЭБ возрастает до 55,1-69,1%. Причем Р-Н-ультрасил проявляет более высокую селективность по *n*-ДЭБ, чем Тi-Н-ультрасил. Однако увеличение содержания титана в Р-Н-ультрасиле с 2,0 до 6,0 мас.% приводит к дальнейшему увеличению селективности по *n*-ДЭБ. На образце Р-Н-ультрасил, содержащем 6,0 мас.% титана, селективность по *n*-ДЭБ достигает до 81,5 %. (рис).

Проявление пара-селективности ультрасилов, модифицированных фосфором и титаном может быть обусловлено возникновением каталитических центров нескольких типов изолированных ионов титана в различных ионообменных позициях цеолита, наночастиц TiO₂ и фосфата титана, локализованных внутри пор или на внешней поверхности кристаллов, что приводит к изменению сорбционной емкости, концентрации и силы кислотных центров Н-ультрасила. Действительно, при увеличении содержания титана в Р-Н-ультрасиле происходит постепенное уменьшение сорбционной емкости цеолита (табл. 2).

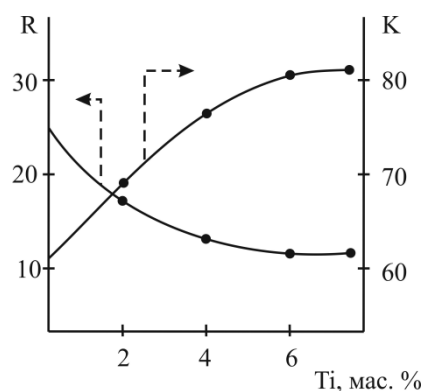


Рис. Зависимость степени конверсии этилбензола R (мас.%) и селективности по п-ДЭБ К (%) от концентрации титана в 2% Р-Н- ультрасиле.

Таблица 2
Адсорбция паров воды, п-гептана и бензола (см³/г) на Н- ультрасиле, модифицированном фосфором и титаном

Цеолит	H ₂ O	n-C ₇ H ₁₆	C ₆ H ₆
Н-УС	0.073	0.164	0.08
2% Р-Н-УС	0.052	0.088	0.060
4% Ti-Р-Н-УС	0.049	0.076	0.055
6% Ti-Р-Н-УС	0.046	0.069	0.049

Изменение активности и селективности ультрасила по п-ДЭБ при его модифицировании фосфором и титаном вызвано также изменением концентрации и силы кислотных центров (табл. 3).

Таблица 3
Кислотные свойства ультрасилов модифицированных фосфором и титаном

Катализатор	Содержание, мас.%		Т _{макс.} °С максимума пика десорбции аммиака формы		Концентрация кислотных центров, (мкмоль·г ⁻¹)*	
	Р	Ti	I	II	C ₁	C ₂
Н-УС	-	-	195	408	625	528
Р-Н-УС	2.0	-	182	249	213	168
Ti-Н-УС	-	2.0	189	320	284	182
Ti-Р-Н-УС	2.0	2.0	178	279	196	114
Ti-Р-Н-УС	2.0	4.0	172	262	148	76
Ti-Р-Н-УС	2.0	6.0	168	252	129	58

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

Из данных табл. 3 видно, что Н-ультрасил имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика Т_{макс} 195 °С (I) и сильнокислотные с Т_{макс} пика 408 °С (II). Модифицирование Н-

ультрасила фосфором приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров обеих форм десорбции аммиака. Введение фосфора в количестве 2.0 мас.% в состав H-ультрасила снижает концентрацию кислотных центров с 528 мкмоль·г⁻¹ до 168 мкмоль·г⁻¹. При введении в состав 2.0 % P-H-ультрасила титана в количестве 4.0 мас % происходит резкое снижение кислотности катализатора: уменьшение концентрации кислотных центров более чем в 4 раза и смещение низкотемпературного и высокотемпературного пиков десорбции аммиака, соответственно, до 172 °С и 262 °С. При этом наиболее резко снижению подвергаются сильные кислотные центры. При увеличении содержания титана в H-ультрасиле до 6.0 мас.% концентрация сильных кислотных центров снижается почти в 9 раз (с 528 до 58 мкмоль·г⁻¹), что вероятно, является одной из основных причин изменения каталитической активности и селективности цеолитов, модифицированных фосфором и титаном.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Romannikov V.N., Ione K.G. Alkylation of Aromatic on B-containing ZSM-5 Zeolites // *Reakt. Kinet. Catal. Lett.* 1993, v. 51, No1, p. 151.-153.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Мишин И.В. Каталитическая активность и молекулярно-ситовые свойства высококремнеземных цеолитов в превращениях алкилбензолов C₈ // *Нефтехимия*, 1993, т.33, № 1, с.238–245.
3. Nai Y., Chen Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts // *Ind. Eng.Chem. Res.* 2001, v. 40, № 20, p. 4157.
4. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.М., Керимли Ф.Ш. Махмудова Н.И. Влияние и содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции изомеризации *m*-ксилола и метилирования толуола. // *Журнал «Прикладная Химия»*, 2006, т.79, №10, с.1741-1743
5. Мамедов Э.С., Алиев И.А., Ахмедов Э.И., Гахраманов Т.О. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-ультрасила в реакции этилирование этилбензола. // *Журнал «Прикладная Химия»*, 2010, т.83, в. 6, с.1035-1037.
6. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. // *Журн. Физ.химии.* 1997, т.71, №4, с. 628-632
7. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Чернов Е.Б., Болотов В.В. Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов C₃-C₄ // *Журн. физ. химии*, 2005, т.79, № 1, с.55–60.

**ETİLBENZOLUN ETİLLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA FOSFOR VƏ TİTANLA
MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ULTRASİLİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ
KATALİTİK XASSƏLƏRİ**

T.O.QƏHRƏMANOV

XÜLASƏ

Etilbenzolun etilləşməsi reaksiyasında fosfor və titanla modifikasiya olunmuş H-ultrasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri öyrənilmişdir

Müəyyən edilmişdir ki, fosfor və titanla modifikasiya olunmuş ultrasilin p-DEB-la görə aktivlik və selektivliyinin dəyişməsi seolitın güclü turşu mərkəzlərinin qatılığının və adsorbsion həcmnin azalması ilə bağlıdır.

Acar sözlər: Seolit, etilbenzol, toluol, dietilbenzol, ultrasil, alkülləşmə

**THE PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED
ULTRASYLES WITH PHOSPHORUS AND TITANIUM
IN THE REACTION OF ETHYLATION OF ETHYLBENZENE**

T.O.GAHRAMANOV

SUMMARY

The physicochemical and catalytic properties of modified H-ultrasils with phosphorus and titanium are studied in the reaction of ethylation of ethylbenzene. It was found that the change in the activity and selectivity of modified ultrasyles with phosphorus and titanium is caused by a decrease in concentration of strong acid sites and adsorption capacity of zeolites according to the para –DEB.

Key words: zeolite, ethylbenzol, toluene, diethylbenzol, ultrasyle, alkylation

Поступила в редакцию: 15.05.2015 г.

Подписано к печати: 04.12.2015 г.