

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 В РЕАКЦИИ ЭТИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА

*Гахраманов Т. О.*¹, Мамедов Э. С.², Азмамедова Х. М.¹, Ахмедов Э. И.¹

¹Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

²Бакинский филиал Московского Государственного Университета
taleh_bdu@mail.ru

Одним из перспективных способов получения *n*-этилтолуола (*n*-ЭТ) – ценного мономера для синтеза *p*-метилстирола является этилирование толуола на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение влияния содержания модификаторов (Cd, Zn, P) на свойства цеолита ZSM-5 в реакции этилирования толуола.

Для исследования использовали цеолит ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ = 61) которой путем ионного обмена переводили в NH₄-формы при 500 °С в течение 4 ч. Катализаторы модифицированные 1,0–10,0 масс% Zn, Cd и 0,5–4,0 масс% P получали пропиткой H-форм цеолита растворами ацетатов Cd, Zn и гидрофосфатом аммония. Для исследования катализаторов применяли химические, рентгенофазовой и адсорбционные методы.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора 4 см³ в кварцевом реакторе при атмосферном давлении в присутствии H₂ в интервале температур 300–400 °С, объемной скорости подачи сырья 1ч⁻¹ при мольном отношении C₇H₈:C₂H₅OH:H₂ = 2:1:2.

Количественный анализ на содержание кадмия проводили методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе AAS TJA (Atomscan 16). Рентгенофазовой анализ структуры синтезированных образцов проводили на дифрактометре X-Ray с Cu Kα излучением (λ = 0,15046 нм). Текстульные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на приборе ASAP-2000 (Mikromeritics). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 623 К.

На H-ZSM-5 алкилирование протекает неселективно. Помимо толуола и ЭТ в углеводородной части катализата обнаружены ароматические углеводороды C₅⁺ бензол, этилбензол, ксилолы и триметилбензлы. Газообразные продукты содержат предельные и непредельные углеводороды C₁-C₄.

При оптимальной температуре 350 °С селективность по *n*-ЭТ составляет 42,3 %. Введение Cd и Zn в количестве 2,0 % в состав ZSM-5 способствовало резкому повышению его селективности по *n*-ЭТ с 42,3 % до 51,0–52,5 %. При содержании модификаторов в цеолита до 5,0 масс% селективность по ЭТ возросла до 66,1 %. Однако, при этом конверсия толуола снижалась с 31,8 до 15,4 %. При содержании модификаторов до 10,0 мас% в цеолите наблюдается снижение конверсии толуола до 6,3 %. Модифицирование ZSM-5 последовательным введением Cd, Zn и P изменяет его физико-химические, текстурные и каталитические свойства.

В результате модифицирования происходит химическое взаимодействие модификатора с кислотными центрами и отложение части оксидов и в устьях каналов цеолита. Это приводит к снижению силы и концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров, образованию новых сильных льюисовских кислотных центров, а также изменению геометрии каналов цеолита, т. е. адсорбционно-десорбционных и диффузионных характеристик катализатора, что и является причиной повышения параселективности катализатора.

При оптимальном содержании цинка (5,0 масс%) и фосфора (3,0 масс%) в составе ZSM-5 конверсия толуола составляет 23,5 % при селективности по *n*-ЭТ, равном 76,2 %.