СЕЛЕКТИВНОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ

<u>Керимли Ф. Ш.</u>, Мамедов С. Э. Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан fuad_kerimli80@mail.ru

Поиск новых более селективных катализаторов для процесса диспропорционирования этилбензола с целью получения п-дизилбенола (ДЭБ), являющийся полупродуктом для синтеза ценных мономеров терефталевой кислоты и дивинилбензола имеет большой практический интерес. Применение цеолитов типа ZSM-5 в качестве катализаторов для процессов изомеризации и диспропорционирования алкилароматических углеводородов позволило увеличить активность и стабильность их работы. Повышение пара-селективности катализаторов можно добиться путем модифицирования цеолитов ZSM-5 различными модификаторами.

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние концентрации лантана и иттербия на свойства цеолита типа пентасила в диспропорционировании этилбензола (ЭБ).

Катализаторы, модифицированные 1,0–10,0 мас.% La и Yb, получали пропиткой H-формы пентасила раствором нитратов La и Yb при 80 °C в течение 6 ч. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2060 фирмы Mikromeritics. Кислотные свойства катализаторы изучали ТПД аммиака. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализаторы (4см³) в кварцевом реакторе в присутствии H_2 в интервале температур 250–400 °C, объемной скорости подачи сырья 1 ч¹, при мольном отношении C_8H_{10} : H_2 , равном 3:1.

Установлено, что на Н-пентасиле диспропорционироваие ЭБ сопровождается существенным протеканием побочных процессов, что приводит к снижению селективности по п-диэтилбензолу (П-ДЭБ). На Н-пентасиле селективность по п-ДЭБ составляет 38,2–40,1 %. Модификация Н-пентасила La и Yb существенно влияет на его активность и пара-селективность. Введение La и Yb пропиткой растворами нитратов с последующим разложением солей при 550 °С приводит к существенному изменению текстурных, кислотных и каталитических свойств катализаторов.

Во всем исследуемом интервале температур пара-селективность модифицированного катализатора выше, чем немодифицированного. С увеличением концентрации La и Yb в цеолите происходит снижение конверсии этилбензола и возрастанию пара-селективности катализатора. Наиболее высокую пара-селективность (69,3 %) проявляет образец, модифицированный 10,0 мас.% La.

При модифицировании La и Yb изменяются не только концентрация, но и природа, свойства активных центров в цеолите. Проявление пара-селективности модифицированных катализаторов обусловлено снижением концентрации сильных протонных центров, образованием новых более сильных льюисовских кислотных центров, а также уменьшением объема пор цеолита, что вызывает стерические препятствия для диффузии МДЭБ и ОДЭБ из каналов в газовую фазу.

Данные рентгенофазового анализа указывают на сохранность кристаллической структуры цеолита в процессе его модифицирования. Наблюдаемое увеличение интенсивности поглощения в высокочастотной ветви асимметричной валентной полосы (1000–1100 см⁻¹) может быть обусловлено взаимодействием атомов лантана со структурными атомами алюминия.