

Л.Р.САСЫКОВА, А.Т.МАСЕНОВА, А.С.ЖУМАКАНОВА, А.Т.КУЖЕНОВ

Ж.Т.БАШЕВА, Д.Ш.КАСЕНОВА, Е.БАЙТАЗИН, А.УСЕНОВ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского»)

АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА ЭТАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ HZSM-5 и HY

Аннотация

Приготовлены и исследованы катализаторы на основе цеолитов HZSM-5 и HY в реакции алкилирования анилина этанолом при широком варьировании параметров процесса. Подобраны оптимальные параметры процесса, позволяющие проводить реакцию с высоким выходом целевого продукта.

Ключевые слова: алкилирование, анилин, этанол, цеолит.

Тирек сөздөр: алкилдеу, анилин, этанол, цеолит.

Keywords: alkylation, aniline, ethanol, zeolite.

Реакция алкилирования имеет самое широкое распространение в нефтяной промышленности при получении ценных компонентов. В последние годы в качестве катализаторов реакции алкилирования ароматических углеводородов стали успешно применять цеолиты. Цеолитные катализаторы являются наиболее перспективными и их практическое значение продолжает непрерывно возрастать. Цель настоящей работы заключалась в исследовании и разработке катализаторов на основе синтетических цеолитов для реакции алкилирования анилина этанолом.

Для исследования были взяты катализаторы на основе синтетических цеолитов HZSM-5 с разными силикатными модулями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (35,80) и HY с кремнеземными модулями 30 и 80 и β с модулем 40. В работе использовали лабораторную проточную установку со стационарным слоем катализатора [1]. Катализаторы были приготовлены методом пропитки синтетических цеолитов водными растворами солей модифицирующих элементов. В водную суспензию носителя (1г в 5мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании по каплям добавляли водные растворы (5мл) солей металлов необходимой концентрации. Смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки в течение 3-х часов, а затем оставлялась в маточном растворе на 2 часа. После формования образцы катализаторов сушили на воздухе и в сушильном шкафу, затем в течение 5 часов прокачивали в муфельной печи при температуре 500°C. В качестве связующего вещества

использовали оксинитрат алюминия. Состав катализаторов проверяли методом спектрального анализа. Синтезированные катализаторы отличались непирофорностью, хранились в бьюксе в эксикаторе над хлоридом кальция.

Анализ продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии на хроматографе 3700. Для подтверждения состава образующихся продуктов был проведен ИК – спектрометрический анализ продуктов реакции. Результаты ИК-спектроскопии указывают на наличие N-H (полоса поглощения 1626,7 см⁻¹), C-N (1496,7 см⁻¹), C=C (1429,1 см⁻¹), C-C (1605,9 см⁻¹), ароматического кольца C₆ (1829,4 см⁻¹). Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что в продуктах реакции, в основном, представлен N-этиланилин (ЭА).

Алкилирование анилина может протекать по С-атому ароматического кольца, а также по N-атому, и образуются N-этиланилин (ЭА) и N,N-диэтиланилин (ДЭА). Наиболее важным продуктом являются моно-алкилированный анилин.

Результаты эксперимента показывают, что на HZSM-5 цеолитах конверсия анилина (23 и 25%) выше, чем на цеолите HY (16 и 12%). В продуктах алкилирования содержится значительное количество этиланилина (до 46%), особенно на цеолите с модулем 30. Селективность по этому продукту достигает 84%. Установлено, что чем выше кремнеземный модуль цеолита, тем ниже его активность и селективность по N-этиланилину (таблица 1).

На катализаторе HY (особенно с модулем 30), который проявил более высокую селективность, чем HZSM-5 и β, были проведены опыты для выбора оптимальных технологических параметров. Реакция изучена при варьировании температуры от 300 до 500°C. С повышением температуры увеличивается конверсия и выход моно- и диалкилированных продуктов, а при 500°C конверсия снижается до 9,8%. Максимальная конверсия анилина 16,4%, выход этаноланилина (45,6%) и селективность по образованию этаноланилина (84,4%) замечены при 400°C.

Таблица 1 – Алкилирование анилина этанолом на цеолитных катализаторах при 400°C

Катализатор	Конверсия, %	Состав продуктов, %			S,%	S,% ДЭА
		ЭА	ДЭА	прочие	ЭА	
HY (80)	12,3	26,4	6,8	16,4	61,2	16,1
HY (30)	16,4	45,6	2,3	5,3	84,4	2,8
HZSM-5 (35)	23,1	12,3	5,8	3,6	52,2	21,7
HZSM-5 (80)	25,6	14,8	3,7	5,2	51,4	22,8
β	15,5	18,1	2,9	6,7	53,7	18,9

В экспериментах варьировали соотношение анилин: этанол (А:Э) при алкилировании на HY цеолите с модулем 30 в пределах от 2:1 до 1:10.

Таблица 2 – Алкилирование анилина этанолом на катализаторе НУ (30) при 400°C и 0,86 ч¹ и различных соотношениях анилин-этанол

А:Э	Конверсия,%	Состав продуктов, %			S,%	S, %
		ЭА	ДЭА	прочие	ЭА	ДЭА
2:1	11,6	31,4	8,6	11,2	33,6	10,6
1:1	15,8	36,7	7,8	9,4	45,8	9,3
1:2	18,7	38,1	6,7	8,9	48,4	7,1
1:5	16,4	45,6	2,3	5,3	84,4	2,8
1:10	21,3	41,2	4,6	8,9	51,9	4,3

Данные представлены в таблице 2 и на рисунке. При изменении А:Э в этом интервале конверсия анилина постоянно возрастает от 11,6 до 21,3%, тогда как выход N-этиланилина максимален только при соотношении А:Э, равном 1:5 – 45,6%. При этом также максимальна и селективность - 84,4%. В дальнейших исследованиях использовали соотношение А:Э, равном 1:5.

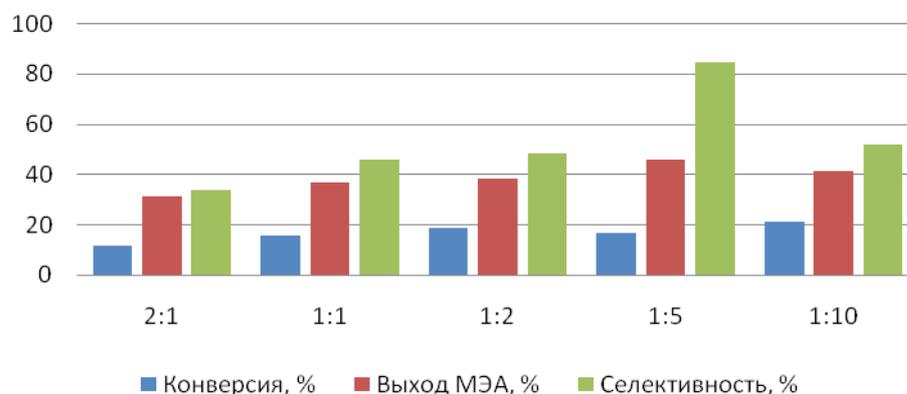


Рисунок 1 – Влияние соотношения анилин : этанол на конверсию, выход и селективность ЭА

при алкилировании анилина этанолом на НУ цеолите.

С целью повышения эффективности НУ цеолита с модулем 30 проведено промотирование нитратом магния и его оксидом. Магний был выбран в соответствии с литературными и собственными экспериментальными данными, полученными при алкилировании производных бензола (фенол, толуол), как проявивший наибольшую эффективность в качестве промотора. Содержание магния варьировалось от 3 до 7 % (таблица 3). С ростом содержания магния конверсия анилина повышается от 23 до 59%.

Выход N-этиланилина (ЭА) также возрастает от 12 до 40%. Селективность по образованию ЭА выросла значительно: по сравнению с чистым НУ с 52 до 68%.

Таблица 3 – Алкилирование анилина этанолом на катализаторах НУ (30 и 80) при 400°C и 0,86 ч⁻¹, модифицированных магнием

Катализатор	Конверсия,%	Состав продуктов, %			S, %	S, %
		ЭА	ДЭА	прочие	ЭА	ДЭА
НУ	23	12	5	3	52.2	21.7
Mg-НУ (3%)	22	14	2	3	69.6	9.1
Mg-НУ (5%)	43	29	7	5	67.4	16.3
Mg-НУ (7%)	59	40	10	6	67.8	16.9
MgO-НУ	51	38	9	7	64,3	19,8
MgO-Mg-НУ	66	45	14	4	68.2	21.2

Кроме нитрата, вводился оксид магния в количестве 7%, при этом конверсия анилина составила 59%, выход N-этиланилина 40%. Результаты испытаний катализаторов, модифицированных магнием, показывают хорошую селективность и активность каталитических систем в изученной реакции.

Таким образом, исследовано влияние состава катализатора на его активность в процессе алкилирования анилина этанолом. Значительный выход – 45% и селективность 84% по целевому продукту N-этиланилину проявил синтетический цеолит НУ. Установлено, что чем выше кремнеземный модуль цеолита, тем ниже его активность и селективность по N-этиланилину. Приготовлены и испытаны катализаторы модифицированные магнием. Установлено, что выход N-этиланилина (ЭА) после модифицирования возрастает от 12 до 40%. Селективность по образованию ЭА увеличивается значительно: по сравнению с чистым НУ с 52 до 68%. В работе экспериментально подобраны оптимальные условия алкилирования анилина этанолом – температура 400°C, объемная скорость 0,86 ч⁻¹ и соотношение анилин: этанол 1:5.

ЛИТЕРАТУРА

1 Massenova A.T., Abilmagzhanov A.Z., Zhumakanova A.S. Catalytic hydrogenation and alkylation for production of eco-friendly fuels //Нефть и газ. – 2007. - № 3. - С.38-41.

REFERENCES

1. Massenova A.T., Abilmagzhanov A.Z., Zhumakanova A.S. Catalytic hydrogenation and alkylation for production of eco-friendly fuels //Нефть и газ. – 2007. - № 3. - С.38-41.

Резюме

Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Жұмақанова А.С., Куженов Т.,

Башева Ж.Т., Қасенова Д.Ш., Байтазин Е.А., Үсенов А.К.

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты)

HZSM-5 ЖӘНЕ HY ЦЕОЛИТТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРДА АНИЛИНДІ ЭТАНОЛМЕН АЛКИЛДЕУ

HZSM-5 және HY цеолиттері негізіндегі катализаторлар дайындалып, олар анилинді этанолмен алкилдеу реакциясында процестің параметрлерін кең аймақта өзгерте отырып зерттелінді. Көздеген өнімнің жоғары шығымымен реакцияны жүргізуге мүмкіндік беретін процестің оңтайлы жағдайы таңдалынды.

Тірек сөздер: : алкилдеу, анилин, этанол, цеолит.

Summary

Sassykova L.R., Massenova A.T., T.Basheva Zh., Zhumakanova A.C.,

Kuzhenov T., Kassenova D.Sh., Baitazzin E.A., Ussenov A.K.

(Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky)

ALKYLATION ANILINE BY ETHANOL ON ZEOLITE CATALYSTS ON THE BASIS OF HZSM-5 AND HY

Catalysts on the basis of zeolites HZSM-5 and HY in reaction of aniline alkylation by ethanol are synthesised and investigated at a wide variation of the parametres of process. The optimum conditions of reaction are selected.

Keywords: alkylation, aniline, ethanol, zeolite.

Поступила 1.11.2013 г.