

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА Н-УЛЬТРАСИЛА В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

С.Б.Исмаилова, С.Э.Мамедов, Н.Т.Шаamilов

Бакинский государственный университет

Изучено влияние концентрации кадмия на каталитические и кислотные свойства цеолита Н-ультрасил в диспропорционировании этилбензола. Показано, что с увеличением содержания кадмия в ультрасиле происходит значительное повышение пара-селективности катализатора. Высокая пара-селективность модифицированных ультрасилов связана с уменьшением силы В-кислотных центров, а также изменением адсорбционных и диффузных характеристик катализаторов в результате отложения части оксида кадмия в каналах и на внешней поверхности цеолита.

Реакция диспропорционирования этилбензола используется для получения ценного мономера – *n*-диэтилбензола. Применение высококремнеземных цеолитов типа ZSM в качестве катализаторов этого процесса позволило устранить недостатки, присущие катализаторам типа Фриделя-Крафтца, увеличить стабильность процесса и селективность по диэтилбензолам [1,2].

Цель настоящей работы – изучение влияния концентрации кадмия на каталитические и кислотные свойства Н-ультрасила в диспропорционировании этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят цеолит типа ультрасила с мольным отношением $\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3=61$, который путем ионного обмена с 1 н. раствором NH_4Cl переводили в NH_4 -форму. Катализаторы, модифицированные кадмием (1.0-10.0 мас.%), получали пропиткой NH_4 -формы цеолита ацетатом кадмия, с последующим высушиванием в токе воздуха, затем в сушильном шкафу при 110°C и прокаливанием в муфельной печи при 550°C в течение 3ч. Определение спектра кислотности катализаторов по термодесорбции аммиака и природы кислотных центров ИК-спектроскопическом методом проводили по методикам, описанным в [3]. Катализаторы испытывали в реакции диспропорционирования этилбензола при $300\text{-}400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи этилбензола 1ч^{-1} . Продукты реакции анализировали

хроматографическим методом [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных в табл.1 результатов видно, что Н-ультрасил имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика (T_{max}) 195°C (I) и сильнокислотные с T_{max} пика 408°C (II).

Модифицирование Н-ультрасила методом ионного обмена катионами Cd^{2+} приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров с 528 до $327\text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$. Наибольшее снижение концентрации сильных кислотных центров наблюдается при модифицировании ультрасила кадмием методом пропитки. При увеличении содержания кадмия в цеолите до 5.0 мас.% происходит резкое снижение кислотности катализатора - концентрация сильных кислотных центров уменьшается более чем в 5 раз, высокотемпературный десорбционный пик аммиака размывается. Увеличение содержания кадмия в цеолите до 10.0 мас.% сопровождается дальнейшим уменьшением силы и концентрации сильных кислотных центров (с 528 до $59\text{ мкмоль}\cdot\text{г}^{-1}$).

Таким образом, исследование кислотных свойств ультрасилов показывает, что увеличение содержания кадмия в цеолите приводит к постепенному ослаблению его кислотных свойств.

Таб. 1. Концентрация кислотных центров катализаторов (по термодесорбции аммиака)

Образец	T _{max} (°C)		Концентрация кислотных центров мкмоль · г ⁻¹	
	I	II	I	II
Ультрасил	195	408	625	528
1% Н-ультрасил	192	364	439	305
3% Н-ультрасил	188	314	312	188
5% Н-ультрасил	176	270	192	102
10%Н-ультрасил	172	264	147	59
0,66Cd -ультрасил (ионный обмен)	181	375	420	327

Данные каталитических свойств образцов представлены в таб.2, из которой видно, что Н-ультрасил является активным катализатором диспропорционирования этилбензола (ЭБ). При 300 °С диспропорционирование ЭБ протекает неселективно. Продукты реакции состоят из бензола, *m*-, *n*-диэтилбензолов (ДЭБ), толуола и триметилбензолов (ТМБ). Повышение температуры реакции до 400 °С способствует образованию ксилолов и *o*-ДЭБ.

Как видно из таблицы 2, с увеличением содержания кадмия в цеолите наблюдается снижение конверсии ЭБ. Наибольшее снижение конверсии ЭБ достигается при модифицировании ультрасила кадмием методом пропитки. Однако с увеличением содержания кадмия в цеолите происходит

значительное повышение параселективности катализатора. В исследуемом интервале температур 300-400 °С пара-селективность модифицированного катализатора выше, чем немодифицированного. При увеличении содержания кадмия в цеолите до 10 мас.% пара-селективность возрастает с 0.74 до 2.44, т.е. более чем в 3 раза. Модифицирование Н-ультрасила кадмием приводит также к подавлению образования толуола, ТМБ и *o*-ДЭБ, в результате чего возрастает селективность диспропорционирования ЭБ. Однако следует отметить, что с увеличением содержания кадмия в цеолите происходит также существенное повышение его активности в реакции изомеризации ЭБ, о чем свидетельствует возрастание содержания ксилолов в продуктах.

Таб.2. Диспропорционирование этилбензола на модифицированных ультрасилах

Цеолит	T, °C	Конверсия ЭБ, мас.%	Выход продуктов реакции							ПС**
			бензол	ксилолы	толуол	ТМБ	<i>n</i> -ДЭБ	<i>m</i> -ДЭБ	<i>o</i> -ДЭБ	
Н-УС*	300	20.1	6.2	-	0.1	0.1	15.8	7.8	-	0.74
	400	62.4	25.5	2.8	10.6	4.8	6.0	9.7	3.5	0.60
0,66 Cd УС	350	32.0	9.7	4.9	0.4	0.4	2.6	7.1	-	1.34
	400	42.8	13.7	4.0	1.4	1.5	12.2	10.0	1.0	1.21
1 Cd НУС	350	30.1	9.1	5.2	0.3	0.2	9.1	6.2	-	1.46
	400	41.3	13.2	4.4	1.1	1.2	11.8	8.9	0.7	1.32
3 Cd НУС	350	28.1	8.5	6.4	0.2	0.1	8.2	4.7	-	1.74
	400	36.8	12.1	5.3	0.8	0.7	10.7	7.0	0.2	1.52
5 Cd НУС	350	27.1	7.1	8.8	0.1	-	7.6	3.5	-	2.15
	400	32.5	10.1	7.7	0.4	0.5	9.1	4.7	-	1.93
10 Cd НУС	350	27.7	6.2	12.1	0.1	-	6.6	2.7	-	2.46
	400	32.9	8.9	11.4	0.3	0.2	8.3	3.8	-	2.18

УС* -ультрасил; ПС** - отношение *n*-ДЭБ к *m*-ДЭБ.

Описанное выше влияние кадмия может быть обусловлено изменением силы брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в ультрасилах, образованием металлических центров, а также изменением адсорбционных и диффузных характеристик катализаторов.

Различия в распределении продуктов диспропорционирования ЭБ и селективности протекания реакции на модифицированных ультрасилах становятся понятными, если рассматривать полученные результаты с точки зрения представлений о лимитировании скорости реакций диффузией в объеме. Для цеолитов характерно протекание реакций в таком режиме, при котором скорость диффузии определяется формой и размерами как реагирующих молекул, так и каналов цеолита (конфигурационная диффузия) [1].

Действительно, модифицирование кадмием сопровождается химическим взаимодействием с цеолитом, о чём можно судить по значительному уменьшению силы и концентрации сильных кислотных центров. Это объясняется тем, что в процессе пропитки H-ультрасилов раствором соли кадмия происходит обмен части H^+ на ионы Cd^{2+} или $Cd(OH)^+$, возникающие при гидролизе ацетата кадмия, а после разложения

соли образуется оксид CdO основной природы, который может взаимодействовать с H^+ цеолитом - твёрдой кислотой по схеме $CdO + 2H^+ = Cd^{2+} + H_2O$; часть кадмия остаётся в каналах и на внешней поверхности кристаллов цеолита, изменяя размеры каналов и выходных окон из них. В результате уменьшается протонная кислотность, а также изменяются диффузные характеристики образцов, с которыми тесно связана пара-селективность систем.

В таком случае повышенную селективность по *n*-ДЭБ можно объяснить большей скоростью диффузии в каналах модифицированного ультрасила молекул *n*-ДЭБ, имеющих меньший кинетический диаметр (0.55 нм), чем молекулы *m*- и *o*-ДЭБ (0.70-0.75 нм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Csicsery S.M. // Pure Appl.Chem. 1986. v.58. № 6. P.841.
2. Arsenova Hartel. // Microporous and Mesoporous mather. 2000. v.35-36. P.113.
3. Ющенко В.В. // Журнал физической химии. 1997. т.71. № 4. С.628.
4. Исмаилова С.Б., Мамедов С.Э., Шамилов Н.Т., Бабаева Б.А.// Химические проблемы. 2007. №4. С.785.

ETİLBENZOLUN DİSPROPORSIOLAŞMASI REAKSİYASINDA KADMIUMUN MİQDARININ H-ULTRASİLİN KATALİTİK VƏ TURŞU XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

S.B.İsmayilova, S.E.Məmmədov, N.T.Şamilov

Etilbenzolun disproporsiolaşması reaksiyasında kadmiyumun miqdarının H-ulttrasilin katalitik və turşu xassələrinə təsiri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, H-ulttrasildə kadmiyumun miqdarı artdıqda katalizatorun para-seçiciliyi yüksəlir. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya olunmuş ulttrasillərin yüksək para-seçiciliyi B-turşu mərkəzlərin azalması və CdO-in seolitın kanallarında və səthində yerləşən hissəsinin katalizatorun adsorbsiya və diffuziya xarakteristikalarını dəyişməsi ilə əlaqədardır.

THE EFFECT OF CADMIUM CONCENTRATION ON CATALYTIC AND ACIDIC PROPERTIES OF H-ULTRASYL IN THE REACTION OF ETHYL BENZENE DISPROPORTIONING

S.B.Ismayilova, S.E.Mamedov, N.T.Shamilov

The effect of cadmium concentration on catalytic and acidic properties of H-ultrasyl in the reaction of ethyl benzene disproportioning has been studied. It found that the rise in cadmium content in ultrasyl leads to considerable growth of para-selectivity of the catalyst. High para-selectivity of modified ultrasyl is attributable to the decrease of B-acid centers, as well as change in absorbtion and diffusion characteristics of catalysts as a result of cadmium oxide sedimentation in the canals and zeolite outward surface.