

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГОЛЬМИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ

Н.И.Махмудова

*Бакинский государственный университет*

*Изучено влияние концентрации гольмия на каталитические и кислотные свойства цеолита НЦВМ в алкилировании толуола метанолом. Установлено, что в результате модифицирования Н-пентасила гольмием на его поверхности формируются новые L-центры, которые в сочетании с В-центрами способны активировать молекулы метанола и толуола и повысить селективность алкилирования за счет электроноакцепторных свойств апротонного центра.*

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила – перспективные катализаторы для получения *n*-ксилола алкилированием толуола метанолом [1,2]. В ряде работ приводятся данные о влиянии природы и способа модифицирования на каталитические свойства пентасилов в реакции алкилирования толуола метанолом [2-4]. Цель настоящей работы – изучение влияния концентрации гольмия на каталитические и кислотные свойства Н-пентасила в реакции алкилирования толуола метанолом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали цеолит типа пентасила (ЦВМ) с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$ , который путем ионного обмена переводили в  $\text{NH}_4$ -форму по методике, описанной в [3]. Н-форму цеолита получали термическим разложением  $\text{NH}_4$ -формы при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Катализаторы, модифицированные гольмием (1-10 мас.%), получали пропиткой Н-форм цеолита раствором нитрата гольмия при  $80^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при  $110^\circ\text{C}$ , и, наконец, прокачивали 4 ч. в муфельной печи при  $550^\circ\text{C}$ .

Определение спектра кислотности катализаторов по термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака и природы кислотных центров ИК-спектроскопическим методом проводили по методикам, описанным в [5].

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом  $4\text{ см}^3$ , в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур  $300\text{-}400^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи сырья  $1\text{ ч}^{-1}$  и мольном соотношении  $\text{C}_7\text{H}_8:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2$ , равном 2:1:2. Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом [3].

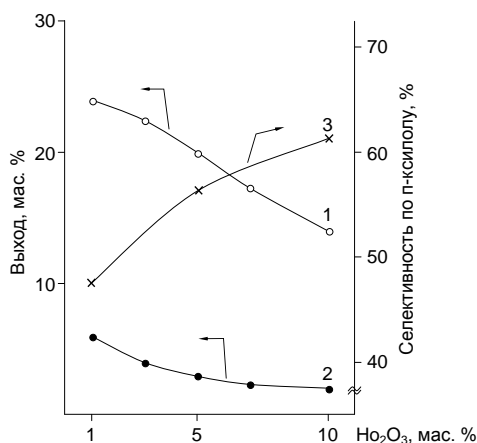
Учитывая перспективность реакции алкилирования толуола метанолом, представлялось интересным проследить за изменением кислотных и каталитических свойств пентасила при его модифицировании гольмием.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведена зависимость конверсии толуола и селективности по *n*-ксилолу от содержания гольмия в цеолите НЦВМ. Видно, что введение гольмия в состав НЦВМ снижает конверсию толуола и повышает селективность по *n*-ксилолу. Наиболее резкое снижение конверсии толуола на модифицированном цеолите достигается при содержании гольмия более 5.0%. При содержании 5.0 мас.% гольмия в цеолите селективность по *n*-ксилолу составляет 58.5 %. Дальнейшее увеличение содержания гольмия в цеолите приводит к росту селективности по *n*-ксилолу до 61.3%. Модифицирование НЦВМ гольмием существенно снижает также интенсивность протекания побочных реакций. С увеличением содержания гольмия в НЦВМ до 10 мас.% выход ароматических углеводородов

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГОЛЬМИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ

(АРУ)  $C_9-C_{10}$  снижается до 2.0 мас. %.



Зависимость выхода ксилолов (1), АРУ  $C_9-C_{10}$  (2) и селективности по *n*-ксилолу (3) от концентрации гольмия в НЦВМ ( $350^{\circ}\text{C}$ ,  $2 \text{ ч}^{-1}$ ,  $C_7H_8$ :  $CH_3OH=2:1$ )

Каталитическая активность цеолитных катализаторов в первую очередь определяется кислотными свойствами. Действительно, как видно из таблицы, с увеличением содержания гольмия в образцах происходит постепенное уменьшение концентрации сильных протондонорных кислотных центров с  $E > 130$  кДж/моль. Причем, при концентрациях гольмия выше 3.0 мас. % происходит резкое снижение концентрации этих центров. При содержании 10.0 мас. % Но в образцах концентрация сильных протондонорных кислотных центров с  $E > 130$  кДж/моль снижается почти в 6 раз (с 314.2 до 43.2  $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$ ) по сравнению с Н-формой.

Распределение числа кислотных центров ( $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$ ) по величинам энергии активации ( $E$ , кДж/моль) для цеолитов, модифицированных различными модификаторами

Образец	$E < 95$ кДж/ моль	$95 \leq E < 130$ кДж/моль	$E > 130$ кДж/ моль	Высокотемпературное плечо	$130 < E < (160-175)$ кДж/моль
1% Но НЦВМ	385.5	228.5	169.5	60.5 ( $>160^{\circ}\text{C}$ )	110.4
3% Но -НЦВМ	272.5	249.3	116.7	39.5 ( $>165^{\circ}\text{C}$ )	79.5
5% Но - НЦВМ	213.4	265.2	77.3	26.1 ( $>170^{\circ}\text{C}$ )	51.2
10% Но -НЦВМ	248.2	284.3	43.2	24.1 ( $>165^{\circ}\text{C}$ )	19.1

Как показали спектроскопические исследования, в ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на модифицированных гольмием образцах, присутствуют П.П.  $1550 \text{ см}^{-1}$ ,  $1449 \text{ см}^{-1}$  и  $1490 \text{ см}^{-1}$ . Однако после термодесорбции при  $420^{\circ}\text{C}$  вместо П.П.  $1449 \text{ см}^{-1}$  в спектрах модифицированных пентасилов появляется П.П.  $1453 \text{ см}^{-1}$ . Прочность адсорбции пиридина на этих апротонных центрах, содержащих катионы  $Ho^{3+}$ , достаточно велика – даже после вакуумирования при  $530^{\circ}\text{C}$  значительная доля пиридина не десорбируется с поверхности, что согласуется с данными, полученными при изучении кислотных свойств этих образцов методом ТПД аммиака.

На основании сопоставления результатов ИК-спектроскопического исследования и каталитических данных можно сделать вывод о непосредственной связи между апротонной кислотностью модифицированных пентасилов и их активностью и селективностью в алкилировании толуола

метанолом. В результате модифицирования происходит существенное изменение соотношения В- и L-центров: введение в пентасилы модификаторов увеличивает соотношение L/V центров. С увеличением содержания модификаторов в цеолите до 5.0 мас. % происходит существенное возрастание соотношения L/V центров. Дальнейшее увеличение содержания модификаторов мало изменяет это соотношение.

Таким образом, совокупность каталитических данных и результатов изучения кислотности приводит к выводу, что в результате модифицирования на поверхности декатионированных пентасилов разного состава формируются новые L-центры. Эти центры в сочетании В-центрами способны активировать молекулы толуола и метанола, предотвратить превращение образующихся алкенов, диспропорционирование и трансалкилирование ароматических углеводородов за счет электроноакцепторных свойств апротонного центра, и тем самым,

повысить пара-селективность катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. // Нефтехимия. 1991. т.31. № 1. С.54.
2. Романников В.Н. // Химия и компьютерное моделирование, Бутлеровские сообщения. 2000. №3. С. 123.
3. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керimli Ф.Ш., Махмудова Н.И. // Журнал прикладной химии. 2006. т.79. № 10. С.1741.
4. Nai Y. //Ind. Eng. Chem. Res., 2001. v.40. P.4157.
5. Ющенко В.В. // Журнал физической химии. 1997. т.71. № 4. С.628.

### **TOLUOLUN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA HOLMIUMUN MİQDARININ PENTASİLLƏRİN KATALİTİK VƏ TURŞU XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**

*N.İ.Mahmudova*

*Toluolun metanolla alkiləşməsi reaksiyasında holmiumun miqdarının H-pentasilin katalitik və turşu xassələrinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində seolitin səhində yeni aproton L- mərkəzləri əmələ gəlir. Bu elektronoakseptor xassəli mərkəzlər B-mərkəzləri ilə birgə metanol və toluol molekullarını aktivləşdirməklə katalizatorun paraseçiciliyinin artmasına qadir olur.*

### **THE EFFECT OF H<sub>0</sub> CONCENTRATION ON THE CATALYTIC AND ACIDIC PROPERTIES OF PENTASYLES IN THE TOLUENE ALKYLATION REACTION BY METHANOL**

*N.I.Makhmudova*

*The effect of H<sub>0</sub> concentration on the catalytic and acidic properties of pentasyles in the toluene alkylation reaction by methanol has been studied. It found that as a result of H-pentasyles modification by H<sub>0</sub> the new L-centres are formed on its surface which in combination with B-centres are able to activate methanol and toluene molecules and increase alkylation selectivity at the expense of electron-acceptor properties of aprotic centre.*