

УДК 547.554.2/022:665.652.095.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Н-ПЕНТАСИЛА В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Ф.Ш. Керимли, А.М. Магеррамов, С.Э. Мамедов

Бакинский Государственный Университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова 23, fuad_kerimli80@mail.ru

Изучено влияние природы и концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования этилбензола (ЭБ). На основании данных, полученных методом ВЕТ, показано, что в результате химического модифицирования происходит уменьшение общего объема пор и существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров. Установлено, что пара-селективность возрастает с увеличением содержания РЗЭ в пентасиле. Повышение пара-селективности связано с уменьшением концентрации сильных кислотных центров и объема пор цеолита в результате модифицирования цеолита. Наибольшую селективность по п-ЭТ (69.3 %) проявляет Н-пентасил, модифицированный лантаном.

Ключевые слова: Н-пентасил, диспропорционирование этилбензола, пара-селективность, кислотные центры, модифицирование

ВВЕДЕНИЕ

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила широко используются как перспективные катализаторы для получения пара-замещенных алкилароматических углеводородов в процессах изомеризации, диспропорционирования и алкилирования ароматических углеводородов [1-4].

Одним из важных путей повышения

параселективности цеолитных катализаторов является их химическое модифицирование [5-8].

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние модифицирования Н-пентасила редкоземельными элементами (РЗЭ) на его физико-химические и каталитические свойства в реакции диспропорционирования этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму по методике, описанной ранее [4-5]. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500°C в течение 4 ч. Катализаторы, модифицированные 1.0-10.0 мас.% РЗЭ, получали пропиткой Н-форм цеолита раствором нитрата РЗЭ (La, Ho, Pr) при 80°C в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч. в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокаливали 4 ч. в муфельной печи при 550°C . Для исследования

катализаторов применяли химический и адсорбционный методы анализа. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 350°C до $4 \cdot 10^{-1}$ Па. Адсорбцию N_2 проводили при 77 К. Изотермы регистрировали в виде зависимостей $V_{\text{адс.газа}}(\text{см}^3/\text{г})=f(p/p_0)$. Объем пор определяли как: $V_{\text{пор}}=V_{\text{адс.газа}}/646.9$, где 646.9 - отношение молярных объемов жидкого и газообразного азота. Для определения объема микропор использовали метод t-графиков де Бура и

Липпенса. Объем мезопор определяли по методу ВЈН (Boer, Jura, Harkins) в порах размером 10-100 А. Количественный анализ на содержание лантана проводили методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе ААС ТЈА (Atomscan 16). Рентгенофазовый анализ структуры синтезированных образцов проводили на дифрактометре X-Ray с Cu K_α излучением ($\lambda=0.15046$ нм). Съемку проводили в диапазоне 2θ от 4^0 до 50^0 , с шагом сканирования 0.05^0 , с экспозицией в точке 5 секунд и суммированием по 38 каналам.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака по методике, описанной в работе [7]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур $250-400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} при мольном отношении $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{H}_2$, равном 3:1. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.1 приведен состав продуктов диспропорционирования этилбензола (ЭБ) на Н-пентасиле. Видно, что Н-пентасил является активным катализатором диспропорционирования ЭБ. В интервале $250-300^\circ\text{C}$ диспропорционирование ЭБ протекает селективно. Продукты реакции состоят из бензола, м- и п-диэтилбензолов (ДЭБ). При повышении температуры

процесс протекает неселективно. В продуктах реакции появляются толуол, ксилолы и ОДЭБ. При 400°C содержание побочных продуктов толуола, ксилолов и ТЭБ составляют 10.6; 3.8 и 4.8 мас. % соответственно. Следует отметить, что во всем исследуемом интервале температур ($250-400^\circ\text{C}$) в продуктах реакции содержание МДЭБ преобладает над ПДЭБ.

Табл. 1. Состав продуктов диспропорционирования этилбензола на Н-пентасиле

Т, $^\circ\text{C}$	Конверсия ЭБ, %	Выход продуктов, мас%							* ПС
		Бензол	Толуол	Ксилолы	ТЭБ	МДЭБ	ПДЭБ	ОДЭБ	
250	5.1	1.3	0.1	-	-	2.0	1.7	-	45.9
300	20.0	6.1	0.2	-	0.1	7.8	5.8	-	42.6
350	40.0	13.5	0.7	0.5	1.7	14.3	9.6	0.2	40.1
400	62.4	25.5	10.6	2.8	4.8	9.7	6.0	3.5	38.2

$$* \text{ПС (пара селективность, \%)} = \frac{\text{содержание(мас\%) ПДЭБ в смеси}}{\text{содержание(мас\%) ПДЭБ + МДЭБ в смеси}} \cdot 100\%$$

Анализ данных об активности и селективности модифицированных катализаторов показывает, что на процесс диспропорционирования ЭБ существенно влияет содержание РЗЭ в катализаторе, определяющего его активность и селективность. Как видно из рис. 2, с увеличением содержания РЗЭ наблюдается снижение конверсии ЭБ.

Как видно из рис. 1 и таблиц 2-3, введение РЗЭ в количестве 1.0-10 мас.% в

состав Н-пентасила приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойства катализаторов. С увеличением содержания РЗЭ наблюдается снижение конверсии ЭБ. При концентрациях РЗЭ выше 2.0-2.5 мас. % наблюдается резкое снижение конверсии ЭБ и выход ДЭБ. Однако при этом происходит значительное повышение параселективности катализатора.

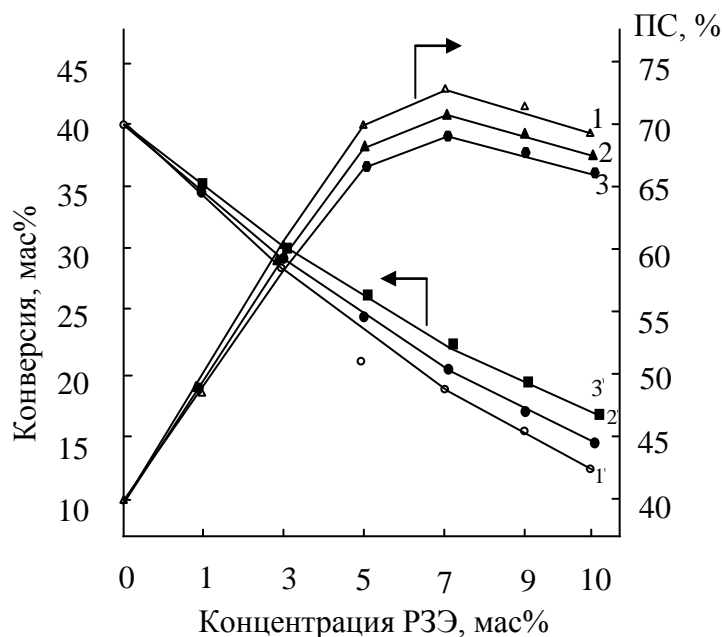


Рис.1. Зависимость конверсии ЭБ (1', 2', 3') и ПС (1,2,3) от концентрации РЗЭ (1,1' - La; 2, 2'- Ho; 3, 3'-Pr)

Во всем исследуемом интервале 300-400°C пара-селективность модифицированного катализатора выше, чем немодифицированного. Среди исследуемых образцов наиболее высокую пара-селективность проявляют образцы, модифицированные лантаном. В интервале концентраций 1.0-10.0 мас.% РЗЭ в Н-пентасиле Pr-Н-пентасил по сравнению с Ho- и La-Н-пентасилам проявляет несколько низкую параселективность (66.1 %). На образцах Н-пентасил, содержащем 10 мас% Ho- и La, селективность по ПДЭБ составляет 67.2 и 69.3% соответственно.

Проявление пара-селективности РЗЭ-содержащих пентасилов может быть обусловлено уменьшением силы

бренстедовских и льюсовских кислотных центров в цеолите [1,2,10], а также изменением размеров каналов структуры, следовательно, и адсорбционно-десорбционных и диффузионных характеристик катализаторов. Действительно, модифицирование сопровождается химическим взаимодействием модификатора с цеолитом, что приводит к воздействию модификатора на доступность каналов структуры цеолитных катализаторов.

Это подтверждается уменьшением сорбционной емкости, удельной поверхности и объема пор образцов с увеличением содержания в их составе лантана (табл.2).

Табл. 2. Удельная поверхность и объем пор катализаторов

Катализатор	Концентрация РЗЭ, мас %	Концентрация РЗЭ, мас. %, (AAS)	$S_{\text{ВЕТ}}(\text{м}^2/\text{г})$	$V_{\text{пор}}(\text{см}^3/\text{г})$
Н-пентасил*			266.3	0.22
La / НПС	1.0	0.89	264.5	0.21

La / НПС.	3.0	2.87	236.2	0.17
La / НПС	5.0	4.83	224.3	0.16
La / НПС.	10.0	9.71	212.4	0.15
Pr -НПС	3.0	2.89	255.8	0.19
Ho-НПС	3.0	2.91	287.7	0.18

Например с увеличением концентрации лантана с 1.0-10.0 мас.% в Н-пентасиле происходит уменьшение объема пор с 0.22 до 0.15 см³/г.

Повышение пара-селективности связано также с уменьшением концентрации сильных кислотных центров в результате модифицирования Н-пентасила

РЗЭ.

Из результатов, представленных в табл.3, видно, что Н-пентасил имеет два типа кислотных центров - слабокислотные с температурой максимума пика (T_{\max}) 198⁰С (I) и сильнокислотные центры с T_{\max} пика 415⁰С (II).

Табл. 3. Кислотные свойства модифицированных катализаторов.

Н-пентасил модифицированный (мас.%)	T_{\max} (°C)		Концентрация кислотных центров мкмоль·г ⁻¹	
	Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
Н-ПС	198	415	620	542
1.0 La- НПС	192	358	397	298
3.0 La-НУС	186	315	286	160
5.0 La-НУС	175	280	149	97
10.0 La-НУС	168	252	101	26
5.0 Pr-НУС	180	290	192	132
5.0 Ho-НУС	178	285	158	113
10.0 Pr -НУС	175	265	121	49

Модифицирование Н-пентасила лантаном приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров обеих форм десорбции аммиака.

Введение лантана в количестве до 5.0 мас.% резко снижает концентрацию кислотных центров более чем в 4.5 раза и смещает низкотемпературный и высокотемпературный пики десорбции аммиака соответственно до 175 и 280⁰С. Увеличение содержания лантана в цеолите до 10.0 мас% сопровождается дальнейшим уменьшением силы и концентрации кислотных центров.

Таким образом, при модифицировании РЗЭ изменяется не только концентрация, но и природа, и свойства активных центров в цеолите, а также происходит сужение каналов цеолита, что

влияет на адсорбционные и диффузионные характеристики катализаторов, во многом определяющих высокую селективность в отношении образования ПДЭБ.

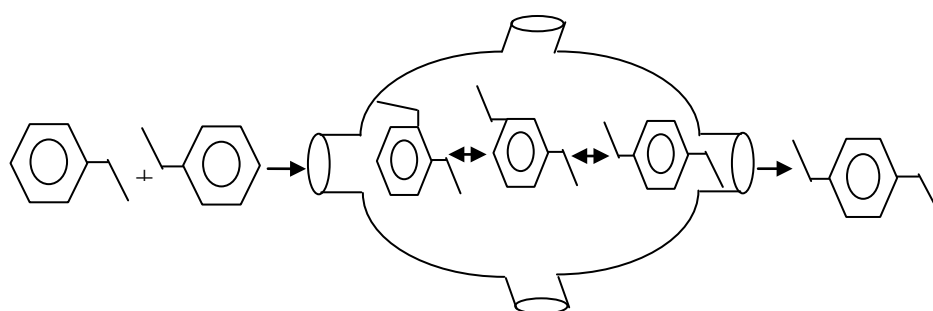
В процессе пропитки HZSM-5 раствором соли лантана происходит обмен части H^+ на ионы $RZЭ^{3+}$ и или $RZЭ(OH)_2^{2+}$, возникающие при гидролизе хлорида лантана, а после разложения соли образуется $RZЭ_2O_3$ – оксид основной природы, который может взаимодействовать с H^+ -цеолитом - твердой кислотой по схеме: $RZЭ_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2RZЭ^{3+} + 3H_2O$; часть РЗЭ остается в каналах и на внешней поверхности кристаллов цеолита, изменяя размеры каналов и входных окон из них. В результате замещения части ионов H^+ на катионы $RZЭ^{3+}$ уменьшаются концентрация и сила сильных протонных кислотных центров.

Высокая пара-селективность РЗЭ-содержащих цеолитов указывает на диффузионный характер превращений и на протекание реакции в каналах цеолита. Совокупность всех полученных в работе результатов, а также литературных данных [1,2] о скоростях и коэффициентах диффузии отдельных изомеров алкилбензолов C_8 приводит к выводу, что превращение ЭБ на РЗЭ-содержащем пентасиле происходит преимущественно внутри каналов цеолита.

Кинетический диаметр молекул ОДЭБ и МДЭБ (~ 0.62 и ~ 0.59 нм)

превышает сечение каналов пентасилов (~ 0.55 нм), что вызывает стерические препятствия для их десорбции в газовую фазу. Напротив молекулы ПДЭБ (~ 0.55 нм) легко диффундируют в каналах пентасила.

С учетом молекулярно-ситовых свойств модифицированных пентасилов диспропорционирование ЭБ можно представить схемой, которая основана на представлении о диффузионном характере протекания этой реакции (режим конфигурационной диффузии по терминологии П.Вайсса [9]).



Н-пентасил

Диффузия исходного ЭБ к активным центрам, локализованным у каналов цеолита и изомеризация образующихся диэтилбензолов происходит быстрее десорбции ОДЭБ и МДЭБ, что приводит к значительному обогащению газовой фазы

ПДЭБ.

Таким образом, селективность диспропорционирования ЭБ и вероятность образования изомеров ДЭБ зависит от размеров их молекул, пор цеолита и от их конфигурации.

REFERENCES

1. Janardhan H.L., Shannbhag G.V., Halgeri A.B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: Generation of new acid sites with pore narrowing. *Appl. Catal. A*. 2014, vol. 471, pp.12-18.
2. K. Joseph Antony Raj, Meenakshi V.R., Vijayaraghavan V.R. Ethylation and disproportionation of ethylbenzene over substituted AFI type molecular sieves. *Appl. Catal. A*. 1999, vol. 181, pp. 355-362.
3. Cejka J., Wichterlova B. Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkylbenzenes over zeolites: active sites < zeolite topology > and reaction mechanisms. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 2002, vol. 44, pp. 375-421.
4. Karimli F.S., Maharramov A.M., Azmammadova H.M., Mammadov S.E. Izomerization of m-xylene on polymetal zeolite catalysts. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2016, no. 4, pp. 390-392. (In Azerbaijan).
5. Karimli F.S., Mammadov S.E. Effect of SiO₂/Al₂O₃ mole ratio on acid and catalytic properties of HZSM-5 zeolite in the reaction of ethylbenzene disproportionation. *Molodoj uchenyj - Young Scientist*. 2017, no. 27 (161), p.12-14. (In Russian).
6. Velasco N.D., Machado M.S, Cardoso D. Ethylbenzene disproportionation on HZSM-5 zeolite: the effect of aluminium content and crystal size on the selectivity for p-diethylbenzene.

- Braz.J.Chem.Eng.*, 1998, vol. 2, pp.15.
7. Mamedov S.Je., Ahmedov Je.I., Ismajlova S.B., Shamilov N.T. Effect of phosphorus content on physical-chemical and catalytic properties of pentasyle in the disproportionation reaction. *Neftehimiya - Petroleum Chemistry*. 2009, vol. 4, no. 2, pp. 150-153. (In Russian).
 8. Ogunbadego B.A., Osman M., Arudra P., Aitani A., Al-Khattaf S. Alkylation of toluene with ethanol tonpara-ethyltoluene over MFI zeolites. *Catal.Today*. 2015, vol. 243, pp.109-117.
 9. Weisz P.B. Molekular shape selective catalysis. *Pure and Appl. Chem.* 1980, vol. 52, pp. 2091-2103.
 10. Kazanski V., Borovkov V., Serikha A., Van Santen R., Anderson B. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation. *Catal. Lett.* 2000, vol. 66, pp.39-47.

EFFECT OF THE NATURE AND CONCENTRATION OF RARE-EARTH ELEMENTS ON PHYSICAL-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF H-PENTASYLE IN ETHYLBENZENE DISPROPORTIONATION REACTION

F.Sh. Karimli, A.M. Maharramov, S.E. Mamedov

*Baku State University
Z.Khalilov str.23, AZ 1148 Baku,Azerbaijan, e-mail: fuad_kerimli80@mail.ru*

Effect of the nature and concentration of rare-earth elements (REE) on physical-chemical and catalytic properties of H-pentasyles in the ethylbenzene (EB) disproportionation reaction has been studied. On the basis of data obtained through the use of RFA, IR-spectroscopy and BET methods it found that following the chemical modification there occur decrease in total volume of pores and essential decline in the concentration of strong acid centers. It revealed that the para-selectivity grows with rise in REE content in pentasyles. Growth of the para-selectivity is due to decrease in concentration of strong acid centers and volumes of zeolite pores caused by zeolite modification. It found that lanthanum-modified H-pentasytle shows the largest selectivity by p-EB (69.3%).

Keywords: *pentasyle, para-selectivity, ethylbenzene, disproportionation, modification, acid centers.*

ETİLBENZOLUN DISPROPORSİONLAŞMASI REAKSİYASINDA NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİNİN TƏBİƏTİNİN VƏ QATILIGİNİN H-PENTASİLİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

F.Ş. Kərimli, A.M. Məhərrəmov, S.E. Məmmədov

*Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: fuad_kerimli80@mail.ru*

Etilbenzolun disproporsionlaşma reaksiyasında nadir torpaq elementlərinin təbiətinin və qatılığının H-pentasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. RFA, İQ-spektroskopiyası və BET metodların nəticələrinə əsasən göstərilmişdir ki, kimyəvi modifikasiya hesabına qiüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması və məsamələrin kiçilməsi baş verir. Müəyyən olunmuşdur ki, pentasildə nadir torpaq elementlərinin miqdarının artması ilə para-selektivlik artır. Seolitdə modifikasiya nəticəsində para selektivliyin artması qiüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması və məsamələrin həcmnin kiçilməsi ilə əlaqədardır. Para etiltoluola (p-ET) görə ən yüksək seçiciliyi (69.3%) lantanla modifikasiya olunmuş H-pentasil göstərir.

Açar sözlər: *pentasil, para-selektivlik, etilbenzol, disproporsionlaşma reaksiyası, modifikasiya, turşu mərkəzləri.*

Поступила в редакцию 18.11.2017.