

УДК 547.554.2/022:665.652.095.2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАДМИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛОВ В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА**Ф.Ш.Керимли***Бакинский Государственный Университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова 23, fuad_kerimli80@mail.ru**Поступила в редакцию 27.03.2018*

Изучено влияние концентрации кадмия на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования толуола. На основании данных, полученных методами ВЕТ и ТПД аммиака показано, что в результате модифицирования кадмием происходит уменьшение удельной поверхности, общего объема пор и существенное уменьшение концентрации сильных кислотных центров. Установлено, что пара-селективность возрастает с увеличением содержания кадмия в пентасиле. Повышение пара-селективности связано с уменьшением концентрации сильных кислотных центров и объема пор цеолита в результате модифицирования цеолита. Наибольшую селективность по п-ксилолу (68.4 %) проявляет Н-пентасил, модифицированный 10.0 мас.% кадмия.

Ключевые слова: *Н-пентасил, модифицирование, кадмий, диспропорционирование, толуол, бензол и ксилолы*

Doi.org/10.32737/2221-8688-2019-1-129-134**ВВЕДЕНИЕ**

Бензол и ксилолы являются важными мономерами в основном органическом синтезе [1,2]. Среди ксилолов наиболее ценным изомером является п-ксилол - исходное вещество для производства терефталевой кислоты, которую используют для синтеза полимеров.

Основным источником бензола и ксилолов является каталитический риформинг бензиновых фракций. Повышенный спрос на бензол и ксилолы и преобладание в продуктах каталитического риформинга толуола стимулирует разработку процесса диспропорционирования толуола. В этой реакции хорошей эффективностью обладают цеолитные катализаторы [2,3]. Для повышения стабильности катализаторов на основе цеолитов типа морденита, оффретита, омега и У вводят переходные металлы, препятствующие коксообразованию [2-4]. Однако широкопористые цеолиты типа морденита и фожазита не проявляют молекулярно-ситовые свойства по отношению к изомерам ксилолов. Поэтому на модифицированных

морденитах и фожазитах содержание п-ксилола в смеси ксилолов близко к термодинамическому равновесию и составляет 24.0-26.0%. В последние годы для диспропорционирования толуола стали использовать пентасилы [3-5]. Особенностью пентасилов является их способность длительное время сохранять каталитическую активность, что обусловлено невозможностью образования в узких каналах высококремнеземных цеолитов высших конденсированных ароматических углеводородов, являющихся источником кокса [7,8,10].

Одним из перспективных способов получения п-ксилола является диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах [1,3]. В работах [4-6] показано, что в реакции диспропорционирования толуола селективность образования п-ксилола повышается при модифицировании Н-пентасилов соединениями фосфора, галлия, кобальта, цинка и РЗЭ.

Поэтому интересно было бы проследить за изменением физико-химических и каталитических свойств

Н-пентасилов, модифицированных кадмием, в зависимости от способа его введения и концентрации в реакции диспропорционирования толуола.

В данной статье приводятся результаты исследования влияния способа

введения кадмия и его концентрации на текстурные, кислотные и каталитические свойства пентасилов с целью получения пара-селективного катализатора для процесса диспропорционирования толуола.

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 [9]. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500°C в течение 4 ч. Модифицирование пентасила кадмием проводили методами ионного обмена и пропитки [9]. Кадмий

наносили на цеолит путем пропитки с использованием водного раствора ацетата кадмия. Содержания кадмия в катализаторе составляло 1.0-10.0 мас.% соответственно. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч. в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокачивали 4 ч. в муфельной печи при 550°C . Для исследования катализаторов применяли химический и адсорбционный методы анализа.

Табл. 1. Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	S_{bet} ($\text{m}^2/\text{г}$)	V_{por} ($\text{cm}^3/\text{г}$)	Катализатор	S_{bet} ($\text{m}^2/\text{г}$)	V_{por} ($\text{cm}^3/\text{г}$)
Н- ЦВМ	266.3	0.226	3.0% Cd-НЦВМ	237.8	0.198
0.66 Cd- НЦВМ	265.1	0.221	6% Cd- НЦВМ	220.2	0.178
1.0% Cd- НЦВМ	264.8	0.218	10% Cd-НЦВМ	213.5	0.166

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на приборе ASAP-2000 (Mikrometritics) [9]. Перед анализом образцы вакуумировали 6ч. при 623 К . Удельная поверхность рассчитана при относительном парциальном давлении $P/P_s=0.2$; общий объем пор определяли по ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_s=0.95$. Характеристики полученных катализаторов представлены в табл. 1, из которой видно, что удельная площадь поверхности и объем пор не изменяются синхронно с увеличением содержания кадмия. При концентрации кадмия 3.0 мас% и выше происходит

существенное изменение площади поверхности и объема пор цеолита.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака по методике, описанной в работе [9]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 cm^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 $\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2$, равном 3:1. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных в табл. 2. результатов видно, что Н-ЦВМ имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика (T_{\max}) 198°C (I) и сильнокислотные с T_{\max} пика 418°C (II).

Табл. 2. Кислотные характеристики модифицированных катализаторов по ТПД аммиака

Образец	T_{\max} (°C)		Концентрация кислотных центров мкмоль·г ⁻¹	
	Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
Н- ЦВМ	198	418	628	542
0.66% Cd- ЦВМ	181	375	420	327
1.0% Cd- ЦВМ	192	364	439	305
3.0% Cd- ЦВМ	188	314	312	188
6.0% Cd- ЦВМ	176	270	192	102
1.0% Cd- ЦВМ	172	264	147	59
0.66% Cd- ЦВМ	184	374	429	335

Модифицирование Н-ЦВМ методом ионного обмена катионами Cd^{2+} приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров с 542 до 327 мкмоль·г⁻¹. Концентрация сильных кислотных центров на образце содержащем 1.0 мас.%, Cd полученным методом пропитки, мало отличается от образца, полученного методом ионного обмена. На этом образце концентрация сильных кислотных центров

составляет 305 мкмоль·г⁻¹. Наибольшее снижение концентрации сильных кислотных центров наблюдается на образцах, содержащих более 3.0 мас.% Cd. Так, на образце содержащем 3.0 мас.% Cd концентрация сильных кислотных центров снижается до 188 мкмоль·г⁻¹. При увеличении содержания кадмия в цеолите до 10.0 мас.% происходит резкое снижение кислотности катализатора – концентрация сильных кислотных центров уменьшается более чем в 5 раза (до 59 мкмоль·г⁻¹).

Табл.3. Влияние концентрации кадмия на каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования толуола

Катализатор	T , °C	Конверсия толуола мас%	Селективность, %			Содержание п-ксилола в смеси ксилолов, %
			Бензол	Ксилолы	ТМВ	
Н-ЦВМ	450	31.5	47.9	45.2	6.9	25.2
	500	40.5	48.2	42.2	9.1	24.4
	550	49.4	50.4	38.3	11.3	24.1
0.66% Cd-ЦВМ	500	37.7	51.7	43.0	5.3	26.1
	550	45.1	53.0	40.2	6.8	25.4
1.0% Cd-ЦВМ	500	36.8	49.3	45.2	5.5	30.8
	550	45.7	50.1	41.5	8.4	28.2
3.0% Cd-ЦВМ	500	32.2	51.4	45.4	3.2	38.4
	550	40.8	52.4	41.7	5.9	33.2
6.0% Cd-ЦВМ	500	15.3	50.6	48.9	0.5	49.2

	550	23.5	51.2	47.8	1.0	36.4
10.0% Cd-ЦВМ	500	8.8	50.3	49.4	0.3	68.4
	550	14.5	50.9	48.5	0.6	52.6

Н-форма ЦВМ обладает достаточно высокой активностью в реакции диспропорционирования толуола. При температуре реакции 450 °С конверсия толуола составляет 31.5% при селективности по бензолу и ксилолам 47.9 и 45.2 % соответственно. Увеличение температуры до 550 °С приводит к росту селективности по бензолу и снижению селективности по ксилолам. Однако при этом происходит увеличение содержания триметилбензолов (ТМБ) в продуктах реакции. Селективность по ТМБ возрастает с 6.9 до 11.3%, что свидетельствует о существенном протекании трансалкилирования продуктов реакции (табл.3). В интервале температур 450-550 °С на Н-ЦВМ селективность по *n*-ксилолу (ПС) близка к равновесному.

Введение катионов кадмия в состав Н-ЦВМ методом ионного обмена уменьшает количество сильных кислотных центров и тем самым снижает его диспропорционирующую активность (табл.3). Поэтому Cd форма цеолита типа ЦВМ проявляют более высокую селективность по сумме бензол+ксилолы, чем Н-форма цеолита. На 0.66% Cd-ЦВМ цеолите селективность образования ТМБ снижается с 6.9-11.3% до 4.0-7.4%.

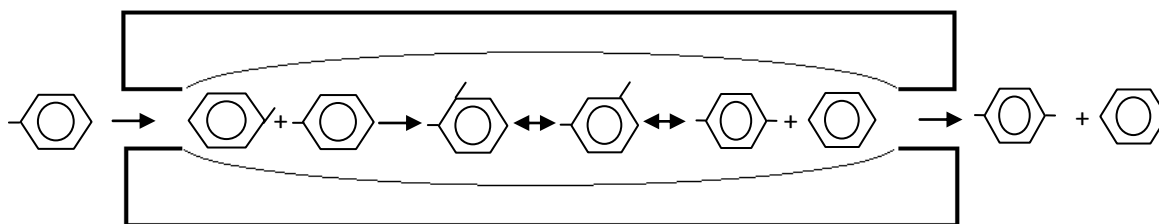
Из табл.3 видно, что модифицирование пентасила катионами кадмия путем ионного обмена мало изменяет его объем пор и удельную поверхность. Поэтому на ионообменном образце 0.66% Cd-ЦВМ селективность по *n*-ксилолу возрастает незначительно (с 24.4 до 26.1 %).

Изменение размеров каналов структуры цеолита, адсорбционно-десорбционных и диффузных характеристик катализаторов можно достичь методом пропитки. С этой целью было изучено влияние концентрации кадмия на

его физико-химические и каталитические свойства в диспропорционировании толуола. Из табл.3 видно, что модифицирование Н-ЦВМ кадмием в количестве до 1.0 мас.% незначительно повышает селективность по *p*-ксилолу (30.8%). Более существенное повышение ПС (38.4%) достигается при увеличении содержания кадмия до 3.0 мас.% в Н-ЦВМ. Дальнейшее увеличение концентрации кадмия до 6.0 мас.% приводит к возрастанию селективности по *p*-ксилолу до 49.2 %. Увеличение содержания кадмия в Н-ЦВМ с 6.0 до 10 мас.% способствует резкому возрастанию ПС. Так, например, при температуре 500 °С увеличение содержания кадмия с 6.0 до 10.0 мас.% приводит к повышению ПС с 49.2 до 68.4 %. При повышении температуры до 550 °С происходит снижение ПС с 68.4 до 52.6 мас.%. Значительные изменения микропористой структуры (табл.1) и кислотности (табл.2) достигаются при модифицировании пентасилов кадмием методом пропитки. Увеличение концентрации кадмия в Н-пентасиле приводит к уменьшению объема пор, снижению концентрации сильных Бренстедовских кислотных центров и возрастанию его пара-селективности.

Диффузионные затруднения являются одним из основных причин обогащения продуктов диспропорционирования толуола *p*-ксилолом. Кинетический диаметр молекул *m*- и *o*-ксилолов (0.62-0.65 нм) - продуктов диспропорционирования толуола - превышает размер пор пентасила (0.56 нм), что вызывает стерические препятствия для десорбции этих молекул.

С учетом молекулярно-ситовых свойств пентасилов последовательность превращения толуола можно представить схемой.



Движение молекул исходного толуола к активными центрам, локализованным в каналах цеолита и изомеризация образующихся ксилолов происходит быстрее десорбции изомерных м- и о-ксилолов. Поэтому молекулы м- и о-ксилолов, которые дольше находятся в

порах цеолита, подвергаются дальнейшей изомеризации. Высокая ПС пентасилов, модифицированных кадмием, и проявление ими молекулярно-ситовых свойств указывает на диффузионный характер превращений и протекание реакции в каналах цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние концентрации кадмия на физико-химические и каталитические свойства Н-пентасила в реакции диспропорционирования толуола. Показано, что метод введения кадмия в состав НЦВМ существенно влияет на силу кислотных центров, а также на его ПС. Более существенное повышение ПС

достигается при введении кадмия в состав НЦВМ методом пропитки. Наиболее высокая ПС достигается при концентрации кадмия 10.0 мас.% и составляет 68.4 %. Повышение ПС связано с уменьшением концентрации сильных кислотных центров и объема пор цеолита в результате модифицирования цеолита кадмием.

REFERENCES

1. Kaeding W.W., Chu C., Young L.S., Butter S.A. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene. *J.Catal.* 1981, vol.69, pp.392-398.
2. Mavrodinova V., Minecher Ch., Rencev V., Lechert H. Toluene conversion over offretite, omega and ZSM-5. *Zeolites*. 1985, vol.5, pp.217-220.
3. Kareem A., Cand Sh., Mishra I.M. Disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene. A review. *J.Sci.Ind.Res.*, 2001, vol.60, pp.319-327.
4. Agaeva S.B., Dadashev B.A., Tagiyev D.B., Zarbaliev R.R., Abasov S.I. Disproportionation of toluene on various types of cobalt containing zeolites. *Neftekhimiya - Petroleum Chemistry*. 2004, vol. 44, no. 1, pp. 42-46.
5. Meshram N.R., Hegde S.G., Active sites on ZSM-5 zeolites for toluene disproportionation. *J.Zeolites*, 1986, vol.6, pp. 434-438.
6. Tsai T.C., Liu S.B., Wang I. Disproportionation and Transalkylation of Alkylbenzenes over Zeolite Catalysts. *Appl.Catal. A*. 1999, vol. 181, pp.355-360.
7. Hui, T., Jun, W., Xiaoqian, R., Demin, C. Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethylorthosilicate. *Chinese J Chemeng*. 2011, vol.19, pp.292-298.
8. Li Y., Wang H., Dong M., Li J., Qin Z., Wang J., Fan W. Effect of zeolite pore structure on the diffusion and catalytic behaviors in the transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene. *RSC Advances*, 2015, iss. 81, pp. 65651-65659.
9. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Mamedov S.E. Effect of the nature and

concentration of rare-earth elements on physical-chemical and catalytic properties of H-pentasytle in ethylbenzene disproportionation reaction. *Chemical Problems*. 2017, no.4, pp. 425-430.

10. Corma A., Chica A., Guil J.M., Llopis F.J., Mabilon G., Perdigón-Melón J.A., Valencia S. Determination of the pore topology of zeolite ZSM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements. *J. Catalysis*, 2000, vol.189, pp. 382-394.

EFFECT OF CADMIUM CONCENTRATION ON PHYSICAL-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF H-PENTASYLES IN TOLUENE DISPROPORTIONATION REACTION

F.Sh.Karimli

Baku State University

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

Effect of cadmium concentration on physical-chemical and catalytic properties of H-pentasyles in toluene disproportionation reaction was studied. On the basis of the BET and TPD of ammonia analysis data it found that the cadmium modification leads to the decrease of specific surface, pores total volume and essential reduction of strong acid centers concentration. It revealed that the para-selectivity grows as Cd content in pentasyles grows as well. Rise in para-selectivity is due to decrease in concentration strong acid centers and zeolites porous volume as a result of zeolites modification. It was established that the largest selectivity on p-xylene (68.4%) showed 10%Cd-modified H-pentasytle.

Keywords: *H-pentasytle, modification, disproportionation reaction, toluene, p-xylene*

TOLUOLUN DISPROPORSİONLAŞMASI REAKSİYASINDA KADMIUMUN TƏBİƏTİNİN VƏ QATILIĞININ H-PENTASİLİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

F.Ş.Kərimli

Bakı Dövlət Universiteti

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

Toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında kadmiyumun qatılığının H-pentasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. BET və NH₃-ün TPD-sı metodların nəticələrinə əsasən göstərilmişdir ki, kimyəvi modifikasiya hesabına qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması və məsamələrin kiçilməsi baş verir. Müəyyən olunmuşdur ki, pentasildə kadmiyumun miqdarının artması ilə para-selektivlik artır. Seolitdə modifikasiya nəticəsində para-selektivliyin artması seolitdə qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması və məsamələrin həcmnin kiçilməsi ilə əlaqədardır. Para-ksilola görə ən yüksək seçiciliyi (68.4%) 10 küt.% kadmiyumla modifikasiya olunmuş H-pentasil göstərir.

Açar sözlər:*H-pentasil, modifikasiya, disproporsionlaşma, toluol, benzol, ksilol*