

УДК 661.183.6

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБМЕННОГО КАТИОНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА Н-ПЕНТАСИЛОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ

Т.О.Гахраманов

*Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23; e-mail: taleh_bdu@mail.ru*

В настоящей работе изучено влияние модификации катионами цинка, кадмия, ЩЗЭ и РЗЭ пентасилов на их сорбционную способность, природу, силу и распределение в них кислотных центров, а также на пара-селективность в реакции алкилирования толуола метанолом. Установлено, что при химическом модифицировании Н-пентасилов соединениями цинка, кадмия, ЩЗЭ и РЗЭ происходит перераспределение кислотных центров и уменьшение сорбционной емкости цеолита по отношению к о- и м-ксилолам. В результате в цеолите более выраженно увеличивается соотношение льюисовских и бренстедовских кислотных центров, а также происходит сужение каналов цеолита, что и обуславливает повышение пара-селективности катализатора.

Ключевые слова: цеолит, метанол, толуол, пентасил, ультрасил, ксилолы, этилбензол алкилирование.

Перспективным способом получения пксилола, являющегося ценным сырьем для синтеза терефталевой кислоты, является алкилирование толуола метанолом на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5 [1-2]. Одним из возможных путей изменения каталитических свойств цеолитов является их модификация, приводящее к изменению природы и силы кислотных центров. В этом отношении перспективным оказывается путь химичес-

кого модификации цеолита с использованием соединений В, Р, Ni, Si, Mg и др. [1-5], которые оказывают пара-ориентирующее влияние на активность цеолитных катализаторов в превращениях ароматических углеводородов.

В настоящей работе изучено влияние природы обменного катиона (Zn, Cd, Sr, Ba, РЗЭ) на каталитические и кислотные свойства пентасилов в реакции алкилирования толуола метанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты ВК-цеолиты типа ЦВМ, ЦВК и ультрасила (УС) с мольными отношениями 33, 50, 61. Катионные формы пентасила получали методом ионного обмена по методике, описанной в [4]. Перед опытом цеолиты активировали в токе воздуха при 400⁰С в течение 1 ч. В качестве сырья использовали толуол и метанол марки «хч».

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем

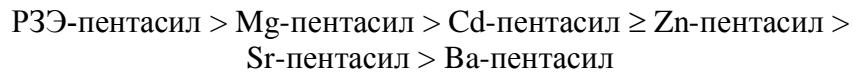
катализатора объемом 4 см³ в реакторе идеального вытеснения в токе водорода при атмосферном давлении в интервале температур 300-400⁰ С при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отношении C₇H₈:CH₃OH : H₂, равном 2:1:2.

Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом [4]. Кислотные свойства катализаторов изучали методом термодесорбции аммиака [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

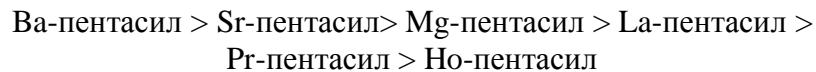
Наряду с водородными формами, катализическую активность в алкилировании толуола метанолом проявляют различные M^{n+} -катионные модификации пентасилов (табл.1). Свойства последних определяются природой, зарядом и

размером катиона. Как и для цеолитов других типов, при прочих равных условиях при переходе от M^{2+} к M^{3+} -формам пентасилов активность катализаторов возрастает. По снижению катализической активности цеолиты располагаются в ряд:



При переходе от M^{2+} -пентасил и M^{3+} -пентасил с катионами малого размера к образцам с более крупными M^{2+} и M^{3+} , активность контактов уменьшается. Это указывает на сходный механизм формирования активных центров в разных цеолит-

ных материалах. Однако следует отметить, что образцы с более крупными катионами проявляют более высокую пара-селективность. Чем больше размер M^{n+} , тем выше пара-селективность M^{n+} -пентасила. По убыванию пара-селективности M^{n+} -пентасилы располагаются в ряд:



Из данных табл.1 видно, что с увеличением содержания SiO_2 в пентасилах и, следовательно, с уменьшением концентрации кислотных центров его катализическая активность снижается: ЦВМ > ЦВК > ультрасил.

Модификация Н-пентасилов двух- и трехзарядными катионами сущест-

венно снижает выход побочных продуктов. Наибольшее снижение выхода побочных продуктов наблюдается на Sr- и Ba-формах цеолитов. Однако Sr- и Ba-формы пентасилов проявляют низкую катализическую активность. Их активность заметна при температурах выше 400°C .

Табл. 1. Алкилирование толуола метанолом на катионных формах цеолита типа ультрасила ($V=1 \text{ час}^{-1}$, мольное отношение $\text{C}_7\text{H}_8:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2=2:1:2$).

Цеолит	$t, {}^{\circ}\text{C}$	Конверсия, %		Выход продуктов реакции, мас. %					Содержание ПК в смеси ксилиолов, %
		Метанола	толуола	газ	бензол	ЭБ	ксилилы	APU $\text{C}_9\text{-C}_{10}$	
0.69 Zn-УС	300	88.0	10.5	0.2	0.2	-	7.5	1.9	37.5
	350	90.4	23.0	0.4	0.3	0.2	17.8	3.6	33.1
	400	91.8	38.7	1.1	1.3	0.3	29.3	5.1	26.1
0.66 Cd-УС	300	88.4	9.8	0.3	0.1	0.1	7.8	1.1	39.3
	400	92.1	38.4	1.2	1.1	0.3	29.1	4.9	27.8
0.77 Sr-УС	350	74.5	4.1	0.8	-	-	3.3	-	60.8
	400	80.1	7.8	1.0	0.2	0.1	6.4	0.1	53.2
0.83 Ba-УС	400	71.2	3.3	0.7	-	-	2.6	-	62.1
	450	79.7	8.4	1.1	0.2	0.1	6.9	0.1	54.8

0.73 La-УС	300	90.1	15.5	0.3	0.7	0.1	12.2	1.9	52.2
	350	92.3	28.0	0.7	1.7	0.4	22.0	4.1	39.7
	400	96.8	40.5	1.1	2.8	0.5	29.9	6.2	26.4
0.77 Ho-УС	300	91.4	17.2	0.5	1.0	0.2	13.8	2.4	49.4
	400	97.2	42.4	1.4	3.6	0.4	31.1	6.4	25.8
0.75 Pr-УС	300	90.8	16.4	0.3	0.9	0.1	12.0	2.2	51.1

Известно, что одной из основных причин изменения катализической активности в реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму, является изменение числа и силы кислотных центров. Считают, что основной вклад в алкилирование вносят кислотные центры средней силы и определенное соотношение концентрации льюисовских и бренстедовских кислотных центров, тогда как для протекания реакции диспропорционирования необходимы сильные бренстедовские кислотные центры [7].

Роль поливалентных металлов сводится, по-видимому, к тому, что многозарядные катионы в результате ионного обмена замещают часть протонов в “мостиковых” гидроксильных группах

цеолитного каркаса, уменьшая тем самым концентрацию наиболее сильных бренстедовских кислотных центров, ответственных за протекание побочных процессов – диспропорционирования, трансалкилирования и крекинга.

Гидратированные многозарядные катионы, выполняющие роль компенсирующих катионов решетки, при дегидроксилировании превращаются в координационно-ненасыщенные внерешеточные катионы – слабые льюисовские кислотные центры [5]. Это дает основание предположить, что не только бренстедовские, но и льюисовские кислотные центры несут ответственность за протекание реакции алкилирования и селективность процесса.

Табл. 2. Алкилирование толуола метанолом на катионных формах цеолита типа ЦВМ и ЦВК ($V=1$ час⁻¹, мольное отношение $C_7H_8:CH_3OH:H_2=2:1:2$).

Цеолит	t, °C	Конверсия, %		Выход продуктов реакции, мас. %					Содержание ПК в смеси кислолов, %
		метанола	толуола	газ	бензол	ЭБ	кислолы	APУ C ₉ -C ₁₀	
0.72 Zn-ЦВМ	300	90.3	12.1	0.4	0.2	0.1	9.2	2.2	35.8
	400	95.2	39.2	1.2	1.7	0.3	29.6	6.5	24.8
0.78 La- ЦВМ	300	93.3	18.2	0.6	1.2	0.2	13.9	2.3	50.8
	350	94.8	33.1	0.9	2.2	0.4	23.8	5.8	34.2
	400	98.3	43.8	1.3	4.3	0.5	31.5	7.2	25.1
0.85 Ba -ЦВМ	400	78.5	4.8	0.9	-	-	3.9	-	59.2
	450	80.1	9.8	1.1	0.4	0.1	8.0	0.2	52.1
0.80 Ho- ЦВМ	300	94.2	19.8	0.8	1.4	0.2	14.6	2.8	47.8
	400	98.5	45.6	1.2	4.6	0.3	32.1	7.4	25.3
0.82 Lu- ЦВМ	300	95.5	23.8	0.9	2.3	0.1	17.5	3.0	43.7
	400	99.0	47.5	1.3	5.2	0.3	33.0	7.7	24.3
0.73 Zn-ЦВК	300	89.8	11.5	0.3	0.2	0.1	8.9	2.0	37.1
	400	93.4	39.0	1.0	1.5	0.3	30.4	5.8	25.7

0.77 La- ЦВК	300	92.2	16.8	0.5	1.0	0.1	13.1	2.1	51.4
	400	97.5	42.8	1.2	3.7	0.3	31.2	6.4	25.2
0.80 Но-ЦВК	300	93.1	19.1	0.6	1.4	0.2	14.2	2.7	51.3
	400	97.2	45.1	1.3	4.9	0.3	31.7	6.9	25.4
0.84 Lu-ЦВК	300	95.1	22.9	0.7	2.0	0.2	17.2	2.8	45.1
	400	98.5	46.2	1.2	5.0	0.3	32.4	7.3	24.6

Действительно, как следует из данных табл. 3, Н-формы цеолитов типа пентасила обладают высокой концентрацией сильных кислотных центров. При замене катионов натрия на катион РЗЭ^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} также появляются сильные кислотные центры. Однако концентрация сильных кислотных центров на этих катионных формах значительно ниже, чем на Н-формах. Причем концентрация сильных кислотных центров на Zn и Cd-формах несколько выше, чем на La-форме пентасила. При переходе к Sr- и Ba-формам сильные кислотные центры практически отсутствуют. На этих формах присутствуют слабые и средние кислотные центры (табл. 3).

Сопоставление общей каталитической активности катионных форм пентасилов со спектром их кислотности показывает, что на РЗЭ-, Zn- и Cd-формах, обладающих значительной концентрацией сильных кислотных центров (табл.2 и 3), наряду с алкилированием толуола метанолом, существенно протекают также побочные реакции, т.е. алкилирование протекает неселективно. Однако на этих формах цеолита по сравнению с Н-формой содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов выше равновесной, т.е. наблюдается повышение селективности по *n*-ксилолу.

Табл. 3. Распределение числа кислотных центров (мкмоль 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
НУС	625	213.5	314.5	-	-
НЦВМ	620	215.7	316.3	-	-
НЦВК	617	212.6	319.4	-	-
0.69 Zn - УС	190.2	228.3	194.2	$75.8 (> 165^{\circ}\text{C})$	118.4
0.66 Cd - УС	192.4	230.2	190.3	$74.5 (> 165^{\circ}\text{C})$	115.8
0.73 La - УС	196.2	237.4	170.2	$59.9 (> 165^{\circ}\text{C})$	110.3
0.77 Но - УС	194.3	234.8	172.9	$60.8 (> 165^{\circ}\text{C})$	112.1
0.71 Zn - ЦВМ	188.8	226.1	197.4	$76.7 (> 165^{\circ}\text{C})$	120.7
0.68 Cd - ЦВМ	190.4	228.4	194.4	$75.4 (> 165^{\circ}\text{C})$	119.0
0.77 Sr - УС	350.2	217.3	17.5	-	-
0.83 Ba-УС	364.5	210.4	12.1	-	-

В отличие от указанных катионных форм, на Sr- и Ba-формах, не обладающих сильными кислотными центрами, алкилирование толуола метанолом не сопровождается протеканием побочных реакций – диспропорционирования и трансалкилирования толуола и продуктов алкилирования. Поэтому на этих формах практически не происходит образование ароматических углеводородов C_9-C_{10} .

Однако Sr- и Ba-формы обладают очень низкой каталитической активностью. Образование ксилолов на них наблюдается при достаточно высокой температуре $t \geq 400^{\circ}\text{C}$. Содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов существенно выше, чем на остальных катионных формах пентасилов и достигает 95%.

Таким образом, каталитические свойства катионных форм пентасилов

зависят от природы, заряда, размера катионов M^{n+} и спектра кислотных центров цеолитов. На многозарядных (РЭ^{3+} , Zn^{2+} и Cd^{2+}) формах пентасилов повышение параселективности сопровождается существенным протеканием побочных реакций, а на Sr - и Ba -формах повышение пар-

селективности сопровождается резким снижением активности.

Эти закономерности связаны с наличием в РЭ- , Zn- и Cd-формах пентасилов сильных и средних, а в Sr- и Ba-формах – слабых и средних кислотных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исаков Я.И., Исакова Т.А., Миначев Х.М., Липкин Б.А. Алкилирование толуола метанолом на высококремнеземных цеолитах ЦВМ. // Нефтехимия. 1986. т.26. №3. С. 335.
2. Faramawy S. Selektive toluene-methanol alkylation over modified ZSM-5zeolite catalysis. // Petroleum Science and Technology. 1999. v.17. Issue 3&4. p.249-271.
3. Faramawy S., El-Sabagh S.M., Al-Mehbad N.Y. Selektive alkylation of toluene with methanol over P-modified H-ZSM-5:effect of treatment with chromium and nickel. // Reaction Kinetics and Catalysis. 1999. Volume (issue): 66 (2). p. 257-263.
4. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли Ф.Ш., Махмудова Н.И. Влияние содержания фосфора на физико-химические и катализитические свойства Н-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола и метилирования толуола. // Журнал прикладной химии. 2006. т.79. № 10. С.1741-1743.
5. Миначев Х.М., Исаков Я.И., Шпиро Е.С., Исакова Т.А. Исследование катализитических свойств в реакции толуола с метанолом и характеристики поверхности пентасиловых систем в зависимости от их происхождения, состава и способа модифицирования. // Кинетика и катализ. 1988. т.29. №6. С.1413-1423.
6. Ющенко В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. // Журнал физической химии. 1997. т.71. № 4. С.628-632.
7. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. Селективное алкилирование метилзамещенных ароматических углеводородов на цеолитах кислотной и основной природы. // Нефтехимия. 1991. т.21. №1. С.54-59.

TOLUOLUN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA MÜBADİLƏ KATIONLARININ TƏBİƏTİNİN H-PENTASİLİN KATALİTİK VƏ TURŞU XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

T.O.Qəhrəmanov

Toluolun metanolla alkılləşməsi reaksiyasında pentasillərin Zn , Cd , QTE və NTE birləşmələri ilə modifikasiyasının seolitin sorbsiya qabiliyyəti, turşu mərkəzlərinin təbiəti, qüvvəsi, paylanması və katalizatorun para seçiciliyinə təsiri öyrənilmişdir. H-pentasilin Zn , Cd , QTE və NTE ilə modifikasiyalarında turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması, o- və m-ksilollara görə isə sorbsiya tutumunun azalması baş verir. Nəticədə seolitdə kanallar daralır və turşu mərkəzlərinin L/B nisbəti daha da artır. Bu faktorlar isə öz növbəsində katalizatorun para seçiciliyinin yüksəlməsinə səbəb olur.

Acar sözlər: seolit, metanol, toluol, pentasil, ultrasil, ksilol, etilbenzol, alkılləşmə.

**EFFECT OF THE CHARACTERISTICS OF EXCHANGEABLE CATION ON CATALYTIC
AND ACIDIC PROPERTIES OF H-PENTASYLES IN TOLUENE ALKYLATION
REACTION BY METHANOL**

T.O.Qahramanov

The research studies the effect of modification of zinc, cadmium, AEE and REE pentasyls on their sorption ability, nature, strength and distribution of related acid sites, as well as on para-selectivity in the reaction of toluol alkylation by methanol. It has been established that in terms of chemical modification of H-pentasyls by compounds of zinc, cadmium, AEE and REE there occurs redistribution of acid sites and decrease of sorption capacity of zeolite in respect of o- and m-xlenes. As a result the ratio of L- and B- acid centers in zeolite grows and zeolite channels are narrowed which leads to the increase of catalysts para-selectivity.

Keywords: zeolite, methanol, toluene, pentasyle, ultrasyle, xlenes, ethylbenzol, alkylation

Поступила в редакцию 11.01.2013.