



УДК: 547.53:547.525,+665.652.4

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА ЦВН В АЛКИЛИРОВАНИИ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ.

Нигяр Мойлут кызы Абдуллаева

Бакинский Государственный Университет

E-mail: nigaramirova@yandex.ru

В интервале температур 300-350°C в проточной установке идеального вытеснения изучено влияние природы модифицирующего металла (Sc, Pr, Ho, La, Yb) на каталитические свойства цеолита ЦВН в алкилировании толуола изопропанолом. Показано, что немодифицированный цеолит проявляет низкую селективность по изопропилтолуолам (ИПТ) и пропилтолуолам (ПТ). В интервале температур 300-350°C на ЦВН селективность по ИПТ и ПТ составляет соответственно 54,9-56,7% и 29,2-30,0%. При 300°C содержание 4-ИПТ в смеси ИПТ составляет 43,2%.

Происходящие изменения в результате модифицирования изменяют селективность катализатора по продуктам. Для всех модифицированных катализаторов происходит возрастание селективности по ИПТ и уменьшение селективности по ПТ. Природа модифицирующего металла существенно влияет на селективность по ИПТ и селективность образования 4-ИПТ. Модифицирование цеолита ЦВН празеодимом и скандием приводит к возрастанию селективности по ИПТ соответственно от 64,4% до 66,4%. На этих образцах содержание 4-ИПТ в смеси ИПТ возрастает до 66,7%. Более высокая селективность по ИПТ (69,2-71,7%) наблюдается на образцах модифицированных гольмием, иттербием и лантаном.

Максимальная пара-селективность достигается на образце, модифицированном лантаном и составляет 72,8%. По пара-селективности модифицированные катализаторы располагаются в ряд: La- ЦВН > Ho- ЦВН > Yb- ЦВН > Sc- ЦВН > Pr- ЦВН.

Ключевые слова: *изопропилтолуолы, пропилтолуолы, селективность, модифицирование, скандий, празеодим, гольмий, иттербий, лантан*

ВВЕДЕНИЕ

Изопропилтолуолы (ИПТ) находят широкое применение в производстве изо- и терефталевых кислот, крезолов и других ценных продуктов [1,2]. В промышленности ИПТ получают алкилированием толуола изопропанолом в присутствии кислот типа Фриделя - Крафтса ($AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$), H_2SO_4 и фосфорной кислоты на кизельгуре [3]. Кислотные катализаторы имеют существенные недостатки связанные с коррозией аппаратуры и загрязнения окружающей среды. Кроме того, на этих катализаторах образуются смесь изомеров, обогащенная м-изомером [3]. Для устранения этих недостатков и увеличения п-изомера в смеси ИПТ продолжается поиск более эффективных катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [4-7], которые нашли уже применение в процессах алкилирования бензола этиленом и пропиленом [8].

Разработка параселективных катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 для процессов алкилирования ароматических углеводородов одноатомными спиртами C_1 - C_4 является одним из перспективных направлений в синтезе ценных органических соединений [9-12]. Химическое модифицирование цеолитов является одним из основных методов, позволяющих повысить параселективность катализаторов.



Целью настоящей работы явилось изучение природы модифицирующего металла (Sc, Pr, Ho, La, Yb) на каталитические свойства высококремнеземного цеолита ЦВН в алкилировании толуола изопропанолом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления катализаторов использовали высококремнеземный цеолит ЦВН ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=52$) с низким содержанием Na_2O (0,07 мас%). Так как ЦВН содержит минимальное количество Na_2O , то в отличие от других высококремнеземных цеолитов типа ЦВН и ультрасилов он не требует предварительного декатионирования. Это упрощает технологию приготовления катализаторов. Модифицирование цеолита ЦВН проводили методом пропитки с использованием водных растворов нитратов соответствующих металлов при 80°C в течении 4ч. Содержание модификаторов в катализаторах составляло 5,0 мас.%. Полученные образцы подвергали сушке (110°C , 4ч) и прокалке при 350 и 500°C соответственно по 4ч.

Опыты проводили в проточной установке идеального вытеснения с кварцевым реактором с загрузкой 4 см^3 в интервале температур 300-350 $^\circ\text{C}$, с объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} , мольном отношении $\text{C}_7\text{H}_8:\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2=2:1:2$ при атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали с помощью газо-жидкостной хроматографии [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены данные о влиянии природы модифицирующего металла и температуры на конверсию толуола, изопропанола и селективность по продуктам. Видно, что в интервале температур 300-350 $^\circ\text{C}$ конверсия толуола и изопропанола на исследуемых образцах составляет 14,7-26,4%, и 93,2- 99,1% соответственно.

Таблица 1.

Влияние природы модифицирующего металла и температуры на конверсию толуола, изопропанола и селективность по продуктам.

Катализатор	T, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Селективность по продуктам%				
		Толуола	Изо-Пропанола	Бензин	ИПТ ^x	ПТ ^{xx}	C ₅₊ алиф.у/в	АРУ C ₈₊
ЦВН	300	18,9	99,1	2,2	54,9	30,0	8,4	4,5
	330	26,4	99,7	2,8	56,7	29,2	5,8	5,4
Pr- ЦВН	300	16,7	98,1	2,0	61,7	27,1	7,5	2,3
	330	22,6	98,8	2,4	63,2	25,2	5,4	3,8
	350	24,1	99,2	2,8	64,4	23,4	5,2	4,2
Sc- ЦВН	300	17,2	98,8	1,6	63,8	25,8	6,8	2,0
	330	23,4	99,0	2,1	64,9	23,4	5,2	3,4
	350	25,6	99,5	2,6	66,4	22,1	5,1	3,8
Ho- ЦВН	300	16,3	93,8	1,4	66,3	24,7	6,1	1,5
	330	22,2	95,7	1,8	67,9	23,3	5,1	1,9
	350	23,3	97,8	2,0	69,2	22,7	5,0	1,7
La- ЦВН	300	15,1	94,1	1,3	69,5	23,8	4,0	1,4
	330	20,7	95,5	1,5	71,2	21,4	4,2	1,7
	350	22,8	97,3	1,6	71,7	20,3	4,4	2,0
Yb- ЦВН	300	14,7	93,2	1,5	67,7	24,6	4,7	1,7
	330	19,8	95,3	1,7	69,1	22,3	4,9	2,0
	350	22,1	96,8	1,9	70,8	20,1	5,0	2,2

ИПТ^x - изопропилтолуолы; ПТ^{xx} –пропилтолуолы

Введение в состав ЦВН модификаторов в количестве 5,0 мас% заметно снижает конверсию толуола. Например, при 300°C на ЦВН конверсия толуола составляет 26,4%, а на модифицированных образцах - 19,8-22,6%. С увеличением температуры происходит возрастание конверсии толуола, тогда как она мало оказывает влияние на конверсию спирта, которая составляет 93,2- 99,7%. Состав продуктов реакции алитирования толуола изопропанолом на немодифицированном ЦВН и модифицированных образцах одинаков и состоит из бензола, изопропилтолуолов (ИПТ), пропилтолуолов (ПТ), C_{5+} алифатических углеводородов (АРУ) и АРУ C_8 : 54,9-56,7; 29,2-30,0; 5,8-8,4; 4,5-5,4. Введение модификаторов в состав цеолита ЦВН существенно изменяет селективность по продуктам. Для всех модифицированных образцов происходит возрастание селективности по ИПТ и уменьшение селективности по ПТ, C_{5+} алифатическим углеводородам и АРУ C_{8+} . Кроме того, снижается селективность по бензолу. На образцах, модифицированных Pr и Sc селективность по ИПТ возрастает от 64,4% до 66,4% соответственно. Более высокая селективность по ИПТ наблюдается на образцах модифицированных, Ho, La, и Yb. Среди исследуемых образцов наиболее высокая селективность по ИПТ достигается на образце La-ЦВН и составляет 71,7%.

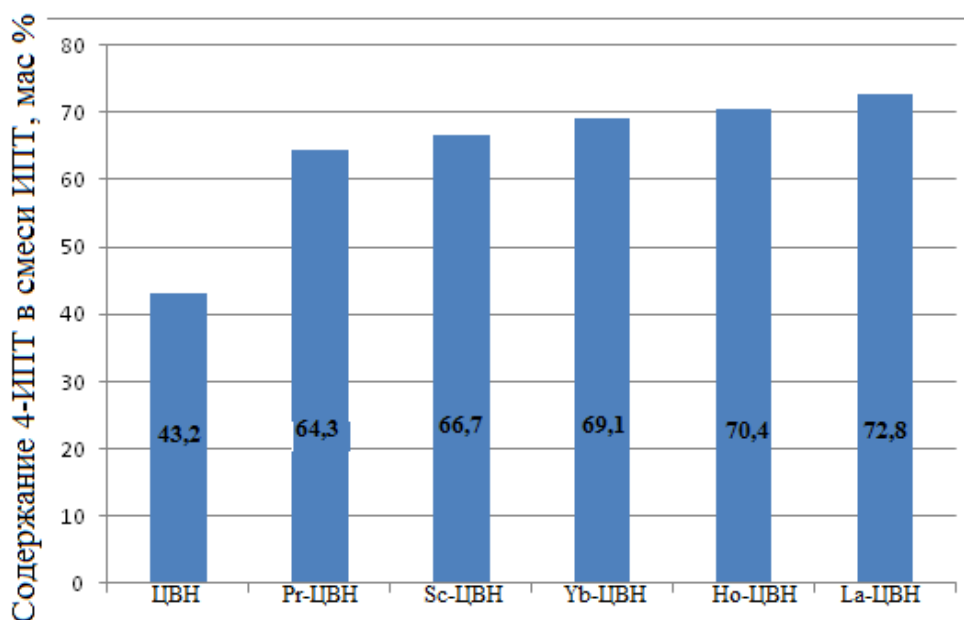


Рисунок 1. Зависимость содержания 4-ИПТ в смеси ИПТ от природы модифицирующего металла (T=300°C).

На рисунке приведена зависимость содержания 4-ИПТ (пара-изомера) в смеси ИПТ от природы модифицирующего металла. Видно, что модификаторы оказывают промотирующее влияние на пара-селективность цеолита ЦВН. На исходном цеолите ЦВН содержание 4-ИПТ в смеси ИПТ (пара- селективность) составляет всего 43,2%. Введение в состав ЦВН модификаторов Pr и Sc приводит к возрастанию его пара-селективности до 64,3 и 66,7% соответственно. Модифицирование цеолита модификаторами Yb, Ho и La приводит к дальнейшему росту его пара-селективности. Максимальная пара-селективность достигается на образце модифицированном лантаном и составляет 72,8%. По пара-селективности модифицированные катализаторы располагаются в ряд: La- ЦВН> Ho- ЦВН> Yb- ЦВН> Sc- ЦВН> Pr- ЦВН.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа модифицирующего металла (Sc, Pr, Ho, La, Yb) существенно влияет на каталитические свойства цеолита ЦВН в алкилировании толуола изопропанолом. В результате модифицирования изменяется селективность образования изопропилтолуолов, пропилтолуолов и содержание 4-изопропилтолуола в смеси изопропилтолуолов. Максимальная селективность по 4-изопропилтолуолу (72%) достигается на катализаторе 5%- La- ЦВН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошель, Г.Н. Цимолы. Получение крезолов и их применение / Г.Н.Кошель, Т.Н.Нестерова [вэ б.] // Вестник МИТХТ, -Россия: -2012. № 6, -с. 56-59.
2. Рюмянцева, Ю.Б. Синтез и окислительные превращения мета- и пара-изомеров изопропилтолуола / Ю.Б.Рюмянцева, Е.А.Курганова, Г.Н.Кошель [вэ б.] // Изв.высших учеб.зав. Серия: Химия и химическая технология, - Россия: -2013. №2, -с. 99-101.
3. Нестерова, Т.Н. Цимолы. Современное состояние процессов получения цимолов / Т.Н.Нестерова, Г.Н.Кошель, Ю.Б.Рюмянцева [вэ б.] // Вестник МИТХТ, -Россия: -2012. № 4, -с. 49-53.
4. Upadhyayula, S. Gas phase toluene isopropylation over high silica mordenite // J. Chem. Sci, - 2010, № 4, -p. 613-619.
5. Abdullayeva, N.M. Alkylation of toluene with isopropanole on ZSM-5 type zeolite modified by rare-earth metals // Chemical problems, -2020, № 1, -p. 49-54.
6. Abdullayeva, N.M. Toluene alkylation with isopropanol on zeolite type zsm-5 modified with magnesium and phosphorus // Bashkir Chemical Journal, -2021, №3, -p. 47-52.
7. Chiang, T.C, Chan, J.C., Tan, C.S. Alkylation of Toluene with Isopropyl Alcohol over Chemical Liquid Deposition Modified HZSM-5 under Atmospheric and Supercritical Operations // Ind. Eng. Chem. Res, -2003, -p. 1334-1340.
8. Degnan, T.F, Smit, C.M, Venkat, Ch.R. Alkylation of aromatics with ethylenes and propylene resent developments in commercial processes // Appl.Catal.A.Gen, -2001, №1, -p. 283-294.
9. Mamedov, S.E. The influence on the properties of high-silica HZSM-5 zeolite in the benzene alkylation reaction with ethanol / S.E. Mamedov, A.H.Iskenderova, N.F.Akhmetova [вэ б.] // Petroleum chemistry, -2020. -p.950-956.
10. Gao, K. Study of the alkylation with methanol for the selective formation of toluene and xylene over Co₃O₄-La₂O₃ / ZSM-5 / K.Gao, Li Sh, Wang L [вэ б.] // RSC.Advances, -2015. -p. 45098-45105.
11. Салаева, З.И. Оценка вклада модифицирующих элементов в активности цеолитных катализаторов в процессе алкилирования толуола метанолом / З.И.Салаева, Р.М.Мустафаева, Э.С.Мамедов [вэ б.] // Журнал прикладной химии, -2019. № 1, -с. 81-84.
12. Трапезникова, Е.Ф. Перспективы применения цеолитных катализаторов в процессе алкилирования / Е.Ф.Трапезникова, Т.В.Смольникова, С.Р.Хафизова [вэ б.] // Сетевое издание «Нефтегазовое дело», -2018. №4, -с. 118- 125.



TOLUOLUN İZOPROPANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİNDƏ MODİFİKASIYAEDİCİ METALIN TƏBİƏTİNİN ZSM SEOLİTİN KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİR EFEKTİ

N.M. Abdullayeva

Toluolun izopropanolla alkəlləşməsində ideal sıxışdırma axın qurğusunda 300-350°C temperatur intervalında modifikasiya edici metalın (Sc, Pr, Ho, La, Yb) təbiətinin ZSM seolitə katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, modifikasiya olunmayan ZSM seoliti izopropiltoluollara (İPT) və propiltoluollara (PT) görə aşağı seçicilik göstərir. 300-350°C temperatur intervalında ZSM seoliti iştirakında İPT və PT-ə görə seçicilik uyğun olaraq 54.9-56.7% və 29.2-30.0% təşkil edir. 300°C-də İPT qarışığında 4-İPT-un miqdarı 43.2% olur. Modifikasiya nəticəsində seolitdə baş verən dəyişikliklər katalizatorun məhsullara görə seçiciliyin dəyişməsinə səbəb olur. Modifikasiya olunmuş katalizatorlar üçün İPT-a görə seçiciliyin artması PT-a görə isə seçiciliyin azalması baş verir. Modifikasiyaedici metalın təbiəti İPT-a görə seçiciliyə və 4-İPT-un əmələgəlmə seçiciliyinə mühüm dərəcə təsir edir. ZSM seoliti prazeodim və skandiumla modifikasiya olunduqda İPT-a görə seçiciliyin uyğun olaraq 64.4%-dən 66.4%-ə qədər artırır. Bu nümunələrin iştirakında İPT qarışığında 4-İPT-un miqdarı 66.7%-ə qədər artır. İPT-a görə daha yüksək seçicilik (69.2-71.7%) holmium, itterbiyum və lantanla modifikasiya olunmuş nümunələrdə müşahidə olunur. Maksimal para-seçicilik lantanla modifikasiya olunmuş nümunədə nail olunur və 72.8% təşkil edir. Para-seçiciliyə görə modifikasiya olunmuş katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə düzülür: La- ZSM > Ho- ZSM > Yb- ZSM > Sc- ZSM > Pr- ZSM.

Açar sözlər: izopropiltoluollar, propiltoluollar, seçicilik, modifikasiya, skandium, prazeodim, holmium, itterbiyum, lantan

THE EFFECT OF THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE MODIFYING METAL ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF HIGH-SILICA ZEOLITE ZSM IN THE ALKYLATION OF TOLUENE WITH ISOPROPANOL

N.M. Abdullaeva

The influence of the nature of the modifying metal (Sc, Pr, Ho, La, Yb) on the catalytic properties of the ZSM zeolite in the alkylation of toluene with isopropanol was studied in the temperature range of 300-350°C in a flow-through installation of ideal elongation. It is shown that the unmodified zeolite exhibits low selectivity for isopropyltoluenes (IPT) and propyltoluenes (PT). In the temperature range of 300-350°C on the ZSM, the selectivity for IPT and RT is 54.9-56.7% and 29.2-30.0%, respectively. At 300°C, the content of 4-IPT in the IPT mixture is 43.2 %.

The changes that occur as a result of the modification change the product selectivity of the catalyst. For all modified catalysts, an increase in IPT selectivity and a decrease in PT selectivity. The nature of the modifying metal significantly affects the selectivity for IPT and the selectivity for the formation of 4-IPT. Modification of the ZSM zeolite with praseodim and scandium leads to an increase in the IPT selectivity from 64.4% to 66.4%, respectively. On these samples, the content of 4-IPT in the IPT mixture increases to 66.7%. -71.7%. A higher selectivity for IPT (69.2-71.7%) is observed on samples modified with holmium, ytterbium and lanthanum.

The maximum para-selectivity is achieved on a sample modified with lanthanum and is 72.8%. According to para-selectivity, the modified catalysts are arranged in the following order: La-ZSM > Ho-ZSM > Yb-ZSM > Sc-ZSM > Pr-ZSM formation of IPT (71.2-71.7%) and modified with lanthanum (5% La- ZSM).

Keywords: isopropyltoluenes, propyltoluenes, selectivity, modification, scandium, praseodim, holmium, ytterbium, lanthanum