

УДК 544.478.4

Влияние способа модифицирования цеолита X на селективность каталитического метилирования толуола

Ю. Г. Волошина, А. П. Пертко, Л. К. Патриляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В. П. Кухаря НАН Украины
ул. Мурманская, 1, Киев 02660, Украина. E-mail: yule.v444@gmail.com

Установлено влияние способа модифицирования катализаторов на основе цеолита X катионами цезия и магния (ионный обмен и импрегнирование) на селективность алкилирования толуола метанолом. С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного бензола показано, что наличие сильных кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) в цеолитах нивелирует позитивный эффект усиления основности каркасных атомов кислорода, достигнутый путем импрегнирования ионообменных (Mg-, Cs-)X образцов нитратом цезия. Ионообменное модифицирование катализаторов, устраняющее сильные ЛКЦ, является необходимым условием повышения их селективности по стиrolу и этилбензолу.

Ключевые слова: цеолит X, ИК-спектроскопия адсорбированного бензола, кислотно-основные свойства катализатора, толуол, метанол, алкилирование в боковую цепь.

Алкилирование толуола метанолом на цеолите X, модифицированном (ионообменно или же импрегнационно) соединениями металлов групп IA или IIA, в зависимости от способа обработки и природы модификатора может происходить как в ароматическое кольцо с образованием смеси ксилолов, так и в метильную группу с образованием стиrolа и этилбензола [1—3]. Необходимым условием реализации последнего маршрута является наличие в составе катализатора как основных, так и кислотных центров [4, 5], силу которых регулируют, модифицируя различными методами цеолитную основу катализатора.

Известно, что маршрут реакции для ионообменных форм цеолитов определяется величиной отрицательного заряда на атомах кислорода каркаса [6]. Показано также, что наличие в цеолите основных центров чрезмерной силы интенсифицирует газификацию метанола [7], а присутствие кислотных центров Бренстеда (БКЦ) ведет к быстрому превращению смеси толуола и метанола в ксилолы [8]. В то же время если отрицательный заряд каркаса компенсируют катионы с высоким электростатическим потенциалом, характеризующиеся относительно сильной льюисовской кислотностью, то это также способствует алкилированию толуола в кольцо [9].

Согласно принятому механизму алкилирование толуола в метильную группу инициируется отрывом

молекулы водорода от адсорбированного на цеолите метанола с образованием формальдегида [4, 10], что возможно при условии достаточной силы основных центров катализатора [11, 12]. Одним из способов усиления основных свойств цеолитов, наряду с ионным обменом на катионы щелочных элементов, является импрегнирование различными соединениями металлов — оксидами, гидроксидами, солями, а также окклюзия щелочных металлов [7, 12—15].

Несмотря на многочисленные исследования, в вопросе механизма влияния введенных таким образом соединений на селективность протекающей на катализаторе реакции определенности нет. Их роль может состоять как в увеличении количества необходимых для иницирования и протекания целевой реакции основных центров, так и в усилении основности каркасных атомов кислорода.

Для оценки кислотно-основных характеристик цеолитных катализаторов широко используют ИК-спектроскопию [1, 2, 15]. В частности, для цеолита X информативным может быть метод ИК-спектроскопии адсорбированного бензола как молекулы-зонда, поскольку его взаимодействие с кислотными (катионы в местах локализации SII и SIII в больших полостях) и основными (атомы кислорода 12-членных входных окон) центрами фожазита осуществляется в двух разных формах. При этом в ИК-спектре наблюдается сдвиг и расщепление ха-

рактрных полос поглощения жидкого бензола на низко- и высокочастотную компоненты [16]. Степень смещения последней в высокочастотную область коррелирует с величиной эффективного заряда на каркасных атомах кислорода и силой соответствующих основных центров, а соотношение интенсивностей компонент зависит от соотношения кислотных и основных свойств катализатора.

Цель настоящей работы — установление влияния способа модифицирования на кислотную и основную составляющие активного центра катализатора, определяющие его селективность в алкилировании толуола метанолом.

Экспериментальная часть

Основой катализаторов служил порошкообразный цеолит NaX (ТУ 38.102168-85, АО «Сорбент», Нижний Новгород, Россия) с кремнеземным модулем ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 2,3 и статической емкостью по парам воды 0,30 $\text{см}^3/\text{г}$ и бензола 0,29 $\text{см}^3/\text{г}$.

Катионные формы образцов (CsX, MgX) получали двукратным ионным обменом исходного цеолита NaX из 1 н. водных растворов соответствующих нитратов в гидротермальных условиях.

Для получения импрегнированных образцов (NaX/Cs, MgX/Cs, CsX/Cs и CsX/Li) соответствующую катионную форму цеолита пропитывали по влагоемкости раствором нитрата цезия или лития в количестве 10 % относительно ионообменной емкости NaX. Необходимое количество водного раствора соли равномерно по каплям наносили на дегидратированный (380 °С, 2 ч) цеолит и оставляли на воздухе для испарения влаги до воздушно-сухого состояния.

Кислотно-основные характеристики полученных образцов оценивали методом ИК-спектроскопии с использованием бензола в качестве молекулярного зонда. ИК-спектры образцов (таблетки с KBr, 1 : 100) записывали на фурье-спектрометре «Spectrum One» («Perkin Elmer»). Перед адсорбцией бензола при комнатной температуре образцы активировали при 400 °С и давлении 140 Па в течение 3 ч.

Катализаторы (0,1 г, фракция 0,063÷0,1 мм) тестировали в реакции алкилирования толуола метанолом при атмосферном давлении в микроимпульсной установке на базе газового хроматографа «Цвет-530» в температурном интервале 400÷500 °С с шагом 25 °С. Образцы предварительно активировали в потоке (20 $\text{см}^3/\text{мин}$) газа-носителя гелия при 500 °С в течение 1 ч. Реакционную смесь толуола и метанола с мольным соотношением компонентов 2 : 1 подавали импульсно (1 мкл) в поток того же газа-носителя с расходом 10 $\text{см}^3/\text{мин}$. Продукты алкилирования собирали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом,

разделяли на капиллярной хроматографической колонке из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0,25 мм и длиной 50 м, заполненной неподвижной фазой Твин-60, и анализировали на пламенно-ионизационном детекторе.

Выходы продуктов реакции Y_i (% мол.) рассчитывали на поданный метанол по формуле

$$Y_i = \frac{m_i}{M_i} \frac{100}{M},$$

где m_i и M_i — соответственно масса (г) и молярная масса (г/моль) i -го продукта; M — количество поданного метанола (моль). Для определения массы продукта детектор калибровали с использованием модельной смеси.

Результаты и обсуждение

В ИК-спектрах адсорбированного на образцах бензола (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, приписанные колебаниям C–H ($(\nu_5 + \nu_{17}) \sim 1815 \text{ см}^{-1}$ и $(\nu_{10} + \nu_{17}) \sim 1960 \text{ см}^{-1}$) и C–C ($\nu_{19} \sim 1480 \text{ см}^{-1}$) связей, невозмущенных взаимодействием молекул зонда с цеолитом (н), а также низкочастотная (нч) и высокочастотная (вч) компоненты полос поглощения, приписанные колебаниям бензола, адсорбированного на катионах и каркасных атомах кислорода соответственно (отнесение полос поглощения согласно [16]). После десорбции физически сорбированного бензола полоса поглощения, соответствующая колебаниям C–H невозмущенной молекулы адсорбата, исчезает для всех образцов, за исключением оставшейся малоинтенсивной полосы поглощения при 1960 см^{-1} в спектре образца CsX/Cs (рис. 1, в). Большие интенсивности низкочастотной компоненты полос поглощения в спектрах катализаторов MgX и MgX/Cs (рис. 1, а, б) свидетельствуют о том, что бензол адсорбируется преимущественно на катионах магния. В то же время увеличение высокочастотного сдвига $\delta_{\text{вч}}$ полосы поглощения ($\nu_5 + \nu_{17}$) на 18 см^{-1} и полосы поглощения ($\nu_{10} + \nu_{17}$) на 27 см^{-1} для MgX/Cs по сравнению с MgX (таблица) говорит о значительном росте основной силы каркасного кислорода после нанесения нитрата цезия. Еще большее усиление основности, о чем свидетельствует увеличение $\delta_{\text{вч}}$ еще на 8 и 3 см^{-1} соответственно, происходит при обмене в катализаторе MgX/Cs катионов Mg на катионы Cs (CsX/Cs). Это ведет к преимущественной адсорбции бензола в 12-членных окнах больших полостей — высокочастотные компоненты полос поглощения в спектре катализатора CsX/Cs преобладают над низкочастотными по интенсивностям, а на полосе поглощения при 1480 см^{-1} , которая соответствует валентным коле-

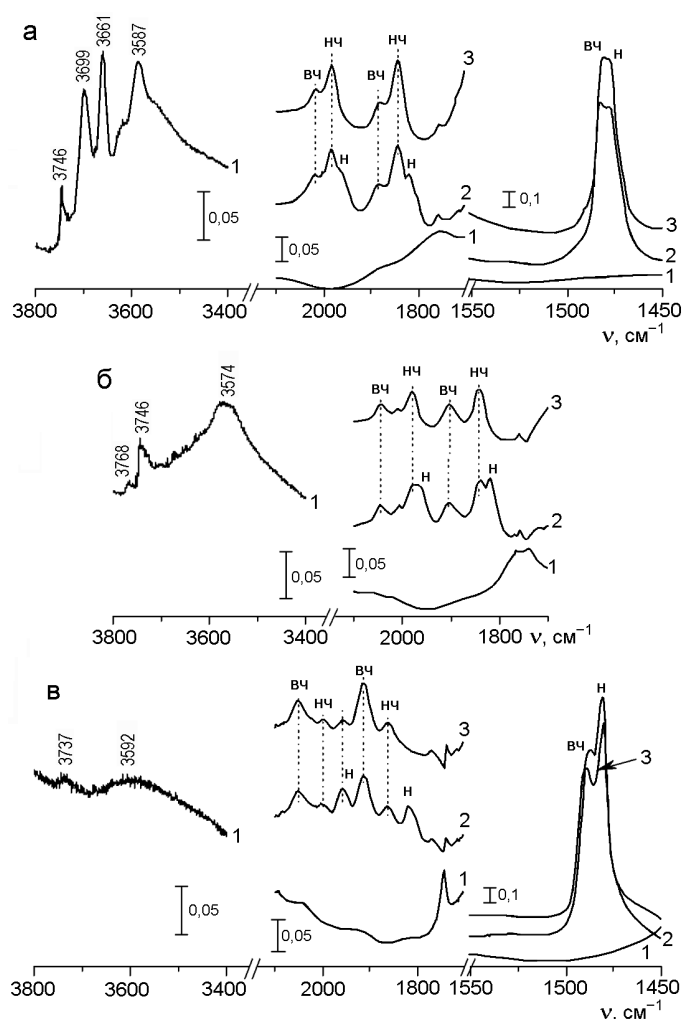


Рис. 1. ИК-спектры катализаторов MgX (а), MgX/Cs (б) и CsX/Cs (в) после активации (1), адсорбции (2) и десорбции (3) бензола в области колебаний связей C–C (1450–1550 см⁻¹), C–H (1700–2100 см⁻¹) и O–H (3400–3800 см⁻¹).

Частоты полос поглощения и значения их высокочастотного сдвига ($\delta_{\text{вч}}$) в ИК-спектрах адсорбированного бензола на модифицированных катализаторах ($\nu_{\text{н}}$ — свободного бензола; $\nu_{\text{нч}}$ и $\nu_{\text{вч}}$ — низко- и высокочастотной компоненты)

Образец	C–H ($\nu_5 + \nu_{17}$)				C–H ($\nu_{10} + \nu_{17}$)				C–C (ν_{19})		
	$\nu_{\text{н}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{нч}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{вч}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{вч}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{н}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{нч}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{вч}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{вч}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{н}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{вч}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{вч}}, \text{cm}^{-1}$
MgX	1818	1845	1885	67	1966	1985	2019	53	1477	1482	5
MgX/Cs	1819	1840	1904	85	1964	1982	2044	80			
CsX/Cs	1820	1862	1913	93	1957	1998	2054	97	1480	1489	9

баниям связи C–C (ν_{19}), появляется высокочастотная компонента (1489 см⁻¹) (рис. 1, в).

Основываясь на полученных данных, можно констатировать увеличение эффективного заряда каркасных атомов кислорода в ряду образцов

MgX < MgX/Cs < CsX/Cs. Импрегнирование нитратом цезия усиливает основность каркаса цеолита. Однако не исключено, что CsNO₃ может генерировать на катализаторах MgX/Cs и CsX/Cs также и дополнительные основные центры. Оце-

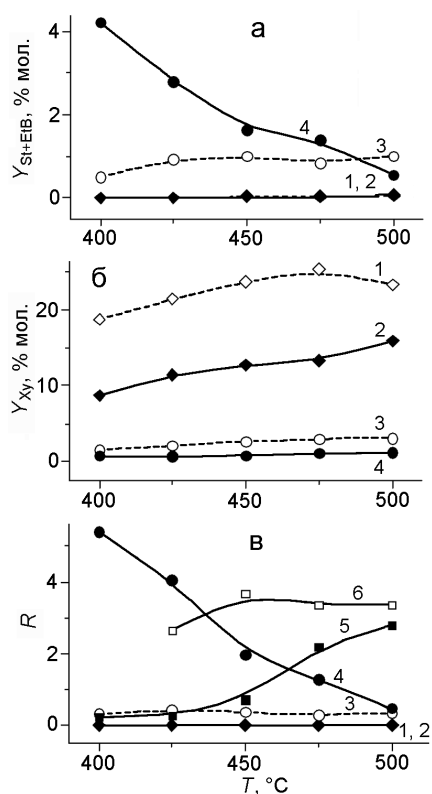


Рис. 2. Выходы в расчете на метанол продуктов алкилирования в метильную группу $Y_{\text{St+EiB}}$ (а) и в ароматическое кольцо Y_{Xy} (б) и молярное соотношение этих продуктов R (в) при метилировании толуола на катализаторах MgX (1), MgX/Cs (2), CsX (3), CsX/Cs (4), NaX/Cs (5) и CsX/Li (6).

ненный по усредненной электроотрицательности по Сандерсону частичный заряд на атоме кислорода δ для MgX, CsX и CsNO₃ составляет $-0,211$; $-0,410$ и $-0,54$ соответственно. Следовательно, нитрат цезия и тем более продукты его разложения — нитрит ($\delta = -0,63$) и оксид ($\delta = -1,03$) способны стать источником наиболее сильных основных центров.

Сопоставим кислотно-основные и каталитические (рис. 2) свойства серии образцов MgX, MgX/Cs, CsX и CsX/Cs в метилировании толуола.

По данным ИК-спектроскопии в кислотно-основных характеристиках образца MgX преобладает кислотная составляющая, и продуктов алкилирования в боковую цепь — стирола и этилбензола не обнаружено (рис. 2, а). Толуол на этом катализаторе алкилируется исключительно в ароматическое кольцо с образованием ксилолов (рис. 2, б). Дополнительным фактором, влияющим на такое распределение продуктов алкилирования, является наличие в катализаторе гидроксильных групп (рис. 1, а). Они образуются в цеолитах с поливалентными катионами в результате диссоциации

молекул цеолитной воды под воздействием поля катионов и могут выступать в роли кислотных центров Бренстеда [5]. Поэтому в данном случае нельзя четко разграничить вклад льюисовской и бренстедовской составляющих в активность катализатора, отвечающую за алкилирование в ароматическое кольцо.

Импрегнирование катализатора нитратом цезия (образец MgX/Cs) значительно усиливает основность каркаса цеолита, но переориентации алкилирования на метильную группу не происходит (рис. 2, а). На этом образце толуол также превращается по кислотному механизму, однако выход ксилолов — продуктов алкилирования толуола в бензольное кольцо уменьшается вдвое (рис. 2, б). Интересно, что ИК-спектр образца MgX/Cs не содержит полос поглощения, отнесенных к кислотным гидроксилам (рис. 1, б), что дает основание уравнивать роли БКЦ и относительно сильных ЛКЦ (катионы Mg) в алкилировании толуола до ксилолов.

Наконец, замена катионов магния в катализаторе на катионы цезия (образец CsX/Cs) настолько усиливает основные свойства катализатора, что толуол начинает реагировать с метанолом по основному механизму — очевидно, вследствие преимущественной адсорбции алкилбензола в 12-членных входных окнах структуры цеолита с активацией метильной группы [4]. Это приводит к увеличению селективности катализатора CsX/Cs в алкилировании толуола в боковую цепь (рис. 2, а), которое сопровождается снижением (на порядок) выхода ксилолов (рис. 2, б). Следует отметить, что заметное снижение выхода продуктов алкилирования метильной группы с ростом температуры связано с интенсификацией образования бензола (на рис. 2 не показано).

Напомним, что в результате нанесения на цеолит нитрата цезия величины $\delta_{\text{вч}}$ для полос поглощения ($\nu_5 + \nu_{17}$) и ($\nu_{10} + \nu_{17}$) увеличились на 18 и 27 см^{-1} соответственно, а обмен катионов Mg^{2+} на катионы Cs^+ вызвал увеличение сдвига только на 8 и 3 см^{-1} соответственно (таблица). Следуя этой закономерности, ионообменные и импрегнированные формы катализаторов составят следующий ряд по мере роста основной силы каркасных атомов кислорода: $\text{MgX} < \text{CsX} < \text{MgX/Cs} < \text{CsX/Cs}$. По увеличению отношения продуктов алкилирования в боковую цепь к продуктам алкилирования в ароматическое кольцо R (рис. 2, в) рассмотренные образцы располагаются следующим образом: $\text{MgX} < \text{MgX/Cs} < \text{CsX} < \text{CsX/Cs}$. Неполное совпадение приведенных рядов свидетельствует о том, что селективность алкилирования толуола в метильную группу не изменяется симбатно с основной силой каркасных атомов кислорода. В

работе [17] показано, что на основные свойства цеолитного катализатора алкилирования толуола метанолом до стирола и этилбензола главным образом (при условии постоянства силикатного модуля) влияют дополнительно внесенные соединения цезия, а природа ионообменных катионов определяет в первую очередь его кислотные свойства. Но при ионном обмене изменяется также и основность цеолитного каркаса. Это дает основание полагать, что ионообменное модифицирование цеолита элементами низкой электроотрицательности является определяющим для повышения селективности алкилирования толуола в боковую цепь. Наличие в катализаторе MgX/Cs «кислых» протонов, которые могли бы способствовать алкилированию толуола до ксилолов, снижая тем самым селективность этого катализатора по стиrolу и этилбензолу, мы исключаем (рис. 1, б). Очевидно, что сочетание двух способов модифицирования дает наилучший результат (катализатор CsX/Cs).

Влияние импрегнирования цеолита X нитратом лития (солью элемента высокой электроотрицательности) на селективность метилирования толуола демонстрируют кривые 5 и 6 на рис. 2, в. Интересным представляется более высокий относительный выход стирола и этилбензола на катализаторе CsX/Li, чем на образце NaX/Cs. Вместе с рассмотренными выше результатами это еще раз указывает на более значительную роль, которую играет ионообменное модифицирование катализаторов метилирования толуола по сравнению с импрегнированием, в повышении их селективности по продуктам алкилирования боковой цепи.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии адсорбированного бензола подтверждено, что импрегнирование ионообменных (Mg-, Cs-) форм цеолита X солью элемента низкой электроотрицательности (нитратом цезия) увеличивает эффективный заряд каркасных атомов кислорода и силу соответствующих основных центров. При этом образец MgX/Cs остается преимущественно кислотным — его кислотные свойства преобладают над основными. Из-за наличия катионов, которые являются относительно сильными льюисовскими кислотами, он, подобно протонной форме цеолита, содержащей БКЦ, не может селективно алкилировать толуол в метильную группу. Рост отрицательного заряда на атомах кислорода цеолитной решетки приводит к увеличению селективности катализатора алкилирования толуола в боковую цепь только при обмене компенсирующего катиона в цеолите на катион, который обладает слабой льюисовской кислотностью (катализаторы CsX, CsX/Cs).

Авторы работы выражают благодарность А. В. Швецу (ИФХ им. Л. В. Писаржевского НАН Украины) за помощь в исследовании образцов методом ИК-спектроскопии.

Литература

1. *Borgna A., Magni S. I., Sepulveda J. et al.* // *Catal. Lett.* — 2005. — **102**, N 1/2. — P. 15—21.
2. *Sivasankar N., Vasudevan S.* // *J. Indian Inst. Sci.* — 2010. — **90**, N 2. — P. 231—243.
3. *Song L., Li Zh., Zhang R. et al.* // *Catal. Commun.* — 2012. — **19**. — P. 90—95.
4. *Itoh H., Miyamoto A., Murakami Yu.* // *J. Catal.* — 1980. — **64**, N 1/2. — P. 284—294.
5. *Borgna A., Sepulveda J., Magni S. I., Apesteguia C. R.* // *Appl. Catal. A.* — 2004. — **276**. — P. 207—215.
6. *Giordano N., Pino L., Cavallaro S. et al.* // *Zeolites.* — 1987. — **7**. — P. 131—134.
7. *Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Стрижак П. Е. и др.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2006. — **42**, № 1. — С. 33—38. — [Theor. Exp. Chem. — 2006. — **42**, N 1. — P. 37—42 (Engl. Transl.)].
8. *Li X., Lu J., Li Y., Yu J.* // *Chin. J. Chem.* — 2017 — **35**, N 5. — P. 716—722.
9. *Vayssilov G. N., Lercher J. A., Rösch N.* // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — **104**, N 35. — P. 8614—8623.
10. *Palomares A. E., Eder-Mirth G., Rep M., Lercher J. A.* // *J. Catal.* — 1998. — **180**. — P. 56—65.
11. *Kang L., Han K.* // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2010. — **127**. — P. 90—95.
12. *Han H., Liu M., Ding F. et al.* // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2016. — **55**, N 7. — P. 1849—1858.
13. *Jiang N., Jin H., Jeong E.-Y., Park S.-E.* // *J. Nanosci. and Nanotechnol.* — 2010. — **10**, N 1. — P. 227—232.
14. *Bordawekar S., Davis R. J.* // *J. Catal.* — 2000. — **189**, N 1. — P. 79—90.
15. *Alabi W. O., Tope B. B., Jermy R. B. et al.* // *Catal. Today.* — 2014. — **226**. — P. 117—123.
16. *Dzwigaj S., de Mallmann A., Barthomeuf D.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1990. — **86**, N 2. — P. 431—435.
17. *Волошина Ю. Г., Иваненко В. В., Патрыляк Л. К. та ін.* // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* — 2014. — **5**, № 2. — С. 197—203.

Поступила в редакцию 7 сентября 2018 г.

В окончательном варианте 30 октября 2018 г.

Вплив способу модифікування цеоліту X на селективність каталітичного метилування толуолу

Ю. Г. Волошина, О. П. Пертко, Л. К. Патриляк

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
вул. Мурманська, 1, Київ 02660, Україна. E-mail: yule.v444@gmail.com

Встановлено вплив способу модифікування каталізаторів на основі цеоліту X катіонами цезію і магнію (іонний обмін і імпрегнація) на селективність алкілування толуолу метанолом. За допомогою ІЧ-спектроскопії адсорбованого бензолу показано, що наявність сильних кислотних центрів Льюїса (ЛКЦ) в цеолітах нівелює позитивний ефект посилення основності каркасних атомів кисню, досягнутий шляхом імпрегнації іонообмінних (Mg-, Cs-)X зразків нітратом цезію. Іонообмінне модифікування каталізаторів, що усуває сильні ЛКЦ, є необхідною умовою підвищення їх селективності за стиролом і етилбензолом.

Ключові слова: цеоліт X, ІЧ-спектроскопія адсорбованого бензолу, кислотно-основні властивості каталізатора, толуол, метанол, алкілування в бічний ланцюг.

Effect of Modifying Procedure of the Zeolite X on the Selectivity of Catalytic Toluene Methylation

Yu. G. Voloshyna, O. P. Pertko, L. K. Patrylak

V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanska St., 1, Kyiv 02660, Ukraine. E-mail: yule.v444@gmail.com

Effect of modifying procedure of the catalysts based on zeolite X (ion exchange and impregnation) on the selectivity of toluene alkylation with methanol has been established. It was shown by the IR spectroscopy of adsorbed benzene that the presence of strong Lewis acid sites (LAS) in zeolites smooths over the positive effect of enhancing the framework oxygen basicity achieved by impregnation of ion-exchanged (Mg-, Cs-)X samples with cesium nitrate. Ion-exchange modification of catalysts, eliminating strong LAS, is critical for increasing their selectivity for styrene and ethylbenzene.

Key words: zeolite X, IR-spectroscopy of adsorbed benzene, catalyst acid–base properties, toluene, methanol, side-chain alkylation.