

KİMYA

УДК 547.554.2/022:665.652.092.2

**ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТЕ ZSM-5
МОДИФИЦИРОВАННОМ ГАЛЛИЕМ****Ф.Ш.КЕРИМЛИ***Бакинский Государственный Университет*
fuad_kerimli80@mail.ru

В проточной установке с стационарным слоем катализатора изучено влияние концентрации галлия на каталитические свойства цеолита HZSM-5 в реакции диспропорционирования толуола в интервале температур 450-550 °С. Показано промотирующее влияние концентрации галлия на селективность образования бензола, ксилолов и содержание п-ксилола в смеси ксилолов. Максимальную селективность по сумме бензол и ксилолы (97,1-97,7%) и параселективность (40,2-42,3%) демонстрируют катализаторы содержащие 5,0-7,0 мас.% галлия.

Ключевые слова: Диспропорционирование, толуол, HZSM-5, галлий, модифицирование, селективность

Основным источником получения бензола и ксилолов является каталитический риформинг бензиновых фракций и каталитическая изомеризация смеси ароматических углеводородов C₈ присутствии бифункциональных катализаторов [1,2]. Повышенный спрос на бензол и ксилолы, особенно на п-ксилол и органическое использование толуола открывает возможность дополнительного получения п-и о-ксилолов путем его диспропорционирования на цеолитных катализаторах [3,4].

В последние годы проводятся интенсивные исследования каталитических свойств высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными и редкоземельными металлами в диспропорционировании толуола [5-7].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации галлия на каталитические свойства цеолит H-ZSM-5 в реакции диспропорционирования толуола.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали цеолит ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$), который переводили в H-форму по методике описанной в работе [4]. Катализаторы содержащие 1,0-7,0 мас. % галлия получали пропиткой цеолита HZSM-5 рассчитанным количеством раствора нитрата галлия с последующей сушкой (110°C , 4ч) и прокалкой (500°C , 4ч) в токе воздуха. Эксперименты проводили на установке проточной типа со стационарным слоем катализатора (4см^3) в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале 450 - 550°C мольном отношении $\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2$ равном 3:1 и объемной скорости подачи толуола $1,0\text{ ч}^{-1}$. Продукты реакции анализировали хроматографическим методом [5].

На рис. 1 приведены данные о влиянии концентрации галлия на конверсию толуола при температуре 500°C и 550°C .

Результаты и их обсуждение

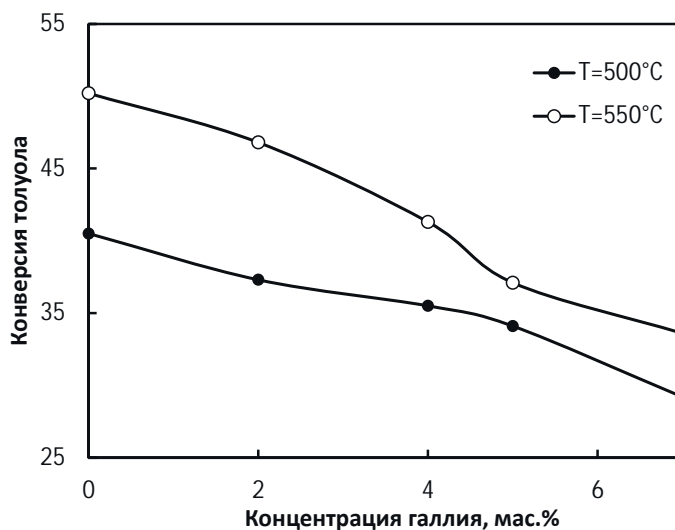


Рис.1. Зависимость конверсия толуола от концентрации галлия в катализаторе

В табл.1 приведены результаты диспропорционирования толуола на немодифицированном цеолите HZSM-5. Видно что продуктами диспропорционирования толуола являются бензол, ксилолы и триметилбензолы (ТМБ). С увеличением температуры реакций с 450 до 550°C происходит возрастание конверсии толуола с 31,8 мас. % до 49,8 мас.%, а также постепенное снижение селективности по сумме бензол + ксилолы с 93,1% до 88,6 %, что связано возрастанием выхода побочных продуктов ТМБ (с 2,3 до 5,9 мас.%). В исследуемом интервале температур содержание ксилола в смеси ксилолов приблизительно соответствует термодинамическому равновесию и составляет 24,1-26,2%.

Диспропорционирования толуола на цеолите HZSM-5

Т, °С	Конверсия толуола, %	Содержание продуктов, мас%			Селективность по Σ бензол+ксилолы	Содержание п-ксилола в смеси ксилолов, %
		Бензол	Ксилолы	ТМБ		
450	31,8	15,2	14,3	2,3	93,1	26,2
500	40,5	19,8	17,1	3,8	92,1	24,4
550	50,2	25,0	18,9	5,9	88,6	24,1

Видно, что концентрация галлия в катализаторе существенно влияет на конверсию толуола. С увеличением содержания галлия в катализаторе происходит существенное снижение конверсии толуола. Значительное снижение конверсии толуола наблюдается при 500 °С. При этой температуре увеличение концентрации галлия в HZSM-5 до 7,0 мас. % приводит к снижению конверсии толуола до 29,2 %. Концентрация галлия значительно влияет также на селективность по сумме бензол+ ксилол и на содержание п-ксилола в смеси ксилолов.

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания галлия в катализаторе происходит возрастание селективности по сумме бензол+ксилолы. Например если при 550 °С на HZSM-5 селективность по сумме бензол+ксилол составляет 88,6%, то на модифицированных катализаторах селективность по сумме бензол+ксилолы в зависимости от содержания галлия в катализаторе составляет 94,3-97,7%. Наибольшая селективность по сумме бензол+ксилолы достигаются на образцах содержащих 5,0-7,0 мас. % галлия.

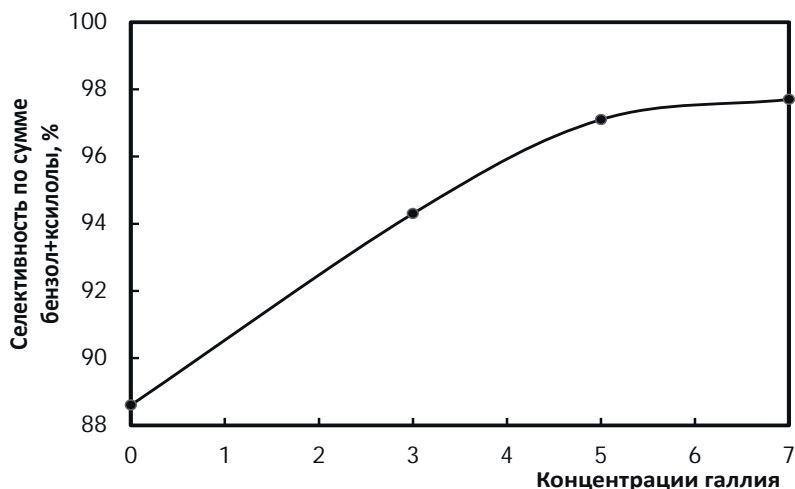


Рис.2. Влияние концентрации галлия в катализаторе на селективность по сумме бензол+ксилолы (Т=550 °С)

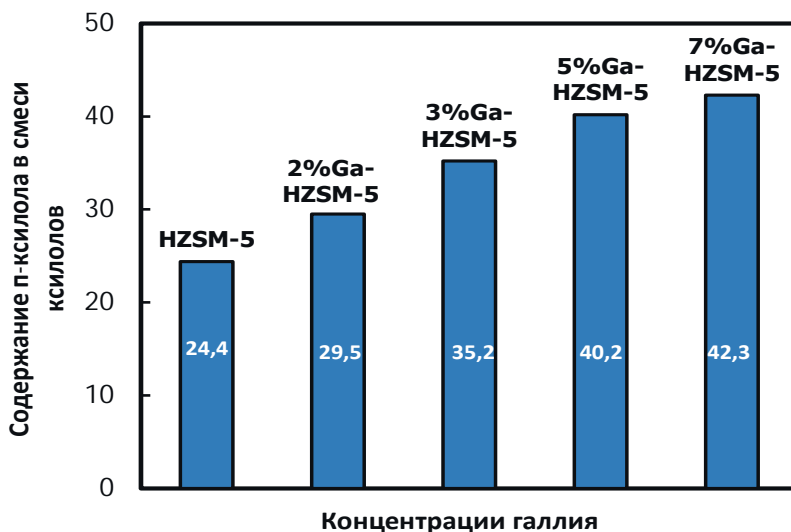


Рис.3. Зависимость содержания п-ксилола в смеси ксилолов от концентрации галлия в цеолите HZSM-5 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

С увеличением концентрации галлия в HZSM-5 происходит также возрастание содержания п-ксилола в смеси ксилолов. Значительное возрастание селективности по п-ксилолу наблюдается на образцах содержащих 5,0-7,0 мас % галлия.

На этих образцах при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержание п-ксилола в смеси ксилолов достигает 40,2-42,3 против 24,4% на немодифицированном катализаторе.

Заключение

Модификация HZSM-5 галлием оказывает промотирующее влияние на его селективность по сумме бензол+ксилолы и на пара селективность при диспропорционировании толуола. Наибольшая селективность по сумме бензол+ксилолы (97,1-97,2%) и содержание п-ксилола в смеси ксилолов (40,2-42,3%) достигаются на катализаторах на основе HZSM-5 модифицированных 5,0-7,0 мас. % галлия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Муктар Б.У, Колесников И.М., Колесников С.И. Закономерности риформинга бензиновой фракции на промышленной установке // Химия и технология топлив и масел. - 2002, - т.5. - с.10-11
2. Глотов А.П. Артемова М.И., Демихова Н.Р. Смирнова Е.М. Исследование Pt-содержащих катализаторов на основе цеолита типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок галлуазита в изомеризации ксилолов// Нефтехимия, - 2019, - т.59, - № 6, - с.674-683
3. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б., Зарбалиев Р.Р., Абасов С.И. Диспропорционирование толуола на кобальтсодержащих цеолитах различных типов // Нефтехимия - 2004, - 44, - № 1, - с.42-46

4. Керимли Ф.Ш., Мамедов С.Э. Селективное диспропорционирование толуола на модифицированных пентисилах // Башкирский хим. Ж. - 2020. - т.27. - №3. - с.62-66
5. Керимли Ф.Ш., Ильясы Т.М., Мамедов и др. Исследование свойств цеолитов типа ZSM-5 модифицированных нанопорошками $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_3$ в диспропорционировании толуола. // Современные молекулярные сита. - 2021, - т.3, - №2, - с.88-92
6. Albahar M., Li C., Zholobenko V.L., Garforth A. The effect of ZSM-5 zeolite crystal size on p-xylene selectivity in toluene disproportionation // Microporous and mesoporous materials. - 2020, - v.302, - p.110221
7. Suganume S., Nokamura K., Okuda A., Katadov. Enhancement of catalytic activity for toluene by loading Lewis acidic nickel species on ZSM-5 zeolite // Molecular catalysis. - 2017, - v.435, - p.110-117

QALLIUMLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ZSM-5 SEOLİTİ İŞTİRAKINDA TOLUOLUN DİSPROPORSİONLAŞMASI

F.Ş.KƏRİMLİ

XÜLASƏ

450-550 °C temperatur intervalında toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında qalliumun miqdarının HZSM-5 katalizatorunun katalitik və turşu xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, qalliumun miqdarı benzol və ksilolların əmələgəlmə selektivliyinə və ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarına əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Benzol və ksilolların cəminə görə maksimal selektivlik (97,1-97,7%) və para-selektivlik (40,2-42,3%) katalizatorun tərkibində qalliumun 5,0-7,0 küt.% miqdarında müşahidə olunur.

Açar sözlər: Disproporsionlaşma, toluol, HZSM-5, qallium, modifikasiya, selektivlik.

DISPROPORTIONATION OF TOLUENE ON ZEOLITE ZSM-5 MODIFIED WITH GALLIUM

F.Sh.KARIMLI

SUMMARY

The influence of the concentration of gallium on the acidic, textural catalytic properties of HZSM-5 in the reaction of disproportionation of toluene was studied in the temperature range 450-550 °C.

The promoting effect of the gallium concentration on the selectivity of the formation of benzene and xylenes and the content of p-xylenes in a mixture of xylenes is shown. The maximum selectivity for the sum of benzene and xylenes (97,1-97,7%) and para-selectivity (40,2-42,3%) are demonstrated by catalysts containing 5,0-7,0 wt.% gallium.

Keywords: Disproportionation, toluene, HZSM-5, gallium, modification, selectivity.