

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.16>

Volume 1, Number 439 (2020), 123 – 127

УДК 665.6;66.097;541.128

А.Т. Масенова, М.К. Калыкбердиев, А.С. Жумаканова, А.С. Сасс, Д.Ш. Касенова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан
almasenova@mail.ru, mkalykberdiev@mail.ru, a.zhumakanova@ifce.kz,
aleksandr-sass@mail.ru, dilara.kasenova@mail.ru

МЕТИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Реакция метилирования толуола может протекать в двух направлениях: 1 – алкилирование по метильной группе (в боковой цепи) с образованием этилбензола, 2 – алкилирование по атому углерода бензольного кольца с образованием изомерных ксилолов. Обе реакции привлекают внимание возможностью создания промышленного одностадийного экологически чистого, малоэнергоёмкого процесса получения ценных мономеров из дешевого и доступного сырья [1-5]. Дегидрированием этилбензола получают стирол, используемый в производстве полистирола, бутадиен-стирольного каучука, пенополистирола и др. А изомерные ксилолы используются как растворители и в синтезе красителей. Самым ценным является п-изомер - п-ксилол применяется как сырьё для синтеза терефталевой кислоты, являющейся полупродуктом для получения полиэтилентерефталата, как самого чистого и благоприятного для здоровья людей материала для изготовления тары для пищевых продуктов и полиэфирной продукции.

В последние годы большой интерес вызывает возможность разработки новых стереоспецифических каталитических процессов получения пара-замещенных ароматических углеводородов на цеолитных катализаторах. Перспективными в этом аспекте являются высококремнезёмные цеолиты типа ZSM, обладающие высокими значениями силикатного модуля (отношение SiO:AlO может варьироваться от 15-20 до 200 и выше) и содержащие в своей структуре регулярную систему каналобразных микропор со средним диаметром менее 0,9 нм.

В процессе синтеза ксилолов из толуола образуется равновесная смесь изомеров: пара – 23 %, мета – 51 % и орто – 26 %. Для достижения высокой селективности по п-ксилолу нужны новые катализаторы на основе цеолитов с регулируемыми параметрами. Благодаря уникальной структуре алюмосиликатного каркаса цеолит ZSM-5 представляется интересным для селективного пара-алкилирования, т.к. внутри микропор замещение в о- и м- положение должно быть стерически затруднено. Огромную роль играют диффузионные ограничения, что благоприятно для образования п-ксилола, т.к. скорость проникновения п-изомера в пористую структуру на 3 порядка выше, чем у о- и м-изомеров. Вследствие этого изомерный состав продуктов метилирования толуола зависит от размеров цеолитных кристаллов – чем больше длина диффузионных путей, тем выше содержание линейного изомера п-ксилола. Показано, что цеолиты типа ZSM, обладают максимальной среди цеолитов электроотрицательностью (~ 4,2) и проявляют максимальную активность в алкилировании толуола в ароматическое кольцо, а именно пара-селективностью [6].

Одним из путей изменения каталитических и молекулярно-ситовых свойств цеолитов является направленное регулирование пор и модифицирование кислотных центров путем изменения

количества кислотных центров и их природы [7-8]. Например, модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями бора, фосфора, магния и кремния оказывает пара-ориентирующее влияние на его активность в реакциях алкилирования алкилароматических углеводородов [7-9].

В настоящей работе приводятся результаты исследований превращения толуола в процессе метилирования в присутствии модифицированных катализаторов на основе синтетического цеолита ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35, 80 и 135, которые модифицировали редкоземельными элементами (РЗЭ) – La, Ce и Sc. Реакцию проводили на проточной установке «Finetech 4000» с загрузкой $5,0 \text{ см}^3$ катализатора при температуре 250–500 °С. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Кристаллюк 2000М.

Толуол превращается в ксилолы согласно реакции: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Исследовалось влияние величины кремнеземного модуля цеолита HZSM-5, соотношения толуол:метанол, природы модифицирующего металла и температуры в диапазоне 250-500 °С на конверсию толуола, выходы изомерных ксилолов и селективность по п-ксилолу.

С ростом кремнеземного модуля цеолит ZSM-5 от 35 до 135 активность катализаторов возрастает (таблица 1), на самом активном модуле цеолита – 135 наблюдаются максимальные значения конверсии толуола – 65 %, выхода п-ксилола – 38 % и селективность по п-ксилолу – 59 %. Т.е. чем выше модуль цеолита, тем выше его активность в синтезе п-ксилола.

Таблица 1 – Метилирование толуола на HZSM-5 катализаторе с разным модулем при $0,86 \text{ час}^{-1}$, 300 °С, при соотношении толуол:метанол 1:3

Катализатор	Конверсия толуола, %	Выход, %			Селективность по п-ксилолу, %
		П-ксилол	М-ксилол	О-ксилол	
HZSM-5 (35)	56	32	22	4	57
HZSM-5 (80)	60	35	24	4	58
HZSM-5 (135)	65	38	25	3	59

Варьировался состав реакционной смеси – соотношение толуол:метанол от 2:1 до 1:4 (таблица 2). Конверсия толуола, выход п-ксилола и селективность по п-ксилолу увеличивается с ростом соотношения толуол:метанол от 1:1 до 1:3, а дальнейшее повышение содержания метанола до 1:4 снижает величины этих показателей. Минимальные значения конверсии толуола 65 %, выхода п-ксилола 38 % и селективности по п-ксилолу 59 % наблюдаются при соотношении толуол:метанол 2:1. Оптимальным соотношением толуол:метанол является 1:3.

Таблица 2 – Метилирование толуола на HZSM-5 (135) катализаторе при $0,86 \text{ час}^{-1}$, 300 °С с различным соотношением толуол:метанол

Соотношение толуол:метанол	Конверсия толуола, %	Выход, %			Селективность по п-ксилолу, %
		П-ксилол	М-ксилол	О-ксилол	
1:1	58	31	22	5	54
1:2	64	38	23	3	58
1:3	65	38	25	3	59
1:4	63	37	24	2	58
2:1	45	22	19	4	49

Модифицирование цеолита ZSM-5 металлами РЗЭ -La,Ce и Sc увеличивает конверсию толуола, выход основного продукта и селективность по п-ксилолу по сравнению с исходным цеолитом (таблица 3). Выявлен наиболее активный редкоземельный металл – La, на котором наблюдались максимальная конверсия толуола до 85 %, выход п-ксилола до 59 % и селективность по п-ксилолу до 69 %. По активности в пара-метилировании толуола металлы можно расположить в следующий ряд: $\text{La} > \text{Ce} > \text{Sc}$. Влияние La, Ce и Sc, по сравнению с исходной формой связано, в основном, с двумя факторами: вследствие химического модифицирования происходит сужение

каналов цеолита, что приводит к увеличению диффузии молекул п-ксилола и возрастанию стерических препятствий для диффузии о- и м-ксилолов, а также уменьшению доли сильных протонных центров на поверхности цеолита.

Таблица 3 – Метилирование толуола на цеолитных катализаторах, модифицированных различными РЗЭ, при $0,86 \text{ час}^{-1}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение толуол:метанол 1:3

Катализатор	Конверсия толуола, %	Выход, %			Селективность по п-ксилолу, %
		П-ксилол	М-ксилол	О-ксилол	
HZSM-5	65	38	25	3	59
La-ZSM-5	85	59	24	2	69
Ce-ZSM-5	80	52	24	4	65
Sc-ZSM-5	77	48	26	3	63

Методом порометрии показано, что модифицирование HZSM-5 уменьшает размер пор: если на чистом цеолите размер пор (каналов) составлял $0,6 \text{ нм}$, то при введении La – $0,4 \text{ нм}$, Ce и Sc – $0,5 \text{ нм}$. Этим обусловлено повышение пара-селективности по п-ксилолу модифицированных цеолитов. Кроме того, модифицирование цеолита изменяет его поверхностную кислотность. Результаты термопрограммированной десорбции аммиака показали, что редкоземельные элементы снижают кислотность сильных кислотных центров, а именно уменьшают концентрацию кислотных центров Бренстеда на 35% и увеличивают количество центров Льюиса на 28% , что также повышает селективность по п-ксилолу.

Исследования проводили в температурном интервале $250\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ (таблица 4). Выбор данного температурного интервала основан на анализе литературных и собственных экспериментальных данных [4-5]. Селективность метилирования толуола в п-ксилол увеличивается с повышением температуры, что косвенно указывает на необходимость преодоления диффузионных затруднений. Оптимальной температурой выбраны значения $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 4 – Метилирование толуола на La-ZSM-5 катализаторе при $0,86 \text{ час}^{-1}$, соотношение толуол: метанол 1:3 при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	Конверсия толуола, %	Выход, %			Селективность по п-ксилолу, %
		П-ксилол	М-ксилол	О-ксилол	
250	65	40	22	3	61
300	85	59	24	2	69
350	86	60	23	3	70
400	87	60	24	2	69
500	89	55	28	6	62

Методом рентгено-фазового анализа показано, что модифицирование РЗЭ не изменяет кристаллическую структуру цеолита ZSM-5 (рисунок 1).

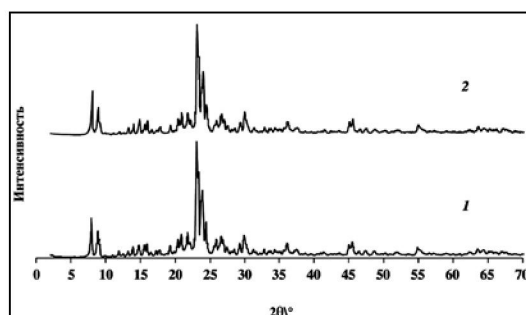


Рисунок 1 – Дифрактограммы HZSM-5 до (1) и после модифицирования La(2)

Таким образом, высокий кремнеземный модуль ZSM-5 и оптимальная температура обеспечивает увеличение пара-селективности. Из использованных модификаторов РЗЭ лантан оказывает наибольшее пара-ориентирующее влияние на активность ZSM-5 в реакции метилирования толуола и показало наилучшие результаты: максимальная конверсия толуола до 85 %, выход п-ксилола до 59 % и селективность по п-ксилолу до 69 %.

A.T. Massenova, M.K. Kalykberdiyev,
A.S. Zhumakanova, A.S. Sass, D.Sh. Kassenova

JSC "D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan

TOLUENE METHYLATION ON THE MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS

Abstract. The toluene methylation reaction can proceed in two directions: 1 – alkylation on the methyl group (in the side chain) with the formation of ethylbenzene, 2 – alkylation on the carbon atom of the benzene ring with the formation of isomeric xylenes. Both reactions attracted the attention of researchers by the possibility of creating of industrial one-stage environmentally friendly, low-energy process for producing valuable monomers from cheaper and more affordable raw materials - styrene and p-xylene, used for the synthesis of polystyrenes and polyethylene terephthalate.

During the synthesis of xylenes from toluene, an equilibrium mixture of isomers is formed: para – 23 %, meta – 51 % and ortho – 26 %. To achieve high selectivity for p-xylene, new catalysts based on zeolites with adjustable parameters are needed. Due to the unique structure of the aluminosilicate framework, ZSM-5 zeolite is of great interest for selective para-alkylation, since inside micropores substitution in the o- and m-position should be sterically difficult. A huge role is played by diffusion restrictions, which is favorable for the formation of p-xylene, because the penetration rate of the p-isomer into the porous structure is 3 orders of magnitude higher than that of the o- and m-isomers. As a result of this, the isomeric composition of toluene methylation products depends on the size of zeolite crystals – the longer the diffusion paths, the higher the content of the linear p-xylene isomer. In addition, zeolites of the ZSM type have the highest electronegativity among the zeolites (~ 4.2) and exhibit maximum activity in the alkylation of toluene into the aromatic ring, namely, para-selectivity. One of the ways to change the catalytic and molecular sieve properties of zeolites is directed regulation of pores and modification of acid centers by changing the number of acid centers and their nature.

The paper presents the results of studies of the conversion of toluene during methylation in the presence of modified catalysts based on synthetic zeolite ZSM-5 with different modules $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35, 80, and 135 which were modified with rare-earth elements (REE) – La, Ce, and Sc. The process was carried out under flowing conditions at the installation "Finetech 4000". It has been studied the following parameters of the process: the effect of the silica modulus of zeolite HZSM-5, the ratio of toluene : methanol, the nature of the modifying metal and the temperature in the range of 250-500°C on the conversion of toluene, the yields of isomeric xylenes and selectivity for p-xylene. It was found that, with the growth of the silica module, the zeolite ZSM-5 from 35 to 135 catalyst activity increases. On the most active zeolite module – 135, the maximum values of toluene conversion are observed 65 %, p-xylene yield 38 % and selectivity 59 %. That is, the higher the zeolite modulus, the higher its activity in the synthesis of p-xylene. The optimal composition of the reaction mixture was chosen - the toluene:methanol ratio of 1:3, at which the maximum values of toluene conversion were obtained 65 %, p-xylene yield 38 %, and selectivity for p-xylene 59 %. The selectivity of methylation of toluene to p-xylene increases in the temperature range of 250-500 °C, the maximum values of toluene conversion, yield of p-xylene and selectivity for p-xylene are observed at optimal temperatures of 300-400 °C.

Modification of ZSM-5 zeolite with REE (rare earth elements) – La, Ce and Sc increases toluene conversion, yield of the main product and selectivity for p-xylene compared to the initial zeolite. It was found the most active rare-earth metal – La, on which the maximum conversion of toluene reached to 85 %, the yield of p-xylene – 59 %, and the selectivity for p-xylene to 69 %. By activity in para-methylation, metals can be arranged in the following row: La > Ce > Sc. The effect of La, Ce, and Sc, compared with the initial form, is mainly associated with two factors: due to chemical modification, the zeolite channels are narrowed, which leads to an increase of diffusion of p-xylene molecules and an increase in steric hindrances for the diffusion of o- and m-xylenes, as well as a decrease in the proportion of strong proton centers on the zeolite surface. Using porosimetry, it was shown that the modification of HZSM-5 reduces pore size: while on pure zeolite, the pore (channel) size was 0.6 nm, then with the introduction of La - 0.4 nm, Ce and Sc – 0.5 nm. This caused the increase in para-selectivity for p-xylene of modified zeolites. In addition, the modification of zeolite changes its surface acidity. The results of thermoprogrammed ammonia desorption showed that rare-earth elements reduce the acidity of strong acid centers, namely, they reduce the

concentration of Brønsted acid centers to 35 % and increase the number of Lewis centers to 28 %, which also increases the selectivity for p-xylene. By X-ray phase analysis, it was shown that the modification does not change the crystal structure of ZSM-5 zeolite. Thus, the high silica module ZSM-5 and the optimum temperature provide an increase in para-selectivity. Of the REE modifiers used, lanthanum exerted the largest para-orienting effect on the activity of ZSM-5 in the toluene methylation reaction and showed the best results: maximum toluene conversion up to 85 %, p-xylene yield up to 59 % and p-xylene selectivity up to 69 %.

Information about authors:

Massenova Alma Tulegenovna – Doctor of Chemical Sciences, associate professor, Head of the sector of Catalytic Synthesis after F. Bizhanov of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel: +77772681552, almasenova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2251-0549>;

Kalykberdiyev Maksat Kuatovich – Junior Researcher of sector of Catalytic Synthesis after F. Bizhanov of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel: +77071358090, mkalykberdiyev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4309-441X>;

Zhumakanova Ardak Sydykovna – Candidate of Chemical Sciences, Scientific Secretary of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel: +77073906177, Tel: +7702772055, zhumakanova62@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4983-4199>;

Sass Alexander Sergeevich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of sector of Catalytic Synthesis after F. Bizhanov of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel: +77073906177, aleksandr-sass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4049-6314>;

Kassenova Dilara Shitayevna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of sector of Catalytic Synthesis after F. Bizhanov of JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry after D.V. Sokolsky", Almaty, Kazakhstan. Tel: +777023992226, dilara.kassenova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1792-4643>

REFERENCES

- [1] Zhou J, Liu Z, et al. (2018) Shape selective catalysis in methylation of toluene: Development, challenges and perspectives. *Front. Chem.Sci.Eng.* 12:103-112. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1671-x> (in Eng.).
- [2] GuanX, Li N, Wu G, Chen J, Zhang F, Guan N. (2006) Para-selectivity of modified HZSM-5 zeolites by nitridation for ethylation of ethylbenzene with ethanol. *J.Mol.Catal. A Chem.*, 248:220-225. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.12.032 (in Eng.)
- [3] Ismayilova SB, Mamedov SE, Akhmedova NF, Gasymova GSh (2015) The conversion of toluene on zeolite metal-containing catalysts. *Molodoy uchenyy*, 83:55-58. ISSN: 2072-0297 (in Russ.).
- [4] Massenova AT, Zhaxibayeva AM, Zhumakanova AS, Yeligbayeva GZ, Rafikova K. (2012) Benzene alkylation by ethanol over catalysts on the base of modified natural zeolites. *Eurasian Chem.Tech.J.*, 14:211-217. <https://doi.org/10.18321/ectj1116> (in Eng.).
- [5] Frolova OA, Massenova AT, Sassykova LR, Basheva ZT, Ussenov AK, Kalykberdiyev M, Kassenova DS. (2014) Alkilyrovaniye aromaticheskikh uglevedorodov benzinovykh fraktsii na tseolit-soderzhashih katalizatorah. *Vestnik KBTU*.2:44-49. ISSN 1998-6688 (in Russ.).
- [6] Mustafayeva RM, Salayeva ZC. (2008) Key aspects of styrene production technology and ethylbenzene based on toluene and methanol. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 547:51-54. ISSN: 0023-1169 (in Russ.).
- [7] Eminova SF, Gahramanov TO, Makhmudova NI, Mamedov SE, Akhmedov EI. (2017) Effect of modifying pentasil-type zeolite with boron in ethylbenzene methylation reaction. *Molodoy uchenyy*, 143:113-116. ISSN 2072-0297 (in Russ.).
- [8] Aliev IA, Akhmedov EI, Mamedov ES, Gahramanov TO. (2009) The effect of phosphorus content on the physicochemical and catalytic properties of H-ultrasil in the toluene ethylation reaction. *Zhurnal prikladnoy himii*. 82:518-520. ISSN: 0044-4618 (in Russ.).
- [9] Xinxin G, Na L, GuangjumW, Juxin C. (2006) Para-selectivity of modified HZSM-5 zeolites by nitridation for ethylation of ethylbenzene with ethanol. *J.Mol.Cat.*, 248:220-225. (in Eng.).