

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ НА MgO-Pd КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5

© М. Д. Крючков¹, Л. А. Куликов¹, С. В. Кардашев¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: mixail.kryuchkov.97@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 января 2025 г.

После доработки 17 февраля 2025 г.

Принята к публикации 17 февраля 2025 г.

*Работа посвящена изучению закономерностей протекания процесса алкилирования толуола диметилкарбонатом на серии катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного MgO и Pd. Конверсия толуола в присутствии немодифицированного цеолита ZSM-5 достигает 35%, а доля *n*-ксилола в продуктах составляет 22%. Модификация цеолита MgO и Pd приводит к снижению конверсии толуола и увеличению доли *n*-ксилола в продуктах реакции. Наибольшая селективность *n*-ксилола (86%) с наименьшей конверсией толуола (11%) была достигнута в присутствии катализатора, полученного модификацией цеолита ZSM-5 нанесением 10 мас% MgO и 1 мас% Pd. Установлено, что минимальный выход три- и тетразамещенных бензолов достигается при содержании палладия в катализаторах 1–3 мас%. Представлен предположительный механизм протекания процессов.*

Ключевые слова: ZSM-5; алкилирование; толуол; диметилкарбонат; гетерогенный катализ; палладий; *n*-ксилол

DOI: 10.31857/S0044461825010026; EDN: LKDBKA

n-Ксилол — один из важнейших продуктов нефтехимического синтеза, применяемый в качестве сырья при производстве терефталевой кислоты и полимеров на ее основе. Промышленный способ его получения основан на адсорбционном разделении изомеров ксилола и этилбензола, выделяемых из продуктов каталитического риформинга нефти [1]. Интерес вызывают альтернативные способы получения *n*-ксилола, основанные на его химическом синтезе из толуола, бензола и изомеров ксилолов. К ним относят, например, изомеризацию *m*-ксилола и трансалкилирование толуола на катализаторах на основе цеолита

ZSM-5 [2–4]. Еще один способ получения *n*-ксилола основан на реакции алкилирования толуола метанолом в присутствии катализаторов на основе цеолитов MCM-22 [5] и ZSM-5 [6, 7]. Поры данных цеолитов создают стерические ограничения для образования и диффузии во внешнюю среду *мета*- и *орто*-изомеров ксилола. Это делает катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 и MCM-22 высокоселективными по отношению к *n*-ксилолу — целевому продукту алкилирования толуола. Для достижения высокой конверсии толуола реакцию проводят при температурах выше 450°C, при которых активно протекают реакции изо-

меризации ксилолов, ароматизации алкилирующего агента и коксования катализатора [8–10]. Повысить устойчивость катализатора к коксованию, а также понизить температуру реакции можно при помощи его модификации благородными металлами, например палладием или платиной, способными гидрировать образующиеся в ходе реакции непредельные соединения [11]. Снизить же скорость протекания изомеризации ксилолов можно путем пассивации внешних кислотных центров цеолита модификацией MgO , La_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 [12]. Например, в работе [13] в результате пассивации внешних кислотных центров цеолита ZSM-5 при помощи P_2O_5 селективность образования *n*-ксилола возросла с 25 до 95%.

Кроме метанола для алкилирования толуола применяют также диметилловый эфир [14] и диметилкарбонат [15]. Более того, использование диметилкарбоната вместо метанола в качестве метилирующего реагента позволяет снизить количество получаемой в ходе реакции воды, что увеличивает стабильность структуры цеолита в ходе реакции алкилирования толуола. Для решения данной задачи требуется понимание процессов, происходящих при разложении молекулы диметилкарбоната в ходе алкилирования толуола, на поверхности катализатора.

Цель работы — изучить закономерности протекания реакции алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии серии катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного MgO и различным количеством Pd .

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: толуол (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), диметилкарбонат (99%, abcr chemi rus), цеолит $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$, CBV 55246 G «Zeolyst»), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО ГК «Рысхим»), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (кат. № MFCD00012453, Sigma-Aldrich), ацетонитрил (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), гелий (марка А, 99.99%, ООО «СПГ»), аргон (марка Б, 99.9%, ООО «СПГ»), азот (марка Б, 99.9%, ООО «СПГ»), водород (марка А, 99.99%, ООО «СПГ»).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Rigaku Rotaflex D/max-RC с применением медного K_α -излучения ($\lambda = 0.154$ нм). Дифракционную картину от образца регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 3^\circ\text{--}50^\circ$ с шагом 0.04° и скоростью съемки 2 град·мин^{−1}. Для описания пиков, соответствующих кристаллической и аморфной составляющим, применяли функцию псевдо-Фойта — линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса.

Рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ (РФЛА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при 77 К (−196°C) на приборе Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 300°C в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД аммиака). Кислотность образцов определяли на прецизионном хемосорбционном анализаторе Autosorb (Quantachrome). Сушку образца проводили в токе гелия при температуре 300°C, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 60°C. Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали в потоке гелия при 100°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в потоке гелия проводили термопрограммированную десорбцию аммиака от комнатной температуры до 750°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 град·мин^{−1}. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³·мин^{−1}. Количество слабых и сильных кислотных центров определяли методом интегрального вычисления площадей пиков, соответствующих десорбции аммиака при температурах 160°C для слабых кислотных центров и 450°C для сильных кислотных центров.

Продукты алкилирования толуола диметилкарбонатом анализировали методом газожидкостной хроматографии. Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе G1530A (Hewlett-Packard), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и колонкой 30 м × 0.32 мм × 0.5 мкм [привитая фаза: 100% полиэтиленгликоль (DB-WAX), J&W Scientific]. В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 атм. Запись и анализ хроматограмм проводили с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Температуру колонки изменяли по следующей программе: выдержка при 70°C в течение 8 мин, нагрев со скоростью 10 град·мин^{−1} до 90°C, вы-

держка при 90°C 4 мин, нагрев до 230°C со скоростью 12 град·мин⁻¹ и выдержка при 230°C в течение 4 мин.

Газообразные продукты алкилирования толуола диметилкарбонатом анализировали на хроматографе Хромос ГХ1000 (ООО «ЦветХром»), оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Разделение и анализ водорода проводили на насадочной колонке (4 м × 2 мм) с твердой фазой CaA 5A (3.5 м) + NaX 13X (0.5 м) (газ-носитель — аргон, объемная скорость 10 мл·мин⁻¹, температура колонки 40°C, температура детектора по теплопроводности 150°C). Разделение N₂, CH₄, CO, CO₂ проводили на насадочной колонке (2 м × 2 мм) с твердой фазой NaX 13X (газ-носитель — гелий, объемная скорость 20 мл·мин⁻¹, температура детектора по теплопроводности 150°C). Разделение углеводородных компонентов газа проводили на капиллярной колонке GSGASPRO (Agilent Technologies) (60 м × 0.32 мм) (газ-носитель — гелий, объемная скорость 10 мл·мин⁻¹, температура пламенно-ионизационного детектора 180°C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 40 до 180°C со скоростью 15 град·мин⁻¹.

Образец Zeolyst был получен процедурой ионного обмена NH₄ZSM-5 по следующей методике: NH₄ZSM-5 сушили при 110°C в течение 8 ч и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 8 ч со скоростью нагрева 2 град·мин⁻¹.

Образец ZMgO получали нанесением 10 мас% MgO [из раствора Mg(NO₃)₂·6H₂O] на Zeolyst методом пропитки по влагеомкости в течение 12 ч при 80°C. Образец сушили при 110°C в течение 8 ч и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 8 ч.

Образцы ZMgOPdX (X = 1, 3, 5, 7) получали нанесением Pd методом пропитки по влагеомкости. Готовили раствор ацетата палладия в ацетонитриле с массовой долей Pd, равной X. К полученному раствору добавляли рассчитанное количество ZMgO. Смесь перемешивали при 80°C в течение 12 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали, сушили при 110°C в течение 8 ч и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 8 ч.

Перед применением в катализе все полученные образцы прессовали, дробили и отбирали фракцию 0.25–0.5 мм.

Катализатор испытывали на установке с неподвижным слоем катализатора в проточном режиме. В термостабильную зону реактора общей длиной 350 мм и внутренним диаметром 12 мм последовательно загружали 4 г кварца, 0.25 г катализатора и еще 6 г кварца. Катализатор восстанавливали в токе смеси водород:азот = 1:1 с общей скоростью

подачи газов 60 мл·мин⁻¹ при 400°C в течение 2 ч. Далее, не извлекая катализатор из реактора, проводили реакцию толуола с диметилкарбонатом при 400°C и общем давлении 2 атм. В реактор подавали смесь толуол:диметилкарбонат (4:1) с массовой скоростью подачи сырья 3 ч⁻¹. В качестве газа-носителя и инертной метки в реактор дополнительно подавался N₂ потоком 30 мл·мин⁻¹. Жидкие и газовые продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

На дифрактограммах полученных катализаторов (рис. 1) присутствуют ярко выраженные рефлексы фазы MFI, характеризующиеся близкими значениями ширины пиков на половине высоты, что доказывает сохранение кристаллической структуры цеолита после его модификации MgO и Pd. Также следует отметить отсутствие поднятия базовой линии в области 2θ = 20°–28°, характерного для примесей аморфных оксидов кремния и алюминия. Кроме того, ни на одной из дифрактограмм не наблюдаются рефлексы фазы оксида магния MgO, что позволяет сделать вывод о равномерном распределении магния по поверхности цеолита и отсутствии отдельных кристаллитов его оксида. Образцы ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 имеют рефлексы фазы палладинита (2θ = 33.514°, 33.87°, 41.86°).¹

В ходе модификации цеолита ZSM-5 MgO и Pd соотношение Si/Al в синтезированных катализаторах практически не менялось (табл. 1), что вместе с отсутствием аморфных оксидов кремния и алюминия

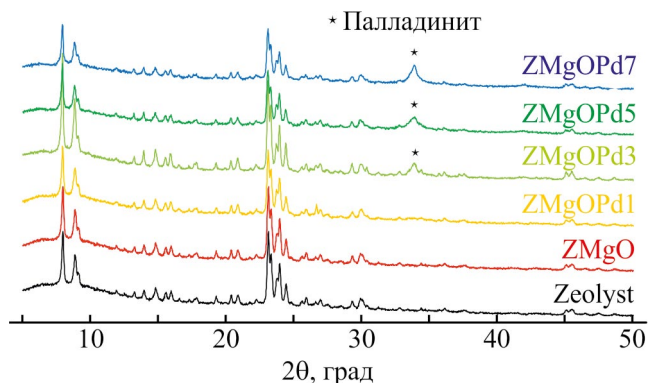


Рис. 1. Дифрактограммы немодифицированного цеолита (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), образцов, модифицированных 10 мас% MgO и X мас% Pd (X = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно).

¹ По данным ICDD PDF, www.icdd.com

позволяет сделать вывод о сохранении химического состава цеолита в ходе модификации. Содержание MgO и Pd во всех катализаторах близко к расчетному. Резкое падение удельной площади поверхности ZMgO по сравнению с исходным Zeolyst может быть вызвано блокировкой части пор цеолита оксидом магния. Дальнейшее нанесение палладия на ZMgO не приводит к существенному изменению площади поверхности.

Нанесение MgO приводит к сокращению общей кислотности материалов (табл. 1), главным образом за счет сокращения количества сильных кислотных центров. Такой эффект может быть объяснен переходом части кислотных центров Бренстеда в кислотные центры с замещенным Mg^{2+} [15]. Введение палладия также приводит к уменьшению содержания кислотных центров (рис. 2).

Синтезированные катализаторы были использованы для алкилирования толуола диметилкарбонатом в среде азота. Реакции, проходящие в данной системе в присутствии цеолитов, можно разделить на следующие группы: реакции разложения диметилкарбоната и превращения продуктов его разложения (I), (V)–(VII), (IX)–(XII) (табл. 2), реакции алкилирования ароматических соединений диметилкарбонатом и продуктами его разложения (II)–(IV) (табл. 2), реакции трансалкилирования ароматических соединений (VIII), (XII) (табл. 2) [16–20].

Наибольшую активность в алкилировании толуола проявляет исходный цеолит ZSM-5 (образец Zeolyst): конверсия толуола составила 37%, а суммарный выход ксилолов — 69%. Доли *n*-ксилола, *m*-ксилола и *o*-ксилола составили 32, 45 и 22% соответственно, что близко к равновесному составу ксилолов. Также

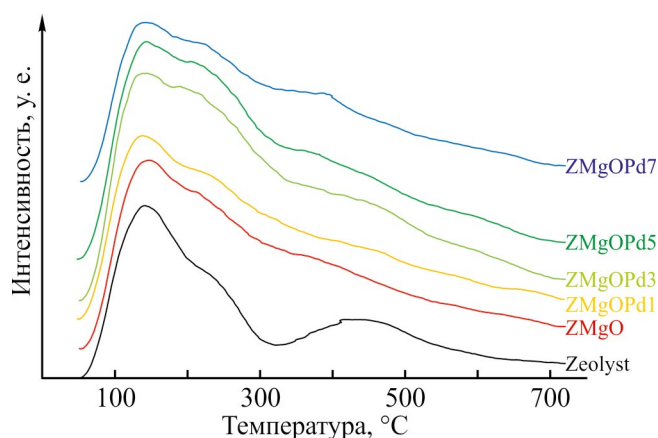


Рис. 2. Термопрограммируемая десорбция аммиака цеолита немодифицированного (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), модифицированного 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно).

в жидких продуктах реакции высока доля триметилбензолов и тетраметилбензолов — 21 и 6%. Высокая активность катализатора может быть связана с его самой высокой из всех образцов кислотностью. Низкая избирательность катализатора к *n*-ксилолу может быть вызвана протеканием реакции вторичной изомеризации образующегося в ходе реакции *n*-ксилола, которая, как считается, происходит на кислотных центрах на поверхности кристаллов цеолита [21]. Существенная доля триметилбензолов и тетраметилбензолов в продуктах может быть обусловлена как реакциями вторичного алкилирования ксилолов, так и реакциями трансалкилирования (VIII), (XII) (табл. 2), протекающими на активных кислотных центрах на поверхности кристаллов цеолита ZSM-5. Данный

Таблица 1

Физико-химические параметры* катализаторов: немодифицированного цеолита ZSM-5 (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), модифицированного 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно)

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , ^а моль·моль ^{−1}	MgO, ^а мас%	Pd, ^а мас%	S _{БЭТ} , ^б м ² ·г ^{−1}	Кислотность, ^в мкмоль·г ^{−1}	
					слабые центры ^г	сильные центры ^д
Zeolyst	55.2	—	—	388	495	410
ZMgO	55.4	11.47	—	248	424	238
ZMgOPd1	55.4	11.36	1.12	251	435	200
ZMgOPd3	55.4	11.24	2.91	250	408	190
ZMgOPd5	56.8	11.11	5.36	243	394	186
ZMgOPd7	58.2	10.38	6.87	258	384	180

* а — по данным РФЛА; б — по данным низкотемпературной сорбции азота; в — количество поглощенного образцами аммиака из данных термопрограммируемой десорбции NH₃; г — слабые кислотные центры — десорбция при 100–300°C; д — сильные кислотные центры — десорбция при 300–700°C.

Таблица 2

Предполагаемая схема процесса алкилирования толуола диметилкарбонатом

Реакция	Схема реакции	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_r G_{698}^\circ$, Дж·моль ⁻¹
(I)	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} = \text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$	31.18	245.05	-133.74
(II)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$	-17.77	249.09	-185.4
(III)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	-48.95	4.04	-51.67
(IV)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-72.82	-19.7	-59.56
(V)	$2\text{CH}_3\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-23.87	-23.74	-7.89
(VI)	$\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$	90.5	218.68	-56.67
(VII)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41.19	172.34	-74.79
(VIII)	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.9	-20.12	14.44
(IX)	$(\text{CH}_3)_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-5.47	141.11	-100.44
(X)	$2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-29.34	117.37	-108.33
(XI)	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.87	461.1	-105.45
(XII)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	0.06	13.28	-8.88

вывод подтверждается наличием в продуктах реакции бензола, образующегося в результате диспропорционирования толуола (XII) (табл. 2) [22]. В газообразных продуктах реакции присутствовали диметиловый эфир, CO₂ и углеводороды, основным из которых был пропилен. CO₂ является как продуктом алкилирования толуола диметилкарбонатом (II) (табл. 2), так и продуктом разложения диметилкарбоната на кислотных центрах катализатора с образованием CO₂ и диметилового эфира (I) (табл. 2) [23]. Образование углеводородов — пропилена и этилена — может происходить в результате перегруппировки ди-, три- и тетраметилбензолов на кислотных центрах цеолита по

ареновому циклу механизма hydrocarbon pool (XIII)–(XV) [24–26]. Кроме того, этилен может образовываться в результате разложения диметилового эфира и метанола по реакциям (IX) и (X) соответственно [27] и далее подвергаться димеризации с образованием бутенов.

Конверсия толуола в присутствии катализатора ZMgO составляет 13%, что ниже, чем в присутствии катализатора Zeolyst (рис. 3, а). Модификация цеолита ZSM-5 MgO привела к увеличению доли *n*-ксилола в жидких продуктах до 68%, а суммарной доли ксилолов в продуктах реакции — до 78%. Изменение селективности катализатора по отношению к *n*-кси-

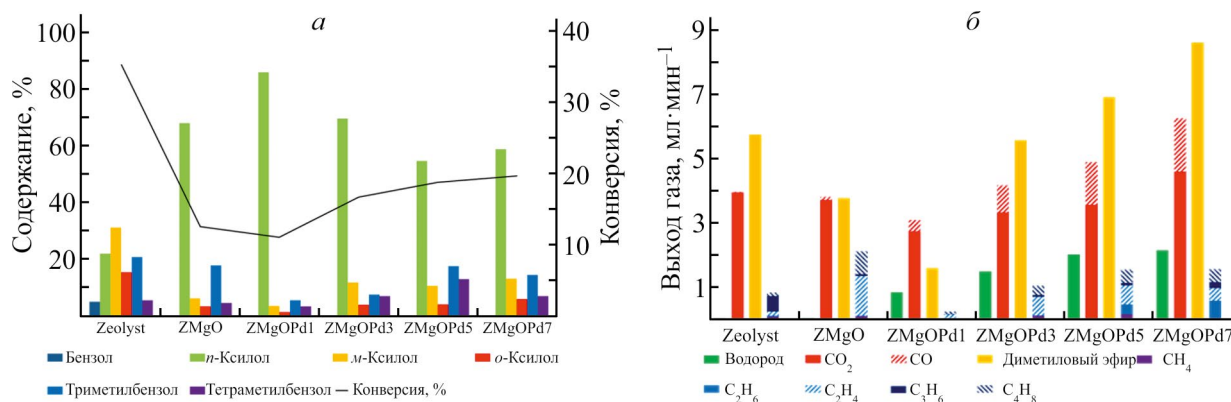


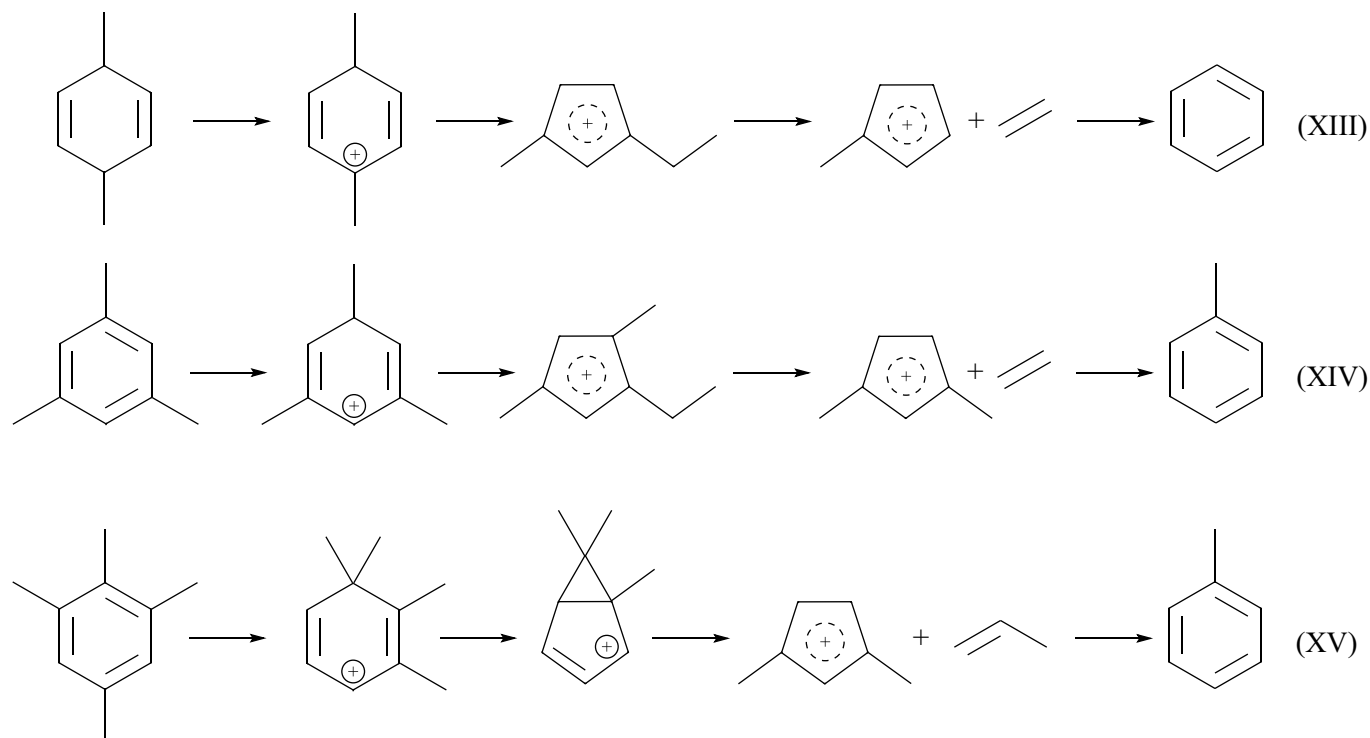
Рис. 3. Состав продуктов алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии немодифицированного цеолита (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), модифицированного 10 мас% MgO и X мас% Pd (X = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно).

а — жидкие продукты, б — выход газообразных продуктов.

Условия реакции: 400°C, 0.2 МПа N₂, $I(\text{N}_2) = 30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, толуол:диметилкарбонат = 4:1 моль:моль, массовая скорость подачи сырья 3 ч⁻¹, время 120 мин.

лолу, наиболее вероятно, вызвано блокировкой сильных кислотных центров на поверхности кристаллов цеолита, что привело к ингибированию реакций изомеризации ксилолов и трансалкилирования толуола. В газообразных продуктах реакции наблюдается сокращение доли диметилового эфира, увеличение доли СО и изменение состава олефинов. Изменение состава газовой фазы можно объяснить ингибированием реакций, протекающих на поверхности кристаллов цеолита, и увеличением доли реакций, протекающих в порах цеолита. Так, увеличение выхода этилена свя-

зано с протеканием разложения ди- и триметилбензолов, составляющих основу продуктов алкилирования, на кислотных центрах цеолита внутри пор цеолита ZSM-5 по ареновому циклу механизма hydrocarbon pool, а также с разложением метанола или диметилового эфира (IX), (X) (табл. 2) [28]. Рост выхода СО и Н₂ может быть обусловлен взаимодействием диметилового эфира с водой (XI) (табл. 2), образующейся в качестве побочного продукта алкилирования толуола метанолом (IV) или при образовании этилена из диметилового эфира или метанола (IX), (X) (табл. 2).



Катализатор ZMgOPd1, полученный модификацией ZMgO 1 мас% Pd, лишь незначительно уступает последнему в активности (снижение конверсии толуола с 13 до 11%), в то же время селективность образования *n*-ксилола в его присутствии максимальна среди всей серии катализаторов и составляет 86%. Кроме того, после модификации палладием существенно изменился состав газообразных продуктов — увеличилась доля СО и Н₂, сократилось содержание диметилового эфира и олефинов. При этом не наблюдается значительного изменения удельной площади поверхности и кислотности относительно образца ZMgO, что позволяет связать полученный результат с влиянием каталитических свойств палладия на протекание процесса. Наиболее заметно изменился состав газообразной фазы: выходы Н₂, СО увеличились, а диметилового эфира, СО₂ и углеводородов, наоборот, снизились. Считается, что палладий

катализирует реакции разложения метанола (VI) и взаимодействия диметилового эфира с водой (XI) (табл. 2) [28]. Введение палладия в состав катализатора меняет направление реакции разложения метанола, в результате чего основным продуктом разложения становится не этилен, а СО и Н₂. Изменение состава жидкой фазы, а именно падение селективности образования триметилбензолов (с 18 до 6%) и рост селективности образования *n*-ксилола (с 68 до 86%) по сравнению с немодифицированным цеолитом, по всей видимости, вызвано блокировкой части сильных кислотных центров внутри пор цеолита палладием.

Конверсия в присутствии катализаторов ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 увеличивается с ростом содержания палладия и составляет 17, 19 и 20% соответственно. Также в этом ряду наблюдается падение доли *n*-ксилола в продуктах реакции (70, 55 и 59%) и рост содержания триметил- и тетраметил-

бензолов в продуктах реакции. Изменение состава жидких продуктов, вероятно, вызвано реакциями изомеризации *n*-ксилола, диспропорционирования и вторичного алкилирования *n*-ксилола, протекающими на фазах палладия [3, 29]. Состав газообразных продуктов реакции в присутствии катализаторов

ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 также претерпел изменения по сравнению с катализатором ZMgOPd1 — наблюдается рост выхода этилена, бутена, метана и этана. Кроме того, с увеличением содержания палладия возрастает выход CO, H₂ и диметилового эфира. Наличие фаз палладия, по всей видимости,

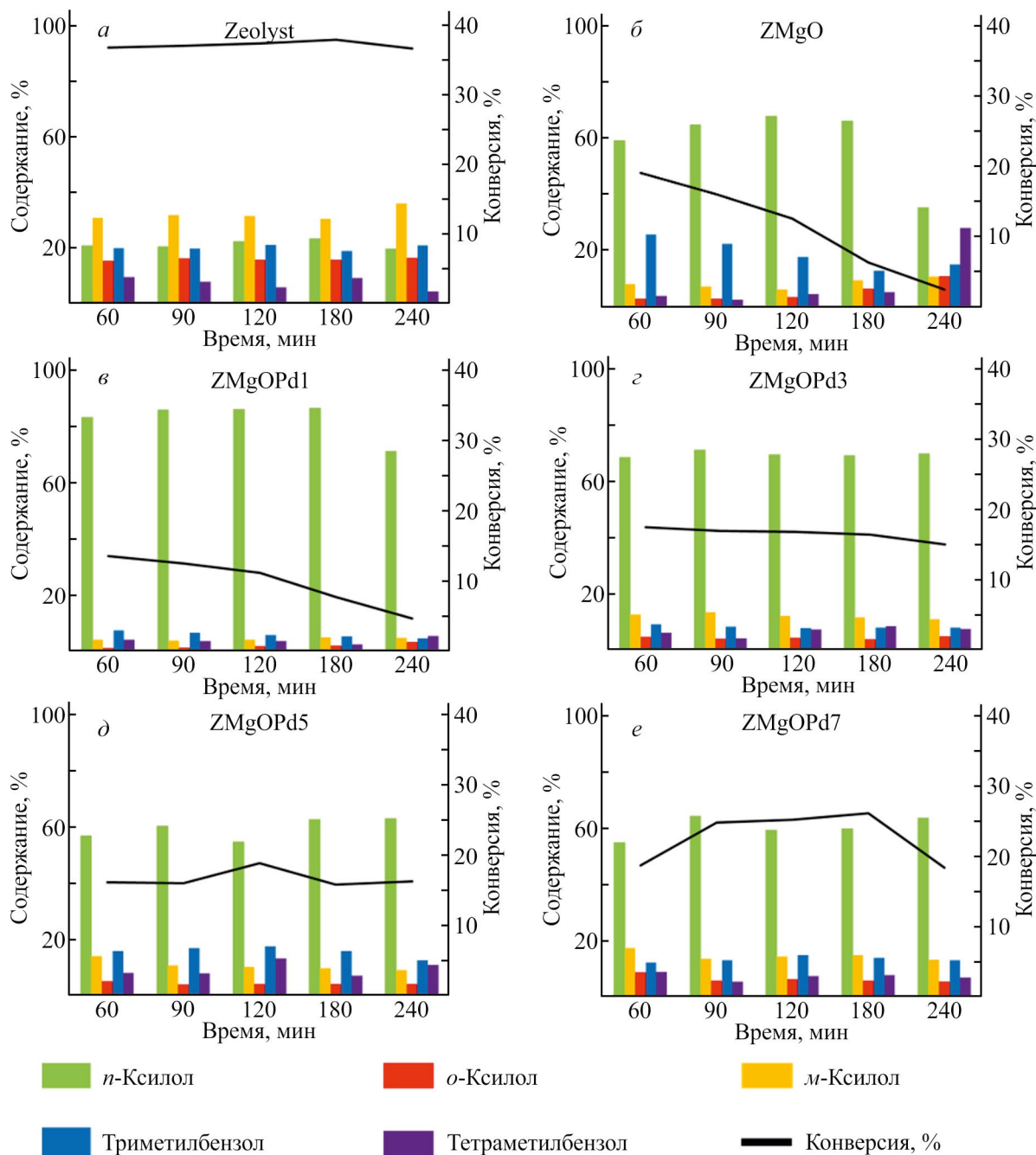


Рис. 4. Состав жидких продуктов алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии немодифицированного цеолита (Zeolyst), модифицированного 10 мас% MgO (ZMgO), образцов, модифицированных 10 мас% MgO и *X* мас% Pd (*X* = 1, 3, 5, 7) (ZMgOPd1, ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7 соответственно), в зависимости от времени реакции.

Условия реакции: 400°C, 0.2 МПа N₂, *I*(N₂) = 30 мл·мин⁻¹, толуол:диметилкарбонат = 4:1 моль:моль, массовая скорость подачи сырья 3 ч⁻¹.

приводит к увеличению вклада реакций (I), (IX) и (X) и увеличивает выход газообразных продуктов. Изменение качественного состава углеводородов, а именно увеличение доли предельных углеводородов, может быть вызвано реакциями гидрирования непредельных углеводородов, протекающими на палладиевых центрах.

Конверсия толуола в присутствии катализатора Zeolyst (рис. 4, а) практически не изменяется с течением времени и сохраняется на уровне 36–37%. Доли продуктов реакции также практически не изменяются с течением времени, а распределение изомеров ксилолов остается близким к термодинамически равновесному значению. Отсутствие селективности к *n*-ксилолу в присутствии катализатора, как было описано выше, по-видимому, вызвано протеканием на поверхности кристаллов реакций трансалкилирования и изомеризации ксилолов.

С течением времени в присутствии катализатора ZMgO конверсия толуола снижается с 19% спустя 60 мин до 2% спустя 240 мин с момента начала реакции (рис. 4, б). Также снижается доля *n*-ксилола в продуктах реакции: спустя 60 мин с момента начала реакции она составляет 59%, а спустя 240 мин с начала реакции — 35%. Снижение конверсии толуола и селективности к *n*-ксилолу, вероятно, связано с интенсивным закоксовыванием катализатора из-за олигомеризации олефинов, выход которых был наибольшим среди всей серии катализаторов (рис. 3, б), образующихся из метанола, диметилового эфира и алкилароматических соединений по механизму hydrocarbon pool [30]. Закоксовыванием катализатора объясняется и снижение его селективности образования *n*-ксилола, и увеличение содержания три- и тетраметилбензолов в жидких продуктах реакции по истечении 240 мин с начала реакции.

Значение конверсии толуола в присутствии катализатора ZMgOPd1, полученного модификацией ZMgO, также снижается с течением времени: 14% спустя 60 мин, 5% по истечении 240 мин от начала реакции (рис. 4, в). Однако значительного изменения качественного состава продуктов с течением времени не наблюдается. Как было отмечено ранее, палладий изменяет механизм разложения метанола и смещает равновесие в сторону образования H_2 , что приводит к насыщению непредельных углеводородов и снижению скорости образования кокса. Однако образующегося в ходе реакций (VII) и (XI) водорода оказывается недостаточно для предотвращения образования всех видов кокса, что приводит к снижению конверсии толуола с течением времени.

В присутствии катализаторов с увеличенным содержанием палладия (ZMgOPd3, ZMgOPd5, ZMgOPd7) на протяжении всего времени каталитических испытаний не наблюдается значительного изменения ни конверсии толуола, ни состава продуктов (рис. 4, г–е). Сохранение состава продуктов и конверсии толуола позволяет сделать вывод, что коксование данных катализаторов протекает медленно. Это может быть вызвано высоким содержанием водорода в продуктах реакции и процессами гидрирования алкенов и кокса, активно протекающими в присутствии палладия.

Выводы

Иммобилизация MgO на цеолите ZSM-5 позволяет получить катализаторы алкилирования толуола диметилкарбонатом, в присутствии которых наблюдается увеличение селективности образования *n*-ксилола с 21 до 69% по сравнению с немодифицированным цеолитом. Установлено, что наибольшая селективность образования *n*-ксилола наблюдается в присутствии катализатора с 10% MgO и 1% Pd и составляет 86%. Установлено, что с повышением содержания палладия в катализаторе селективность образования *n*-ксилола снижается, что может быть вызвано наличием фаз палладия в материале. Установленные закономерности могут лечь в основу дальнейших исследований по разработке катализаторов алкилирования толуола диметилкарбонатом.

Благодарности

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором журнала «Журнал прикладной химии», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Д. Крючков — синтез катализаторов, проведение каталитических экспериментов, обработка данных каталитических экспериментов; В. А. Куликов и С. В. Кардашев провели исследование строения и структуры катализаторов и их интерпретацию; А. Л. Максимов и Э. А. Караханов — формулирование целей и задач исследования по постановке синтеза катализаторов и подбору условий каталитических экспериментов.

Информация об авторах

Крючков Михаил Дмитриевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9931-2867>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

Максимов Антон Львович, чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] Shi Q., Gonçalves J. C., Ferreira A. F. P., Rodrigues A. E. A review of advances in production and separation of xylene isomers // Chem. Eng. Proc. 2021. V. 169. ID 108603. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108603>
- [2] Liu S., Yang S., He J., Mao D., Yin C. Efficient synthesis of chain-like ZSM-5 zeolite for the *m*-xylene isomerization reaction // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 128. ID 108564. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108564>
- [3] Демикова Н. Р., Рубцова М. И., Винокуров В. А., Глотов А. П. Изомеризация ксилолов (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 737–759. <https://doi.org/10.31857/S0028242121060010> [Demikhova N. R., Rubtsova M. I., Vinokurov V. A., Glotov A. P. Isomerization of xylenes (a review) // Pet. Chem. 2021. V. 61. N 11. P. 1158–1177. <https://doi.org/10.1134/S096554412111013X>]
- [4] Albahar M., Li C., Zholobenko V. L., Garforth A. A. The effect of ZSM-5 zeolite crystal size on *p*-xylene selectivity in toluene disproportionation // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 302. ID 110221. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110221>
- [5] Wang Y., Xu S., He X., Yang F., Zhu X. Regulating the acid sites and framework aluminum siting in MCM-22 zeolite to enhance its performance in alkylation of benzene with methanol // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. V. 332. ID 111677. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111677>
- [6] Ahn J. H., Kolvenbach R., Gutiérrez O. Y., Al-Khattaf S. S., Jentys A., Lercher J. A. Tailoring *p*-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites // Micropor. Mesopor. Mater. 2015. V. 210. P. 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.018>
- [7] Huang X., Wang R., Pan X., Wang C., Fan M., Zhu Y., Wang Y., Peng J. Catalyst design strategies towards highly shape-selective HZSM-5 for *para*-xylene through toluene alkylation // Green Energy Environ. 2020. V. 5. N 4. P. 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.12.001>
- [8] Zhou J., Liu Z., Wang Y., Kong D., Xie Z. Shape selective catalysis in methylation of toluene: Development, challenges and perspectives // Front Chem. Sci. Eng. 2018. V. 12. N 1. P. 103–112. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1671-x>
- [9] Kumar L., Asthana S., Laxman Newalkar B., Kishore Pant K. Selective toluene methylation to *p*-xylene: Current status & future perspective // Catal. Rev. Sci. Eng. 2024. V. 66. N 3. P. 820–862. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2097641>
- [10] Jing H.-J., Yang F.-K., Xia Y.-M., Feng J.-Q., Liu J.-L., Zong Q.-Y. A study on the selectivity of methanol aromatization // Pet. Sci. Technol. 2012. V. 30. N 16. P. 1737–1746. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.509077>
- [11] Zhao Y., Wu H., Tan W., Zhang M., Liu M., Song C., Wang X., Guo X. Effect of metal modification of HZSM-5 on catalyst stability in the shape-selective methylation of toluene // Catal. Today. 2010. V. 156. N 1–2. P. 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.12.012>
- [12] Yan B., Wu J., Li X., Liu N., Ma Q., Xue B. Selective Synthesis of *para*-xylene in the alkylation of toluene via regulation of MgO location in Co-modification over HZSM-5 // Catal. Lett. 2024. V. 154. N 6. P. 2752–2760. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04536-3>
- [13] Zhao Y., Ma X., Ren D., Xia Y. A strategy to improve the *para*-selectivity in toluene methylation on P₂O₅-ZSM-5 modified by the *para*-xylene placeholder method // React. Kinet. Mech. Cat. 2021. V. 132. N 2. P. 967–981. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01929-6>
- [14] Martinez-Espin J. S., De Wispelaere K., Westgård Erichsen M., Svelle S., Janssens T. V. W., Van Speybroeck V., Beato P., Olsbye U. Benzene co-reaction with methanol and dimethyl ether over zeolite and zeotype catalysts: Evidence of parallel reaction paths to toluene and diphenylmethane // J. Catal. 2017. V. 349. P. 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.03.007>
- [15] Zhang M., Xu Y., Williams B. L., Xiao M., Wang S., Han D., Sun L., Meng Y. Catalytic materials for direct

- synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂ // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 279. ID 123344.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123344>
- [16] *Ling-Ling L., J. Michael J., Xiao-Wa N., Chun-Shan S., Xin-Wen G.* Reaction mechanism of toluene methylation with dimethyl carbonate or methanol catalyzed by H-ZSM-5 // *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2013. V. 29. N 07. P. 1467–1478.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201304262>
- [17] *Fu Y., Zhu H., Shen J.* Thermal decomposition of dimethoxymethane and dimethyl carbonate catalyzed by solid acids and bases // *Thermochim. Acta*. 2005. V. 434. N 1–2. P. 88–92.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.021>
- [18] *Kurzina I. A., Reshetnikov S. I., Karakchieva N. I., Kurina L. N.* Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 329. P. 135–141.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.132>
- [19] *Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresypkina E. G.* Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. N 4. P. 245–269.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114040057>
- [20] *Hill I., Malek A., Bhan A.* Kinetics and mechanism of benzene, toluene, and xylene methylation over H-MFI // *ACS Catal.* 2013. V. 3. N 9. P. 1992–2001.
<https://doi.org/10.1021/cs400377b>
- [21] *Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-Kalhor D., Yaghobi N.* Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 438–446.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.018>
- [22] *Waziri S. M., Aitani A. M., Al-Khattaf S.* Transformation of toluene and 1,2,4-trimethylbenzene over ZSM-5 and mordenite catalysts: A comprehensive kinetic model with reversibility // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 14. P. 6376–6387.
<https://doi.org/10.1021/ie100527x>
- [23] *Lacroix J. F., Soldera A., Lavoie J. M.* A thermodynamic resolution of dimethyl carbonate decarboxylation and the first example of its reversibility: Dimethyl ether carboxylation // *J. CO₂ Utilization*. 2014. V. 7. P. 46–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.04.001>
- [24] *Wang C., Xu J., Qi G., Gong Y., Wang W., Gao P., Wang Q., Feng N., Liu X., Deng F.* Methylbenzene hydrocarbon pool in methanol-to-olefins conversion over zeolite H-ZSM-5 // *J. Catal.* 2015. V. 332. P. 127–137.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.001>
- [25] *Zeng S., Zhang W., Li J., Lin S., Xu S., Wei Y., Liu Z.* Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-to-hydrocarbons reaction // *J. Catal.* 2022. V. 413. P. 517–526.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.002>
- [26] *Liao H.* Mechanism of methanol-to-olefin (MTO) reaction // *App. Comp. Eng.* 2024. V. 85. N 1. P. 159–164.
<https://doi.org/10.54254/2755-2721/85/20240688>
- [27] *Волнина Э. А., Кипнис М. А., Хаджиев С. Н.* Каталитическая химия диметилового эфира (обзор) // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 3. С. 343–262. <https://doi.org/10.7868/S0028242117030133> [Volnina E. A., Kipnis M. A., Khadzhiev S. N. Catalytic chemistry of dimethyl ether (review) // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. N 5. P. 353–373.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117050139>
- [28] *Ortega C., Hessel V., Kolb G.* Dimethyl ether to hydrocarbons over ZSM-5: Kinetic study in an external recycle reactor // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 354. P. 21–34.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.178>
- [29] *Aboul-Gheit A. K., Hanafy S. A., Aboul-Enein A. A., Ghoneim S. A.* Para-xylene maximization // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. N 5. P. 860–867.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.03.004>
- [30] *Gao Y., Chen S.-L., Wei Y., Wang Y., Sun W., Cao Y., Zeng P.* Kinetics of coke formation in the dimethyl ether-to-olefins process over SAPO-34 catalyst // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 326. P. 528–539.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.158>