

УДК 661.183.6.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЕНТАСИЛОВ НА
ИХ КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В
ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ****Т.О.ГАХРАМАНОВ, С.Э.МАМЕДОВ, Э.И.АХМЕДОВ, Н.И.МАХМУДОВА**
Бакинский Государственный Университет
taleh_bdu@mail.ru

Изучено влияние термической обработки пентасилов на их кислотные и каталитические свойства в процессе алкилирования толуола метанолом. Установлено, что в результате термической обработки пентасилов происходит существенное увеличение соотношения L/V кислотных центров и адсорбционной емкости цеолитов, что и обуславливает повышение селективности катализатора по n-ксилолу.

Ключевые слова: цеолиты, алкилирования, ИК-спектроскопии

Высококремнеземные цеолиты типа пентасила проявляют высокую активность во многих превращениях углеводородов [1-4], однако из-за интенсивного коксообразования быстро дезактивируются. Введение модифицирующих компонентов или проведение предварительной обработки [5, 6] цеолита способствует уменьшению эффективности коксообразования. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать влияние термопаровой обработки на кислотные и каталитические свойства цеолитов типа пентасила в реакции алкилирования толуола метанолом.

Для исследования был взят ВК-цеолит типа пентасила с мольным отношением 61, соответственно. H-формы цеолитов получали методом ионного обмена по методике описанной в [3]. Перед опытом цеолиты активировали в токе воздуха при 400⁰С в течение 1 ч. В качестве сырья использовали толуол и метанол марки «ХЧ».

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см³ в реакторе идеального вытеснения в токе водорода при атмосферном давлении в интервале температур 300-400⁰ С при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отношении C₇H₈ : CH₃OH : H₂, равном 2:1:2.

Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом [3].

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены результаты определения кислотных характеристик образцов катализаторов подвергнутых дегидроксилированию

при высоких температурах. Видно, что в пентасилах имеются преимущественно два типа кислотных центров: слабокислотные (термодесорбция аммиака в области 436-470 К) и сильнокислотные (термодесорбция аммиака в области 583-728 К). На исходном образце Н-пентасил прокаленным при 823 К наблюдается два пика десорбции аммиака: низкотемпературный с температурой максимума $T_{\text{макс}}$ пика 470 К и высокотемпературный с $T_{\text{макс}}$ при 728 К.

Повышение температуры обработки приводит к сдвигу температур максимумов пиков обеих форм десорбции аммиака в низкотемпературную область.

Прокаливание Н-форм пентасилов до 1073 К заметно уменьшает сильнокислотные центры. При температуре прокалывания 1173 К практически исчезают сильнокислотные центры.

На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что в Н-пентасиле имеются В-центры, расположенные как на внутренней, так и на внешней поверхности каналов, причём В-центры внешней поверхности обладают меньшей термической стабильностью и начинают разрушаться при прокаливании цеолита с образованием L-центров. Как видно из рис. 1 в процессе термовакуумирования до 973 К у Н-пентасила заметно уменьшается интенсивность полосы 1550 см^{-1} и увеличивается интенсивность полосы 1449 см^{-1} . В результате высокотемпературной обработки цеолитов при 1073 К интенсивность полосы 1550 см^{-1} самая низкая, что указывает на значительное уменьшение брэнстедовских кислотных центров. Термообработка цеолита при 1173 К приводит к полному исчезновению полосы 1550 см^{-1} . Таким образом, под действием высокотемпературной обработки пентасилов с 823 до 1173 К происходит разрушение В-центров внешней поверхности с образованием L-центров, что приводит к перераспределению кислотных центров в цеолите.

Таблица 1

Кислотные свойства пентасилов, подвергнутых высокотемпературной обработке при различной температуре ($\tau_{\text{прокалки}} = 3 \text{ ч.}$)

№ образца	Цеолит	Температура прокалки, К	$T_{\text{макс}}$ десорбции, К		Концентрация кислотных центров, ммоль/г	
			Форма I	Форма II	Форма I	Форма II
1.	Н-пентасил	823	470	728	0,1722	0,1195
2.	Н-пентасил	973	465	650	0,1313	0,0512
3.	Н-пентасил	1073	454	583	0,1186	0,0093
4.	Н-пентасил	1173	436	568	0,092	0,0032

Известно, что при проведении высокотемпературной обработки происходит дегидроксилирование цеолита и удаление алюминия из цеолитного каркаса, что приводит к изменению кислотных и молекулярно-ситовых свойств цеолита [1,5,6].

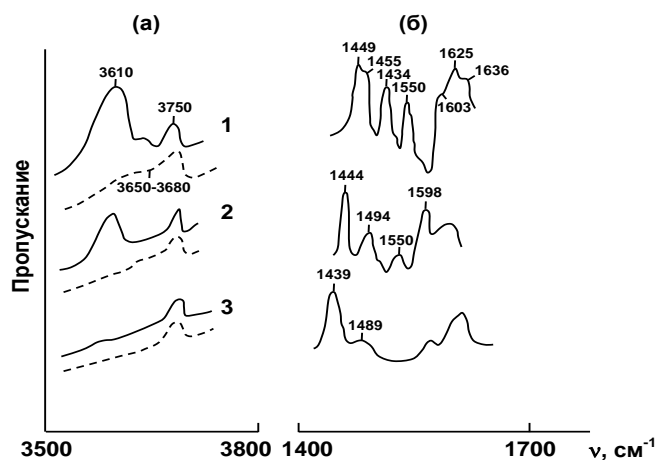


Рис. 1. ИК-спектры гидроксильных групп (а) и адсорбированного пиридина (б) на Н-пентасилах дегидратированных в вакууме при температуре: 1 -823 К; 2 -1073 К; 3 - 1173 К; пунктир (а) – после адсорбции пиридина.

На рис.2 показано изменение каталитической активности и селективности в процессе термических обработок Н-пентасилов. Видно, что во всех случаях термические обработки снижают глубину превращения толуола, уменьшают селективность по о-изомеру (с 38,5 до 9,4 %), уменьшают количество C_9 (с 4,1 % до полного отсутствия). С другой стороны термические обработки способствуют повышению селективности по п-ксилолу с 24% до 64%.

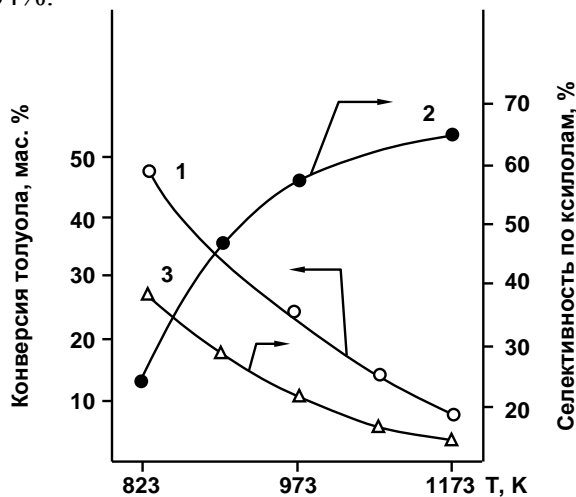


Рис. 2. Зависимость конверсии толуола и селективности по п-ксилолу от температуры предварительной термообработки Н-пентасила: 1-конверсия толуола; 2- селективность по п-ксилолу; 3- селективность по о-ксилолу.

Полученные данные позволяют утверждать, что при термических обработках за счёт разрушения менее термостабильных кислотных центров внешней поверхности и изменения молекулярно-ситовых свойств цеолита образование крупных молекул C_9 и о-ксилола в каналах цеолита

затруднено. Поэтому эти углеводороды образуются в незначительном количестве. Таким образом, для увеличения селективности процесса получения п-ксилола следует дезактивировать внешние активные центры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чукин Г.Д., Хусид Б.Л., Лупина М.И. и др. Кислотные центры и каталитическая активность высококремнеземных цеолитов // Кинетика и катализ, 1987, т.28, №5, с.1211-1214.
2. Синецкая О.А. Корреляция кислотных и каталитических свойств пентасилов // Кинетика и катализ, 1992, т.33, в.1, с.176–178.
3. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли Ф.Ш., Махмудова Н.И. Влияние содержания фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола и метилирования толуола // Журнал Прикладной химии, 2006, т.79, № 10, с.1741-1743.
4. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А. Конверсия диметилового эфира в олефины C₂-C₄ на цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 2009, т.79, № 1, с.45–49.
5. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Кухаренко О.А. Влияние высокотемпературной обработки пентасилов на их кислотные и каталитические свойства в процессе превращения прямогонных бензинов // Журн. прикл. хим., 2001, т.74, №11, с.1791–1794.
6. Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н. Селективное алкилирование метил замещенных ароматических углеводородов на цеолитах кислотной и основной природы // Нефтехимия, 1991, т.21, №1, с.54-59.

TOLUOLUN METANOLLA ALKILLƏŞMƏSİ PROSESİNDƏ TERMİKİ EMALIN PENTASILİN TURŞU VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

T.O.QƏHRƏMANOV, S.E.MƏMMƏDOV, E.İ.ƏHMƏDOV, N.İ.MAHMUDOVA

XÜLASƏ

Toluolun metanolla alkillaşməsi prosesində termiki emalın pentasilin turşu və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, pentasillərin termiki emalı nəticəsində seolitlərdə turşu mərkəzinin L/B nisbəti və adsorbsiya tutumunun əhəmiyyətli artması baş verir ki, bu da katalizatorun p-ksilola görə selektivliyinin artmasına səbəb olur.

Açar sözlər: seolit, alkillaşdırma, İQ-spektroskopiya

EFFECT OF HEAT TREATMENT OF PENTASYLES ON THEIR ACIDIC AND CATALYTIC PROPERTIES IN TOLUENE ALKYLATION BY METHANOL

T.O.GAHRAMANOV, S.E.MAMMADOV, E.I.AHMADOV, N.I.MAHMUDOVA

SUMMARY

The effect of heat treatment of pentasyles on their acidic and catalytic properties in toluene alkylation by methanol has been investigated. It has been determined that, as a result of heat treatment of pentasyles, L/B ratio of the acidic centers and zeolite adsorption capacity were essentially increased and caused by the increase in the selectivity of catalysts on p-xylene.

Key words: seolity, alkylation, İR-spectroscopy

Поступило в редакцию: 10.09.2013 г.