

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ  
ПЕНТАСИЛОВ НА ИХ КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ  
ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ.**

**С.Э.МАМЕДОВ, Э.И.АХМЕДОВ, Н.И.МАХМУДОВА**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*eldar\_ahmadov@rambler.ru*

*Изучено влияние высокотемпературной обработки ВК-цеолитов типа пентасила на их кислотные и каталитические свойства в процессе алкилирования толуола метанолом. Установлено, что под действием высокотемпературной обработки пентасилов происходит разрушение В-центров внешней поверхности с образованием L-центров, что приводит к перераспределению кислотных центров в цеолите и увеличению параселективности пентасила.*

В последние годы проявляется значительный интерес к реакциям превращения ароматических углеводородов на высококремнеземных (ВК) цеолитах типа пентасила вследствие их высокой каталитической стабильности и повышенной селективности в образовании ценных параизомеров ароматических углеводородов [1,2]. При разработке эффективного катализатора для каждого каталитического процесса превращения ароматических углеводородов существует свое оптимальное соотношение между концентрациями брентедовских и люсовских кислотных центров цеолитсодержащих катализаторов. Одним из возможных способов регулирования кислотных и молекулярно-ситовых свойств является предварительная термообработка цеолитсодержащих катализаторов.

В настоящей работе исследовано влияние высокотемпературной обработки на кислотные свойства и параселективность пентасилов в реакции алкилирования толуола метанолом.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Катализаторы готовили из пентасила с мольным отношением  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  равным 48,4. Н-форму пентасила получали декатионированием исходного пентасила ионным обменом с 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с последующей отмывкой и прокаливанием при 823 К в течение 3 ч. Степень обмена составляла 95 %. Введение катионов лантана осуществляли методом ионного обмена [3]. Степень ионного обмена составляла 80%.

Кислотные свойства пентасилов изучали методами термодесорбции

аммиака [4] и по ИК-спектрам адсорбированного пиридина [5]. Влияние высокотемпературной обработки на степень кристалличности цеолитов изучали с помощью рентгенофазового анализа. Каталитическую реакцию изучали в проточной системе с неподвижным слоем катализатора. Опыты проводили при температуре 573 К, объёмной скорости подачи сырья  $1\text{ч}^{-1}$  и мольном соотношении толуол : метанол : водород = 2:1:2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 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) с энергией активации десорбции аммиака 25-40 кДж/моль) и сильнокислотные (термодесорбция аммиака в области 583-728 К) с  $E_{\text{акв}}$  десорбции аммиака 70-80 кДж/моль). На исходном образце Н-пентасил, прокаленном 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.

Таблица

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

№ образца	Образцы катализатора	Температура прокалики, 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

Повышение температуры обработки (обр. 2, 3) 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 прокаливании при 973 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  $1550\text{ см}^{-1}$  и увеличивается интенсивность полосы  $1449\text{ см}^{-1}$ . В результате высокотемпературной обработки цеолитов 1073 К интенсивность полосы  $1550\text{ см}^{-1}$  самая низкая, что указывает на значительное уменьшение

бренstedовских кислотных центров. Термообработка цеолита при 1073 К приводит к полному исчезновению полосы  $1550\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, под действием высокотемпературной обработки пентасилов с 823 до 1073 К происходит разрушение В-центров внешней поверхности с образованием L-центров, что приводит к перераспределению кислотных центров в цеолите.

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.

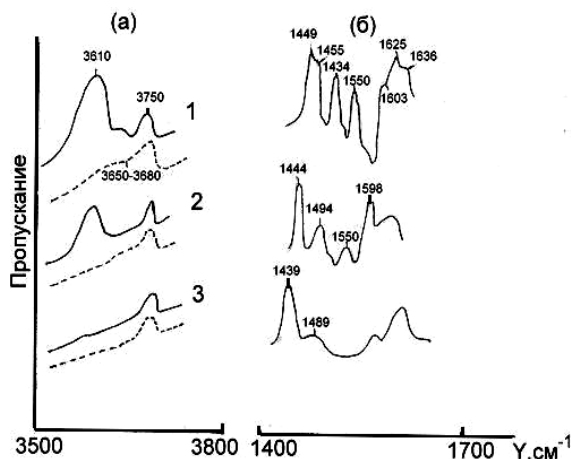


Рис. 1. ИК-спектры гидроксильных групп (а) и адсорбированного пиридина (б) на Н-пентасилах дегидратированных в вакууме при температуре: 1 -823 К; 2 -1073 К; 3 -1173 К. Пунктир (а) – после адсорбции пиридина.

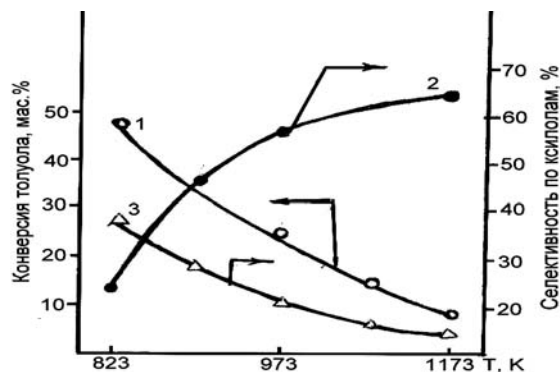


Рис.2 Зависимость конверсии толуола и селективности по п-ксилолу от температуры предварительной термообработки Н-пентасила: 1-конверсия толуола; 2-селективность по п-ксилолу; 3-селективность по о-ксилолу.

Рассмотрим изменение каталитической активности и селективности в процессе термических обработок Н-пентасилов. Из рис. 2 следует, 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 %.

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-силола следует дезактивировать внешние активные центры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исаков Я.И., Миначев Х.М. // Нефтехимия. 1990, т. 30, № 3, С. 312-314.
2. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Махмудова Н.И., Л.М. Микаилова // Проблемы химии, 2005, № 2. С. 16-18
3. Мамедов С.Э., Байрамов М.Р., Аминбеков А.Ф., Ахмедов Э.И. // Нефтехимия, 2004, т. 44, № 5, С. 373-376.
4. Восьмериков А.В., Ерофеев В.И. // Журнал Прикладной химии, 1994, т. 67, № 7, С. 1152-1156.

#### **TOLUOLUN METANOL İLƏ ALKİLLƏŞMƏ PROSESİNDƏ PENTASİLLƏRİN YÜKSƏK TEMPERATURLU EMALININ ONLARIN TURŞU VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ**

**S.E.MƏMMƏDOV, E.İ.ƏHMƏDOV, N.İ.MAHMUDOVA**

#### **XÜLASƏ**

Toluolun metanol ilə alkilləşmə prosesində yüksək temperaturlu emalının onların turşu və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, pentasillərin yüksək temperaturlu emalı təsirindən seolitin xarici səthindəki B-mərkəzləri dağılaraq L-mərkəzlərə çevrilir, bu isə seolitdə turş mərkəzlərin paylanması və pentasilin para-selektivliyinin artmasına səbəb olur.

#### **THE INFLUENCE OF HIGHTEMPERATURE TREATMENT OF PENTASILES ON THEIR ACIDIC AND CATALYTIC PROPERTIES AT THE PROCESS OF ALKYLATION OF TOLYENE BY METHANOL**

**S.E. MAMEDOV, E.I.AKHMEDOV, N.I.MAKHMUDOVA**

#### **SUMMARY**

It has been leared of VC-zeolites of pentasile-type on their acidic and catalytic properties during the process of alkylation of tolyene by methanol. It has been, established, that during the hightemperature treatment of pentasiles the destruction of V-centres of external surface with the obtaining of L-centres took place, that result in transdistribution of acidic centres in zeolite and para-selectivity of pentasile was increased.