

ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ВК-ЦЕОЛИТА ТИПА ПЕНТАСИЛА В ПРЕВРАЩЕНИИ М-КСИЛОЛА**Ф.Ш.КЕРИМЛИ, Э.И.АХМЕДОВ, С.Э.МАМЕДОВ*****Бакинский Государственный Университет******fuad_kerimli@mail.ru***

Модифицирование H-пентасила лантаном повышает селективность в отношении образования n-ксилола и заметно влияет на температурный интервал формирования и разрушения активных центров. Гидроксильный покров La-пентасила более устойчив, чем H-пентасила, вследствие чего он сохраняет высокую каталитическую активность даже после термообработки при 700⁰С.

Перспективным направлением исследований в области катализа на ВК-цеолитах является изучение связи между распределением кислотных центров и каталитической активностью этих систем.

Ранее, на примере превращений ксилолов были выявлены различия в каталитической и селективности действия ВК-цеолитов с близким составом, но с разной структурой [1,2].

Варьирование условий предварительной активации может вызвать изменение в распределении кислотных центров по силе и направлению реакции на цеолитах [3,4]. Цель данной работы-исследование влияния лантана и предварительной термической высокотемпературной обработки на кислотные и каталитические свойства пентасила в превращении м-ксилола.

Для исследования был взят цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_4:\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$, который путем ионного обмена с 1н. раствором NH_4Cl переводили в NH_4 -форму. Катализатор, модифицированный 2,5 мас% лантаном, получали пропиткой NH_4 -формы цеолита раствором нитрата лантана. Образцы, полученные путем ионного обмена и пропитки, высушивали на воздухе, затем в сушильном шкафу при 110⁰С и прокаливали в интервале температур 250-1000⁰С.

Катализаторы испытывали в превращении м-ксилола при 300-500⁰С, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали хроматографическим методом [5].

Из данных рис.1 видно, что для ЦВМ характерно образование активных центров после нагревания даже при сравнительно низкой температуре. Обработка пентасила при 250⁰С привела к появлению заметной активности – конверсия м-ксилола составила ~12% при 250⁰С. С ростом $t_{\text{акт}}$ от 250 до 500⁰С конверсия м-ксилола (МК) увеличилась более чем в 3 раза и оставалась практически неизменной до 600⁰С.

Существенное снижение конверсии м-ксилола (с 39 мас% до 23 мас%)

наблюдалось для образца прогретого при 700⁰С. Еще более жесткая термообработка (900⁰С) привела к почти полной дезактивации – конверсия м-ксилола снизилась до 1,5 мас%.

Модифицирование Н-пентасила лантаном заметно влияет на температурный интервал формирования и разрушения активных центров.

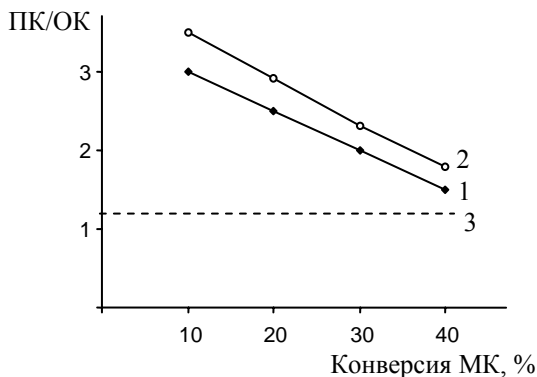
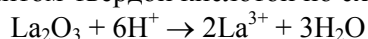


Рис.1. Изменение соотношения продуктов изомеризации м-ксилола (ПК/ОК) в зависимости от конверсии.
1-Н-пентасил, 2-LaH-пентасил.

В отличие от Н-пентасила рост каталитической активности LaH-пентасила в результате прокаливании при 300-500⁰С связан не только разложением NH₄⁺, но и разложением нитрата лантана с образованием оксида лантана, который может взаимодействовать с цеолитом-твердой кислотой по схеме:



часть лантана остается в каналах и на внешней поверхности кристаллов цеолита, что приводит к сужению каналов и уменьшению протонной кислотности. Термообработка при 500-700⁰С не изменяет активности и лишь после повышения t_{акт} до 800⁰С происходит заметное снижение конверсии м-ксилола. В отличие от Н-пентасила дезактивация LaH-пентасила происходит при t_{акт} выше 900⁰С (рис.2).

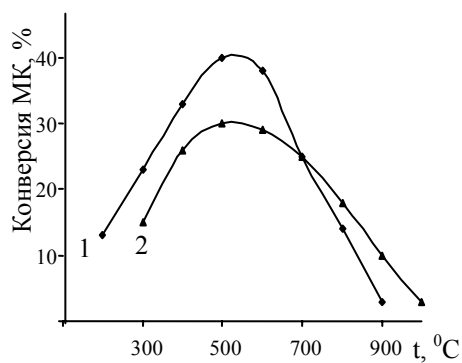


Рис.2. Зависимость общей конверсии м-ксилола при 300⁰С от температуры предварительной обработки катализаторов.
1-Н-пентасил, 2-LaH-пентасил

Изменение активности пентасилов по мере увеличения $t_{\text{акт}}$ хорошо коррелирует с результатами измерения кислотности. Из спектров кислотности катализаторов (рис.3), прокаленных при 500°C , 700°C , 900°C , следует, что в ходе термообработки уменьшается содержание сильных кислотных центров. Для Н-пентасила в интервале $400\text{-}600^{\circ}\text{C}$ этого изменения мало, а увеличение $t_{\text{акт}}$ до 900°C приводит почти к полному исчезновению бренстедовских кислотных центров. В отличие от Н-пентасила на LaН-пентасиле исчезновение бренстедовских кислотных центров происходит при $t_{\text{акт}}$ равном 1000°C . Кроме того, в интервале температур активации $400\text{-}700^{\circ}\text{C}$ гидроксильный покров LaН-пентасила более устойчив. Разрушение гидроксильного покрова происходит при температурах выше 700°C .

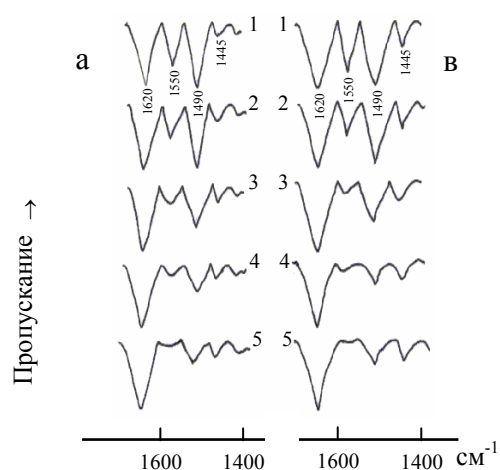


Рис.3. ИК-спектры пиридина, адсорбированного на LaH(a) и H(в)-пентасилах после термовакумирования при $t,^{\circ}\text{C}$:
а) 1-400; 2-500; 3-700; 4-900; 5-1000
в) 1-500; 2-600; 3-700; 4-800; 5-900

Таким образом, модифицирование Н-пентасила лантаном расширяет температурный интервал формирования и разрушения активных центров. Модифицирование Н-пентасила лантаном формирует весьма устойчивые к термообработке активные центры.

При прокаливании цеолитов выше 700°C снижается не только концентрация бренстедовских кислотных центров различной силы за счет дегидроксилирования, но и число люсовских кислотных центров. Снижение количества апротонных центров связано, по-видимому, с выходом Al из решетки при высоких $t_{\text{акт}}$. Вывод о частичном деалюминировании пентасилов при высокотемпературной обработке был также сделан в результате исследования цеолитов этого типа методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния [2].

Таким образом, можно выделить два основных фактора, которые определяют характер зависимости каталитической активности пентасилов от $t_{\text{акт}}$ и модифицирования лантаном. Это формирование активных центров при дегид-

роксилировании поверхности цеолитов и частичные dealюминирования после прогрева при высоких температурах. Рассмотрим, как влияют эти процессы на селективность превращения м-ксилола на продукты изомеризации (И) и диспропорционирования (Д).

Изменение $t_{\text{акт}}$ H- и LaH-пентасилов, а также модифицирование H-пентасила лантаном влияет на величину Д/И, причем с увеличением температуры и, соответственно, степени превращения м-ксилола селективность в отношении изомеризации снижается. Так, при 300⁰С суммарная концентрация п-ксилола (ПК) и о-ксилола (ОК) в ~100 раз превышает содержание толуола и триметилбензолов (ТМБ). В интервале температур 400-450⁰С вклад реакции диспропорционирования в общее превращение м-ксилола на H-пентасиле увеличивается. На долю толуола и ТМБ приходится 4-6% от общего выхода продуктов реакции. Модифицирование H-пентасила лантаном заметно снижает скорость диспропорционирования. Суммарный выход толуола и ТМБ не превышает 2,3 мас%. По мере роста $t_{\text{акт}}$ от 500⁰С до 700⁰С величина Д/И линейно уменьшается. В отличие от H-пентасила термообработка LaH-пентасила при 600⁰С полностью подавляет протекание реакции диспропорционирования. По-видимому, при модифицировании и высокотемпературной обработке пентасила в первую очередь разрушаются более сильные кислотные, ответственные за протекание реакции диспропорционирования, а центры на которых м-ксилола превращается в изомеры, не затрагиваются. Разрушения активных центров изомеризации начинаются только после $t_{\text{акт}} > 600^{\circ}\text{C}$.

Другая причина снижения выхода продуктов диспропорционирования по мере роста $t_{\text{акт}}$ заключается в сужении каналов пентасила под действием модифицирования и высоких температур. Известно, что [1,2] превращения алкилбензолов на пентасилах протекают в режиме конфигурационной диффузии. Поэтому даже небольшое уменьшение диаметра пор пентасила может привести либо к значительному снижению скорости десорбции крупных молекул ТМБ, либо вообще блокированию каналов цеолита, прекращению диффузии этих веществ в газовую фазу.

Молекулярно-ситовые свойства пентасилов еще ярче проявляются в повышении селективности образования п-ксилола.

Модифицирование и термообработка H-пентасила при $t_{\text{акт}} > 700^{\circ}\text{C}$ вызывает существенное повышение пара-селективности. Отношение ПК/ОК увеличивается от 1,17 (что примерно соответствует равновесному значению) для цеолита, активированного при 500⁰С, до 3,0-3,5.

Катализатор LaH-пентасил, прокаленный при 900⁰С в течение 4ч, проявил заметную активность при повышении температуры от 300⁰С до 500⁰С. Отношение ПК/ОК во всем изученном интервале температур (300-500⁰С) в 1,5-2,5 раза превышает равновесную величину и незначительно снижается с увеличением температуры реакции. Очевидно, что повышение пара-селективности обусловлено усилением диффузионных затруднений за счет частичного выхода Al из решетки, отложением в порах частиц Al₂O₃ и La₂O₃ и увеличением разницы в скоростях диффузии изомерных ксилолов из каналов цеолита в газовую фазу [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А., Клячко А.Л. и др.//Изв. АН СССР. Сер.хим, 1984. №2.с.266
2. Чукин Г.Д., Хусид Б.Л.,Лупина М.И.,Ждан Л.А., Нефедов Б.К.//Кинетика и катализ. 1987 т.28. №5. с.1211
3. Миначев Х.М., Исаков Я.И., Шпиро Е.С., Исакова Т.А.//Кинетика и катализ. 1988. т.29. №6. с.1413
4. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Кухаренко О.А.//Жур.прикладной химии 2001. т.74. вып 11 с.1791
5. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Керимли Ф.Ш., Юсифов Э.Э.//Жур. хим. проблем 2005. №1. с.133

PENTASIL TIPLI YÜKSƏKSİLİSIUMLU SEOLİTİN M-KSİLÖLÜN ÇEVRİLMƏSİNDƏ KATALİTİK AKTİVLİYİNƏ VƏ SEÇİCİLİYİNƏ LANTANIN VƏ TERMİKİ EMALIN TƏSİRİ

F.Ş.KƏRİMLİ, E.İ.ƏHMƏDOV, S.E.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

H-pentasilin lantanla modifikasiya olunması p-ksilola görə seçiciliyi artırır və aktiv mərkəzlərin dağılması və formalaşması temperaturuna nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir edir. LaH-pentasilin hidrokstil örtüyü H-pentasilə nisbətən daha davamlıdır. Buna görə də 700⁰C-də termiki emaldan sonra yüksək katalitik aktivliyini saxlayır.

THE INFULENCE OF LANTHANUM AND THERMAL TREATMENT AT CATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY ACTION OF VC-ZEOLITE OF PENTACILE TYPE IN M-XYLENE CONVERSION

F.Sh.KERIMLI, E.I.AKHMEDOV, S.E.MAMEDOV

SUMMARY

Modifying of H-form pentasile by lanthanum raises a selectivity in formations m-xylene and appreciably influences to temperature interval of formation and destruction of the active centers. Hydroxyl cover LaH-pentasil is more steadier, than H-pentasil, and that it keeps high catalytic activity even after heat treatment at 700⁰C.