

**ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ**

С.Б. ИСМАЙЛОВА, С.Э. МАМЕДОВ, Н.Т. ШАМИЛОВ
Бакинский Государственный Университет
shamilov@bakinter.net

Изучены кислотные и каталитические свойства P- и Ga-содержащих ультрасиллов в процессе диспропорционирования толуола. Показано, что последовательное введение фосфора и галлия в количестве 5,0 мас.% в состав H-ультрасила приводит к установлению более оптимального соотношения разных типов кислотных центров, что способствует подавлению побочных реакций и повышению пара-селективности катализатора.

Основным источником бензола и ксилолов является каталитический риформинг бензиновых фракций. Повышенный спрос на бензол и ксилолы, особенно на п-ксилол, стимулирует разработку процесса диспропорционирования толуола. В этой реакции хорошей эффективностью обладают цеолитные катализаторы [1]. В последние годы для диспропорционирования толуола стали использовать высококремнезёмные цеолиты типа пентасила. Активность и селективность пентасилов определяется в основном природой и концентрацией модификатора, а также изменением кислотных свойств цеолита после их модифицирования [2,3].

Целью данной работы явилось исследование влияния модифицирования пентасила фосфором и галлием на его кислотные и каталитические свойства в процессе диспропорционирования толуола.

Экспериментальная часть

Для исследования был взят цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 58, который путем ионного обмена с 1н. раствором NH_4Cl переводили в NH_4 -форму.

Модифицирование фосфором проводили методом пропитки катализатора раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Содержание оксида фосфора (V) в цеолите варьировали от 1,0 до 10,0 мас.%. Галлий (III) вводили как в исходный цеолит, так и в фосфорсодержащий цеолит. Содержание оксида галлия (III) в катализаторе составляло 5,0 мас.%. Все полученные образцы сушили и прокачивали в токе воздуха при 550 °С в течение 4 ч. Перед проведением реакции катализаторы восстанавливали в токе водорода при 500 °С в течение 2 ч. Катализаторы испытывали в реакции диспропорционирования толуола при 450-525 °С, объёмной скорости подачи толуола 1ч^{-1} . Продукты реакции анализировали хроматографическим методом [4]. Кислотные свойства катализаторов изучали методом термопро-

граммированной десорбции аммиака [5].

Результаты и их обсуждение

Из результатов, представленных в табл.1, видно, что Н-пентасил имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика (T_{\max}) 205 (I), сильнокислотные центры с T_{\max} пика 415 (II).

Таблица 1

Кислотные свойства катализаторов (по термодесорбции аммиака)

Образец	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)		Концентрация кислотных центров мкмоль. г^{-1}	
	II	I	II	I
Н-пентасил	205	415	620	532
1% P-Н-пентасил	198	345	304	181
3% P-Н-пентасил	186	290	122	62
5 % P-Н-пентасил	178	271	63	21
10 % P-Н-пентасил	172	-	49	-
5 % Ga-Н-пентасил	237	465	613	519
5 % Ga-1% P-Н-пентасил	204	368	312	192
5 % Ga -3% P-Н-пентасил	190	303	148	71
5 %Ga - 10% P-Н-пентасил	181	-	75	-

Модифицирование Н-пентасила фосфором приводит к смещению высокотемпературного пика в область более низких температур и снижению концентрации кислотных центров обеих форм десорбции аммиака. При повышении содержания фосфора в цеолите до 5,0 мас.%. происходит резкое снижение кислотности катализатора: уменьшение концентрации сильных кислотных центров более чем в 20 раз и размывание высокотемпературного пика.

Увеличение содержание фосфора в цеолите до 10,0 мас.%. сопровождается дальнейшим уменьшением силы и исчезновением сильнокислотных центров.

Таким образом, исследование кислотных свойств пентасилов показало, что увеличение содержания фосфора в катализаторе приводит к постепенному ослаблению его кислотных свойств. При введение галлия (III) в цеолит, содержащий фосфор повышается сила кислотных центров, что связано с формированием новых активных центров, характеризующихся большей кислотностью.

Данные каталитических свойств образцов представлены в табл.2. Введение фосфора в количестве 1,0 % снижает активность катализатора. Одновременно происходит значительное увеличение селективности образования бензола и ксилолов, а также возрастает содержание п-ксилола в смеси ксилолов (с 24 до 33,4 %). Дальнейшее повышение содержания фосфора в цеолите до 5,0 % заметно снижает активность катализатора.

Таблица 2

Диспропорционирование толуола на модифицированных ультрасилах

Н-УС* модифицирован. (мас.%)	Температура реакции ($^{\circ}\text{C}$)	Степень конверсии (%)	Селективность, %		Содержание п-ксилола в смеси ксилолов, (%)
			бензол	ксилолы	
Н-УС	550	49,4	58,3	37,1	24,2
1P	500	32,8	52,4	46,5	33,4
	550	40,2	53,3	44,5	26,8
3P	500	28,4	51,5	47,6	38,1
	550	37,6	52,4	45,6	32,3
5P	500	13,8	50,4	49,6	43,3
	550	21,5	51,2	48,7	34,5
10P	500	4,1	50,0	50,0	-
	550	9,5	52,0	48,0	-
5Ga	500	36,5	52,8	46,0	29,1
	550	44,1	53,5	44,2	25,8
5Ga-3P	500	32,3	51,3	47,8	43,2
	550	41,1	52,6	46,1	37,4
5Ga-5P	500	20,4	50,5	49,4	48,5
	550	26,8	50,8	48,8	39,4

Н-УС*- Н-ультрасил

При температуре реакции 500°C конверсия толуола снижается почти в 3,8 раза. Однако при этом происходит увеличение пара-селективности катализатора. Повышение содержания фосфора в цеолите до 10,0 мас.% приводит к потере активности катализатора.

Использование галлия в качестве модификатора в Н-ультрасиле, 5%Ga-3%P-Н-ультрасиле и 5%Ga-5%P-Н-ультрасиле позволяет значительно повысить конверсию толуола и содержание п-ксилола в смеси ксилолов. При сравнении результатов каталитической активности этих образцов можно отметить, что наибольшую пара-селективность проявляет образец 5%Ga-5% P-ультрасил. На этом катализаторе содержание п-ксилола в смеси ксилолов возрастает до 48,5 %.

По-видимому изменение каталитических свойств ультрасил связано с тем, что увеличение содержания фосфора в катализаторе приводит к постепенному ослаблению его кислотных свойств. При введении галлия (III) в цеолит, содержащий фосфор, повышается сила кислотных центров, что связано с формированием новых активных центров, характеризующихся большей кислотностью.

Таким образом, последовательное введение фосфора и галлия в состав Н-ультрасила в количестве 5,0 мас.% приводит к установлению более оптимального соотношения разных типов кислотных центров, что способствует к увеличению селективности по ксилолам и возрастанию пара-селективности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen Nai Y Degnan T.E. Industrial catalytic application of zeolites // Chem Eng.Prog. 1988. V.84. № 2. P.32.
2. Nai.Y. Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts.// Ind.and Eng.Res. 2001. V.40. № 20. P.4157.
3. Радченко Е.Д., Конавальчиков Л.Д., Нефедов Б.К., Чукин В. Разработка новых типов цеолитов и катализаторов на их основе для процессов нефтепереработки и нефтехимии // Нефтехимия. Т.30. № 3. 1990, с.336.
4. 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.// ЖПХ т 79. Вып. 10, 2006, с.1741-1743
5. Ющенко В.В. Расчёт спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. // ЖФХ. Т.71. № 4. 1997, с.628.

MODİFİKASIYA OLUNMUŞ PENTASİLLƏRİN İŞTİRAKINDA TOLUOLUN DİSPROPORSIONLAŞMASI

S.B.İSMAYILOVA, S.E.MƏMMƏDOV, N.T.ŞAMİLOV

XÜLASƏ

Toluolun disproporsionlaşma prosesində P- və Ga-ilə modifikasiya olunmuş ultrasillərin turşu və katalitik xassələri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, H-ultrasilin tərkibinə ardıcıl olaraq 5,0 kütlə % P- və Ga- daxil olunması nəticəsində müxtəlif tipli turş mərkəzlərin daha optimal nisbəti formalaşması kənar reaksiyaların qarşısını alır və katalizatorun para-selektivliyini yüksəldir.

TOLUONES DISPROPORTIONATION ON TO MODIFIED PENTASYLES

S.B.İSMAYILOVA, S.E.MAMEDOV, N.T.SHAMILOV

SUMMARY

It was learned the aciolic and catalytic properties of prosesində P- and Ga- contained ultrasyles in process of toluene disproportionation.It have been shown, that consistent introduction of phosphorus and golley into H-ultrasyles composition in 5,0 % wt. amount lead to suppression of by-reactions and promote catalysts selectivity.