

ЭВОЛЮЦИЯ КИСЛОТНЫХ ОН-ГРУПП ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА УЛЬТРАСИЛА И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ИЗОМЕРИЗАЦИИ М-КСИЛОЛА

Ф.Ш.Керимли, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мирзалиева, Э.Б.Нурмамедов, С.Э.Мамедов

Бакинский государственный университет

Изучено формирование кислотных ОН-групп в ультрасилах при разложении их алкиламмонийнатриевых форм. Показано, что ультрасилы проявляют каталитическую активность в изомеризации м-ксилола после термообработки при 450-550 °С, когда происходит практически полное разложение органических катионов и завершается формирование кислотных ОН-групп.

Ультрасилы, не подвергнутые после синтеза ионному модифицированию, могут быть применены в качестве катализаторов алкилирования [1]. Поэтому определенный интерес вызывает изучение поведения алкиламмонийнатриевых ультрасил в зависимости от условий их предварительной обработки в реакции изомеризации м-ксилола. В настоящем сообщении изучены каталитические свойства алкиламмонийнатриевого цеолита типа ультрасила и процесс формирования кислотных ОН-групп в зависимости от предварительной термообработки цеолита в реакции изомеризации м-ксилола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в проточной установке при атмосферном давлении по методике [2]. Исходное вещество – м-ксилол марки «хч». Продукты реакции анализировали хроматографически [2]. В качестве катализатора использовали цеолит типа ультрасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 61, синтезированный с применением органического реагента-тетраэтиламмония. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 по методике [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из таблицы, ультрасилы начинают проявлять каталитическую активность только после предварительного прогрева при $t_0 > 400^\circ\text{C}$. Максимальная конверсия м-ксилола наблюдается для образцов, прогретых при температурах 500-550 $^\circ\text{C}$. Температура предварительной термообработки (t_0) определяет и селективность действия катализаторов. Очевидно, при изменении температуры t_0 изменяется не только концентрация, но природа и свойства активных центров в цеолитах, а также эффективные сечения каналов структуры, что

влияет на адсорбционные и диффузионные характеристики каталитических систем.

Изложенные результаты полностью согласуются с данными ИК- спектроскопического исследования разложения алкиламмониевых катионов и эволюции кислотных ОН- групп в ультрасилах. На рисунке приведены ИК- спектры цеолита $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$, прогретого в токе осушенного воздуха при 200, 300, 400, 500 и 600 $^\circ\text{C}$ в течение 4ч. В спектрах присутствуют полосы поглощения (п.п) в области 1390-2000 см^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями N-H и C-H, молекул воды, а также, вероятно, обертонами каркасных колебаний [1,5], и в области 2800-3000 см^{-1} (валентные колебания связей C-H). При $t_0=200^\circ\text{C}$ отсутствуют полосы поглощения ОН- групп в области 3600-3750 см^{-1} (спектр 1). После обработки при 300 $^\circ\text{C}$, когда удаляется основное количество сорбированной воды, появляется п.п. при 3745 см^{-1} , которая характерна для всех известных цеолитов и алюмосиликатов и относится к валентным колебаниям ОН- групп на гранях кристаллов (терминальные ОН- группы) или аморфных примесей в цеолите. При $t_0=400^\circ\text{C}$ резко уменьшается интенсивность п.п колебаний связей C-H (2885-2973 см^{-1}) и появляется п.п кислотных ОН- групп при 3595 см^{-1} (рис, спектр 3). Но часть органических веществ еще остается в цеолите. Только при 500 $^\circ\text{C}$ они удаляются практически полностью, одновременно заметно увеличивается интенсивность структурных ОН- групп при 3610 см^{-1} . Последняя при $t_0=550^\circ\text{C}$ смещается до 3615 см^{-1} . Именно в результате разложения алкиламмониевых катионов, остающихся в каналах кристаллов в результате синтеза цеолитов, и удаления молекул воды формируются HNa- формы ультрасил, проявляющие свойства твердых кислот и катализирующие реакции ионного типа.

Таблица. Влияние температуры предварительной обработки (t_0) в токе воздуха (4 ч) на каталитические свойства натрийалкиламмониевого цеолита типа ультрасила в изомеризации м-ксилола. Ультрасил ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$; 2,65% Al_2O_3 ; 0,75% Na_2O_3)

Температура реакции, °C	t_0	Конверсия, %	Состав продуктов, %		
			Ксилолы		
			п	м	о
300	300	-	-	-	-
300	400	1.5	0.3	98.5	1.2
300	450	2.6	0.8	97.4	1.8
300	50	13.8	8.4	86.2	5.4
400	500	23.4	15.0	76.6	8.4
400	550	25.1	16.2	74.9	8.9
400	600	19.1	12.3	80.4	6.8
400	800	3.8	2.6	96.2	1.2
400	850	-	-	-	-
400	500←800	4.2	2.8	95.8	1.4

Зависимость интенсивности и положения п.п структурных ОН групп от t_0 подтверждает вывод об изменении концентрации и силы кислотных центров в соответствующих катализаторах (на свойства этих центров значительное влияние очевидно, может, оказывать и количество Na_2O в цеолите).

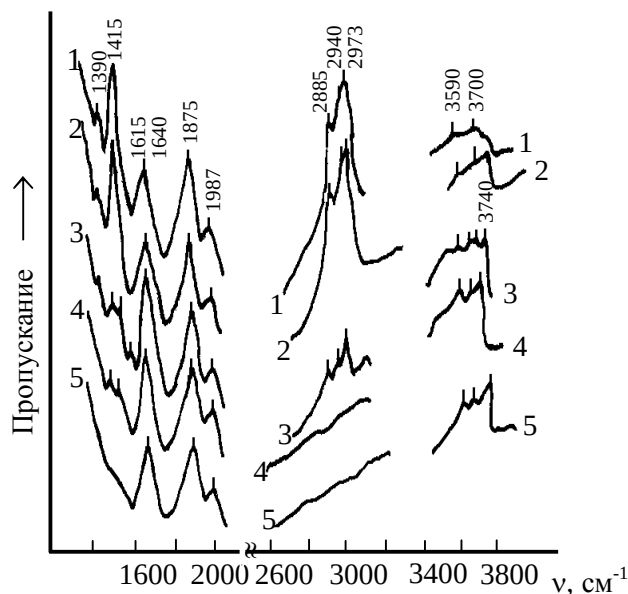


Рис. ИК спектры ТЭА-Na-ультрасила ($\text{Si}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=61$; 2,64% Al_2O_3 ; 0,75% Na_2O), прогретого в токе воздуха при 200°C (1), 300°C (2), 400°C (3), 500°C (4) и 600°C (5)

При высоких температурах $t > 600^\circ\text{C}$ происходит дегидроксилирование цеолитов, их бренстедовская кислотность уменьшается и активность в изомеризации м-ксилола падает (табл.). Прокаливание ультрасилов при 800°C

приводит, по-видимому, к частичному деалюминированию его каркаса. В спектрах образца, прокаленного при 800°C , наблюдается разрешенная дополнительная линия при 3680 см^{-1} . Присутствие этой полосы в литературе по ИК-спектроскопии деалюминированных фожазитов связывают с удалением алюминия из каркаса цеолитов [5]. Процесс деалюминирования каркаса ультрасила необратим: регенерация образцов, прокаленных при 800°C и использованных в реакции при 500°C , не приводит к достижению показателей для катализаторов, сформировавшихся в процессе обработки исходных ультрасилов при 500°C (сравните данные для $t_0=500^\circ\text{C}$ и $500^\circ\text{C} \leftarrow 800^\circ\text{C}$, табл.). При температуре прокалики 850°C полностью исчезла полоса 3610 см^{-1} и регидратация при пониженных температурах не восстанавливала эту п.п. После прокалики ультрасила при 850°C он полностью терял свою каталитическую активность в изомеризации м-ксилола.

Из полученных данных видно, что каталитическая активность HNa-ультрасилов обусловлена небольшим количеством ОН- групп, которые, по-видимому, входят в состав активных центров и могут удаляться в результате разрушения этих центров при высокотемпературной обработке ($t_0 \geq 850^\circ\text{C}$). Из полученных данных видно, что повышение температуры прокаливания до 800°C увеличивает селективность в отношении образования п-ксилола. Очевидно, это обусловлено изменением адсорбционно-десорбционных и диффузионных характеристик катализаторов, происходящих при высокотемпературной обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаков Я.И. // Нефтехимия 1998. Том 38. №6. С.404.
2. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Керимли Ф.Ш., Юсифов Э.Э. // Жур. хим. проблем. 2005. №1. С.133.
3. Миначев Х.М., Исаков Я.И., Исакова Т.А., Дмитриев Р.В., Пенчев В., Мавродинова В. // Нефтехимия 1997. Т.27. №4. С. 510.
4. Миначев Х.М., Исаков Я.И., Шпиро Е.С., Исакова Т.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. №6. С.1413
5. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Кухаренко О.А. // Жур.прикладной химии 2001. Т.74. Вып. 11. С.1791.

YÜKSƏKSİLİSIUMLU ULTRASİL SEOLİTLƏRİN TURŞ OH- QRUPLARININ FORMALAŞMASI VƏ ONLARIN M-KSİLOLUN İZOMERLƏŞMƏSİNDƏ KATALİTİK AKTİVLİYİ

F.Ş.Kərimli, E.İ.Əhmədov, S.E.Mirzəliyeva, E.B.Nurməmmədov, S.E.Məmmədov

Ultrasil seolitlərinin alkil-ammonium-natrium formalarının termiki parçalanması prosesində turşu OH-gruplarının formalaşması öyrənilmişdir.

Göstərilmişdir ki, 450-550 °C-də üzvi kationlar tam parçalandıqdan sonra turş OH- qrupları əmələ gəlir və ultrasillər m-ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında katalitik aktivlik göstərir.

EVOLUTION OF ACID OH-GROUP HIGH-SILICA ULTRASIL TYPE ZEOLITES AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN ISOMERIZATION OF M-XYLENE

F.Sh.Kerimli, E.I.Ahmedov, Mirzaliyeva S.E., E.B.Nurmammadov, S.E.Mammadov

The article examines evolution of acid OH-group in ultrasil decomposition of their alkylammoniumsodium forms. It has been determined that ultrasils evince catalytic activity at isomerization of m-xylene after thermal treatment at 450-550°C with full decomposition of organic cations and formation of acid OH-group.