

УДК 547.554.2/022:665.652.095.2

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ М-КСИЛОЛА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ф.Ш.Керимли, Х.М.Азмамедова, С.Э.Мамедов, Э.И.Ахмедов

*Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

Изучено влияние модифицирования цеолита типа ультрасила платиной и лантаном на каталитические свойства H-ультрасила в реакции изомеризации м-ксилола. Показано, что введение Pt и La в состав ультрасила повышает его пара-селективность и селективность процесса изомеризации.

Ключевые слова: катализаторы, цеолиты, изомеризация, м-ксилолы, Pt, La.

Модифицирование цеолитов семейства пентасилов различными элементами вызывает значительные изменения их активности и селективности в превращениях ксилолов [1-4]. Среди ксилолов наиболее ценным изомером является п-ксилол, исходное вещество для производства терефталевой кислоты. В связи с этим разра-

ботка пара-селективных катализаторов для процесса изомеризации м-ксилола представляет большой интерес.

Цель настоящей работы - изучение влияния модифицирования цеолита ультрасила платиной и лантаном на его каталитические свойства в реакции изомеризации м-ксилола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят цеолит типа пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$. H-форму цеолита получали путем ионного обмена с 1н. раствором NH_4Cl с последующей прокалкой при 550°C в течение 4 часов. La-H форму цеолита получали методом ионного обмена, с использованием 2%-ного раствора нитрата лантана [3]. Степень ионного обмена H^+ на La^{3+} составляло 68.0 %. Введение Pt осуществляли методом ионнообменной пропитки с использованием тетрааммиаката платины. Содержания платины в катализаторе составляло 0.5 мас.%. После модифицирования цеолит высушивали на воздухе,

затем в сушильном шкафу при 110°C и прокаливали в муфельной печи при 350 и 550°C соответственно по 2 часа и восстанавливали водородом при 380°C в течение 2 часов.

Катализаторы испытывали в реакции изомеризации м-ксилола при $300-400^\circ\text{C}$, с объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} и мольном отношении $\text{H}_2/\text{сырье}$, равным 3. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом [3]. В качестве сырья использовали м-ксилол марки «хч».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изомеризации м-ксилола на Pt/La-НУС приведены в таблице. Из таблицы видно, что на H-форме ультрасила изомеризация м-ксилола протекает неселективно. Причем, с повышением темпера-

туры происходит дальнейшее снижение селективности что, очевидно, связано с увеличением скорости трансалкилирования ксилолов и возрастанием содержания триметилбензолов (ТМБ) в продуктах реакции.

Например, при повышении температуры с 300 °С до 400 °С селективность изомеризации снижается с 93.3% до 83.6%.

Введение Pt и La в состав H-ультрасила оказывает модифицирующее влияние на его каталитические свойства. Это особенно заметно при изомеризации м-

ксилола в интервале температур 300-350 °С. На H-форме ультрасила во всем исследуемом интервале температур отношение ПК/ОК близко к термодинамическому равновесному значению и составляет 0.96-1.12.

Превращение м-ксилола на H-ультрасиле (H-УС) модифицированном лантаном и платиной (P=0.1МПа, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, H₂/сырье=3.0 моль).

Цеолит	Т, °С	Конверсия м-ксилола, %	Выход на пропущенное сырье, %				ПК/ОК	Селективность изомеризации, %
			п-ксилол ПК	о-ксилол ОК	ТМБ	Прочие побочные продукты		
H-УС	300	39.9	19.7	17.5	0.5	1.5	1.12	93.3
	350	47.5	21.6	19.6	2.4	3.6	1.10	87.2
	400	54.3	22.3	23.2	3.4	5.4	0.96	83.6
La-УС	300	31.5	22.1	8.1	0.5	0.8	2.74	95.8
	350	38.8	23.1	12.4	1.2	2.1	1.86	91.5
	400	47.5	23.8	18.6	2.1	3.0	1.28	89.2
05%Pt/La-H-УС	300	20.3	15.3	4.6	-	0.4	3.32	97.7
	350	30.5	21.5	7.6	0.6	0.8	2.82	96.1
	400	32.1	21.3	8.7	1.1	1.0	2.87	92.5

При модифицировании H-ультрасила лантаном и платиной при температуре изомеризации 300°С величина соотношения ПК/ОК возрастает до 3.32. При повышении температуры реакции до 400 °С отношение ПК/ОК снижается до 2.87.

Введение Pt в состав La-УС приводит также к снижению скорости реакции трансалкилирования ксилолов и увеличению селективности изомеризации. На модифицированных образцах в интервале температур 300-350 °С селективность изомеризации составляет 98.5-97.7 %. На немодифицированном образце селективность изомеризации составляет 83.6-93.3%.

Известно, что основной причиной изменения каталитической активности цеолитов в изомеризации и диспропорционировании ксилолов является изменение числа и силы кислотных центров [4].

Ранее нами установлено, что при модифицировании пентасилов многозарядными катионами происходит уменьшение силы брэнстедовских кислотных центров и образование новых апротонных кислотных центров [5].

Роль катионов La сводится, по видимому, к тому, что в результате ионного обмена они замещают часть протонов в «мостиковых» гидроксильных группах цеолитного каркаса уменьшая тем самым концентрацию наиболее сильных брэнстедовских кислотных центров, ответственных за протекание побочных процессов диспропорционирования и трансалкилирования. Гидратированные катионы La, выполняющие роль компенсирующих катионов решетки, при дегидроксилировании превращаются в координационно-ненасыщенные внеклеточные катионы - льюисовские кислотные центры. Это дает основание

предположить, что для протекания селективной изомеризации м-ксилола необходимо определенное сочетание бренстедовских и льюисовских кислотных центров.

Таким образом, катионы платины и лантана оказывают модифицирующее вли-

яние на свойства H-ультрасила. Введение катионов модифицированием H-ультрасила платиной и лантаном приводит к повышению пара-селективности катализатора и увеличению селективности процесса изомеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akpolat O, Gunduz G. Izomerization of m-xylene. // J. Appl. Scien., 2005. v.5. №2. P.236-248.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Харсон М.С. Каталитические и кислотные свойства пентасилов, модифицированных переходными элементами. // Нефтехимия. 1992. Т.32. № 1. С.3-11. // *Minachev Kh.M., Derqachev A.A., Kharson M.S. Kataliticheskie i kislotnie svoystva pentasilov, modifisirovannix perekhodnimi elementami. // Nefteximiya. 1992. T.32. № 1. S.3-11.*
3. Азмамедова Х.М., Керимли Ф.Ш., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Физико-химические и каталитические свойства Pd и Pt-содержащих пентасилов в реакции изомеризации м-ксилола. // Журнал химические проблемы. 2013. №3. с.372-375. // *Azmamedova Kh.M., Kerimli F.Sh., Mamedov S.G., Axmedov G.I. Fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva Pd i Pt-soderzhashix pentasilov v reakcii izomerizatsii m-ksilola. // Zhurnal khimicheskie problemy. 2013. №3. s.372-375.*
4. Bauer F., Chen W., Ernst H. et al. Selektivty improvement in xylene izomerization. // *Microphorous and Mezoporou Mater., 2004. v.72. №1-3. p.81-89.*
5. 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. // *Mamedov S.G., Axmedov G.I., Kerimli F.Sh., Maxmudova N.I. Vliyanie soderjaniya fosfora na fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva N-pentasila v reakcii izomerizatsii m-ksilola i metilirovaniya toluola. // Jurnal prikladnoy khimii. 2006. T.79. № 10. s.1741-1743.*

BİMETALLİK SEOLİT KATALİZATORU İSTİRAKINDA M-KSİLOLUN İZOMERLƏŞMƏSİ

F.Ş.Kərimli, X.M.Azməmmədova, S.E.Məmmədov, E.İ.Əhmədov

Platin və lantanla H-ultrasilin modifikasiyasının onun m-ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, ultrasilin tərkibinə Pt və La daxil edildikdə onun para seçiciliyini və izomerləşmə prosesinin seçiciliyini artırır.

Açar sözlər: katalizator, seolit, izomerləşmə, m-ksilol, Pt, La.

ISOMERIZATION OF M-XYLENE ON BIMETAL ZEOLITE CATALYSTS

F.S.Kerimli, H.M.Azmammadova, S.E.Mammadov, E.I.Akhmadov

Effect on catalytic properties of H-ultrastrong modified by Pt and La in m-xylene isomerization has been studied. It revealed that Pt and La introduction into ultrastrong structure raises its p-selectivity as well as isomerization processes selectivity.

Keywords: catalyst, zeolite, isomerization, m-xylene, Pt, La.

Поступила в редакцию 29.12.2013.

