

УДК 547.554.2/022:665.652.095.2

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ М-КСИЛОЛА НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ф.Ш.Керимли, А.М.Магеррамов, Х.М.Азмамедова, С.Э.Мамедов

Бакинский Государственный Университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова,23; e-mail: fuad_kerimli@mail.ru

*В реакции изомеризации м-ксилола установлены высокая пара-селективность и изомери-
зующая селективность полиметаллического катализатора на основе высококремнеземно-
го цеолита типа ультрасила (УС), модифицированного лантаном, германием и платиной,
что обусловлено созданием оптимального сочетания металлических и кислотных цен-
тров. На полиметаллическом катализаторе состава 0.5%Pt0.25%Ge 0.68LaHУС в интер-
вале температур 350-400 °С степень и селективность изомеризации составляют 26.8-
30.6 мас% и 94.8-97.8% соответственно.*

Ключевые слова: цеолит типа ультрасил, изомеризация, м-ксилол, Pt, La и Ge.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование цеолитов семей-
ства пентасилов различными элементами
вызывает значительные изменения их ак-
тивности и селективности в превращениях
ксилолов [1-4]. Среди ксилолов наиболее
ценным изомером является п-ксилол, ис-
ходное вещество для производства тереф-
талевой кислоты. В связи с этим разработка

пара-селективных катализаторов для про-
цесса изомеризации м-ксилола представ-
ляет большой интерес.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят цеолит
типа пентасила с мольным отношением
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$. Н-форму цеолита получали
путем ионного обмена с 1н. раствором
 NH_4Cl с последующей прокалкой при 550
°С в течение 4 часов. La-Н форму цеолита
получали методом ионного обмена, с ис-
пользованием 2%-ного раствора нитрата
лантана [3]. Степень ионного обмена H^+ на
 La^{3+} составляла 68.0 %. Модифицирование
La-Н-ультрасила германием проводили ме-
тодом пропитки с использованием раствора
 GeCl_4 в изопропиловом спирте. Введние
платины осуществляли методом ионнооб-
менной пропитки с использованием рас-
твора тетрааммиаката платины
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Содержания германия и пла-

тины в катализаторе составляло 0.2 и 0.5
мас.% соответственно. После модифициро-
вания цеолит высушивали на воздухе, затем
в сушильном шкафу при 110 °С и прокали-
вали в муфельной печи при 350 и 550 °С
соответственно по 2 часа и восстанав-
ливали водородом при 380 °С в течение 2
часов.

Катализаторы испытывали в реак-
ции изомеризации м-ксилола в интервале
температур 300-400°С, с объемной скоро-
стью подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отно-
шении $\text{H}_2/\text{сырье}$, равном 3. Продукты реак-
ции анализировали газохромато-
графическим методом [3]. В качестве сырья
использовали м-ксилол марки «хч».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты изомеризации м-ксилола на модифицированных ультрасилах. Видно, что на H-форме ультрасила изомеризация м-ксилола протекает неселективно. Причем, с повышением температуры 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 300⁰С до 400⁰С селективность изомеризации снижается с 93.3% до 83.8%. На H-форме ультрасила во всем исследуемом интервале температур отношение ПК/ОК близко к термодинамическому равновесному значению и составляет 0.96-1.12.

При модифицировании H-ультрасила лантаном при температуре изомеризации 300⁰С величина соотношения ПК/ОК возрастает до 2.74. При повышении температуры реакции до 400⁰С отношение ПК/ОК снижается до 1.28, т.е. близко к термодинамически равновесному значению.

Следует отметить, что в результате модифицирования H-ультрасила лантаном селективность изомеризации возрастает с 93.3 до 95.8%. Однако в интервале температур 350-400⁰С селективность изомеризации на La-содержащем образце существенно снижается и составляет 89.2-91.5%.

Модифицирование La-содержащего катализатора платиной в количестве 0.5 мас.% значительно увеличивает его изомерирующую селективность и параселективность. При температуре реакции 300⁰С отношение ПК/ОК возрастает до 3.32, а селективность до 97.5%. Модифицирование биметаллического Pt-La содержащего катализатора германием в количестве 0.2 мас.% приводит к незначительному возрастанию его параселективности. Отношение ПК/ОК возрастает с 3.32 до 3.43. Однако германий оказывает существенное влияние на изомерирующую селективность биметаллического катализатора. Во всем исследуемом интервале температур полиметаллический Ge-Pt-La-содержащий катализатор проявляет более высокую изомерирующую селективность (94.8-98.4%).

Превращение м-ксилола на H-ультрасиле (H-УС), модифицированном лантаном, германием и платиной.

(P=0.1МПа, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹, H₂/сырье=3.0 моль)

Цеолит	Т, °С	Конверсия, МК мас. %	Выход на пропущенное сырье, %				ПК/ОК	Селективность изомеризации, %
			ПК	ОК	ТМБ	Прочие побочные продукты		
H-УС	300	39.9	19.7	17.5	1.0	1.7	1.12	93.3
	350	47.2	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	83.8
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
0.5%Pt/La-УС	300	20.4	15.3	4.6	-	0.5	3.32	97.5
	350	30.5	21.5	7.6	0.6	1.2	2.82	94.2
	400	32.1	21.3	8.7	1.1	2.1	2.45	90.4
05%Pt,0.2%Ge,La-УС	300	18.5	14.1	4.1	-	0.3	3.43	98.4
	350	26.8	19.3	6.7	0.2	0.6	2.88	97.0
	400	30.6	20.8	8.2	0.6	1.0	2.53	94.8

ПК- пара-ксилол, МК- мета-ксилол, ОК- орто-ксилол, ТМБ - триметилбензолы

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полиметаллический цеолитсодержащий катализатор проявляет более высокую изомеризующую селективность, чем моно- и биметаллический катализаторы.

По-видимому, это связано с тем, что в процессе окислительной и восстановительной термообработок катализатора может иметь место образование кластеров платины, стабилизированных взаимодействием с низковалентными ионами германия, что, в свою очередь, должно привести к изменению каталитических свойств [4-5]. Полученные нами данные подтверждают вывод [6], что в присутствии германия снижается активность в реакции, протекающей через прочно адсорбированные поверхностные соединения (гидрогенолиз), и повышается вклад реакции изомеризации, идущей через слабосвязанные соединения.

Известно, что основной причиной изменения каталитической активности цеолитов в изомеризации и диспропорционировании ксилолов является изменение числа и силы кислотных центров [7]. Ранее на-

ми установлено, что при модифицировании пентасилов многозарядными катионами происходит уменьшение силы брэнстедовских кислотных центров и образование новых апротонных кислотных центров [8].

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 транс-алкилирования. 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 металлических, брэнстедовских и льюисовских кислотных центров.

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.
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 изомеризация м-ксилола. // Kimya Problemləri. 2013, №3, с.372-375.
4. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах. // Нефтехимия. 1998, №6, с.439-457.
5. Pones V, Bond G.C. Catalysts by metals and alloys. Elsevier. 1995.p.723.
6. Михайлов М.Н., Мишин И.В., Кустов Л.М., Стахеев А.Ю. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах. // Нефтехимия, 2009, т.49, №1, с.56-61.
7. Bauer F., Chen W., Ernst H. et al. Selectivity improvement in xylene izomerization. // Microporous and Mesoporous Mater, 2004, v.72, №1-3, p.81-89.
8. 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.

REFERENCES

1. Akpolat O, Gunduz G. Izomerization of m-xylene. // J. Appl. Scien., 2005, v.5, №2, p.236-248.
2. Minachev H.M., Dergachev A.A., Harson M.S. Catalytic and acidic properties of pentacils modified by transitional elements. *Neftehimija - Petroleum Chemistry*.1992, v.32, no. 1, pp.3-11. (In Russian).
3. Azmamedova H.M., Kerimli F.Sh., Mamedov S.Je., Ahmedov Je.I. Physical-chemical and catalytic properties of Pd and Pt-containing pentasyls in the reaction of m-xylene isomerization. *Kimya problemləri – Chemical Problems*. 2013, no.3, pp.372-375.(In Azerbaijan).
4. Hallamov V.V. Hydrogenation and isomerization of hydrocarbons on zeolite catalysts.
5. *Neftehimija - Petroleum Chemistry*. 1998, no.6, pp.439-457. (In Russian).
6. Pones V, Bond G.C. Catalysts by metals and alloys. Elsevier. 1995.p.723.
7. Mihajlov M.N., Mishin I.V., Kustov L.M., Staheev A.Ju. State of metal and mechanism of transformation of alkanes on Pt-containing zeolite catalysts. *Neftehimija - Petroleum Chemistry*. 2009, vol.49, no.1, pp.56-61. (In Russian).
8. Bauer F., Chen W., Ernst H. et al. Selektiviy improvement in xylene izomerization. *Microphorous and Mezoporous Mater.*, 2004, v.72, no.1-3, p.81-89.
9. Mamedov S.Je., Ahmedov Je.I., Kerimli F.Sh., Mahmudova N.I. Influence of phosphorus content on physical-chemical and catalytic properties of H-pentacil in the reaction of m-xylene isomerization and toluene methylation. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 2006, vol.79, no. 10, pp.1741-1743.

IZOMERIZATION OF M-XYLENE ON POLYMETAL ZEOLITE CATALYSTS

F.S.Kerimli, A.M.Maharramov, H.M.Azmammadova, S.E.Mammadov

Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic; e-mail: fuad_kerimli@mail.ru

The isomerization reaction of m-xylene made it possible to establish high para-selectivity and isomerizing selectivity of polymetallic catalyst based on high-silica zeolites such as ultrasil modified lanthanum, germanium and platinum due to the creation of optimal combination of metal and acid sites. Selectivity and isomerization rate made up 26.8-30.6 wt% and 94.8-97.8% respectively on the 0.5% Pt 0.25% Ge 0.68LaHUS polymetallic catalyst at the 350-400^o C temperature range.

Keywords: *ultrasil type zeolite, isomerization, m-xylene, Pt, La and Ge.*

POLİMETALLİK SEOLİT KATALİZATORU İŞTİRAKINDA M-KSİLÖLÜN İZOMERLƏŞMƏSİ

F.Ş.Kərimli, A.M.Məhərrəmov, X.M.Azməmmədova, S.E.Məmmədov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: fuad_kerimli@mail.ru

m-Ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında lantan, germanium və platinlə modifikasiya olunmuş yüksəksilisiyumlu ultrasil (HUS) seolit əsaslı polimetalseolit katalizatorun metallik və turşu mərkəzlərinin optimal nisbətinin yaradılması hesabına yüksək para- və izomerləşmə seçiciliyi müəyyən edilmişdir. 0.5%Pt 0.25%Ge 0.68LaHUS tərkibli polimetallik katalizatorun iştirakında 350-400^o C temperatur intervalında izomerləşmə dərəcəsi və seçiciliyi uyğun olaraq 94.8-97.8% və 26.8-30.8 küt% təşkil edir.

Açar sözlər: *ultrasil tipli seolit, izomerləşmə, m-ksilol, Pt, La və Ge.*

Поступила в редакцию 17.10.2016.