

UOT 547.554.2/022.652.095.2

## Pt VƏ Pd PENTASIL KATALİZATORLARININ FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ m-KSİLÖLÜN İZOMERLƏŞMƏ REAKSİYASINDA KATALİTİK XASSƏLƏRİ

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

*Bakı Dövlət Universiteti*

*AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az*

*Müəyyən olunmuşdur ki, Pt və Pd-un HİQB seolitinə daxil edilmə üsulu onun izomerləşmə seçiciliyinə təsir edir. HİQB seoliti Pt və Pd-la ion mübadiləsi üsulu ilə modifikasiya olunduqda katalizatorlar yüksək izomerləşmə (96.0-97.0 %) seçiciliyinə malik olurlar. HİQB seolitini Pt və Pd tetraammikət məhlulları ilə modifikasiya olunduqda seolitə səthində yerləşən qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarının kəskin azalması nəticəsində transalkilləşmə reaksiyasının qarşısı alınır və bu səbəbdən PK/OK nisbəti və katalizatorların izomerləşmə seçiciliyi yüksəlir.*

**Açar sözlər:** *seolit, modifikasiya, izomerləşmə reaksiyası, m-ksilol, turşu mərkəzləri*

Karbohidrogenlərin çevrilməsində (hidrokrekinq, izomerləşmə) seolitlərin aktivliyini, seçiciliyini və stabil işləmə müddətini artırmaq üçün modifikator kimi VIII qrup elementlərindən (Pt, Pd, Rh, Ni, Co) istifadə olunur[1-4].

Yüksək silisiumlu seolitlərin tərkibində Pt və Pd modifikator kimi az tədqiq olunmuşlar. Bu səbəbdən Pt və Pd-un miqdarının

və onların daxil edilmə üsulunun pentasillərin fiziki-kimyəvi və m-ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında katalitik xassələrinə təsirinin öyrənilməsi maraqlı kəsb edir.

Təqdim olunan işin əsas məqsədi Pt və Pd-un seolitə daxil edilmə üsulunun pentasillərin (HİQB) fiziki-kimyəvi və m-ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında katalitik xassələrinə təsirinin öyrənilməsidir.

### EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Yüksəksilisiumlu pentasil tipli seolitlərin H-formalarında ilkin nümunəyə nisbətən natriumun qalıq miqdarı 0.03-0.05% təşkil edir. Nümunələrdə SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kütlə nisbəti 61-dir [5].

Seolitlərin kation formaları ilkin seolitlərin [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> və [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> məhlulları ilə ion mübadiləsi üsulu ilə alınmışdır. İon mübadiləsi pH=10-11-də 80 °C-də üç mərhələdə aparılmışdır [5].

Hopdurma üsulu ilə 0.5%Pt/HİQB katalizatoru aşağıdakı kimi hazırlanmışdır.

H-formalı pentasil nümunəsinə

(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) məhlulu əlavə olunur, müntəzəm qarışdırmaqla 80 °C-də 4 saat müddətində saxlanılır, filtrdən keçirilir, qurudulur, 500 °C-də közərdilir (4 saat) və 380 °C-də (5 saat) hidrogenlə emal olunur.

Katalizatorların aktivliyi m-ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında axın tipli qurğuda katalizatorun 4 sm<sup>3</sup> həcmində, atmosfer təzyiqində, 300-400 °C temperatur intervalında, xammalın 1.0 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətində, H<sub>2</sub>:xammal 5:1 mol nisbətində aparılmışdır. Reaksiya məhsullarının analizi xromatografik üsulla aparılmışdır [5].

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Alınmış nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir. Göründüyü kimi m-ksilolun izomerləşməsində HİQB katalizatoru 87.1-83.8% seçicilik göstərir. p-Ksilol/o-ksilol (PK/OK) nisbəti isə 1-dən az olur. HİQB-in

tərkibinə hopdurma üsulu ilə heksaxlorplatinat turşusu vasitəsi ilə 0.5 küt.%Pt daxil etdikdə onun katalitik xassəsi dəyişir: transalkilləşmə reaksiyasının sürətinin azalması səbəbindən izomerləşmə seçiciliyi 91.7%-ə qədər, PK/OK

nisbəti isə 0.98 dan-1.14-ə qədər artır. Pt və Pd-un daxil edilmə mühitini dəyişdikdə, yəni HİQBМ- in tərkibinə ion mübadilə üsulu ilə platin tetraammikat məhlulu (pH=9-10) vasitəsilə 0.5 küt.% Pt daxil etdikdə transalkilləşmə reaksiyasının sürəti aşağı düşür

və 350-380 °C temperatur intervalında əlavə məhlulların miqdarının cəmi 0.7-1.8 küt %-i təşkil edir. Bu səbəbdən həmin temperatur intervalında izomerləşmə seçiciliyi daha yüksək olur (94.7-97.7%).

**Cədvəl 1.** m-Ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında Pt və Pd-un seolitə daxil edilmə üsulunun onun katalitik xassələrinə təsiri

Katalizator	T, °C	m-ksilolun konversiyası, %	Məhsulların çıxımı, küt.%				PK/OK	İzomerləşmə seçiciliyi, %
			PK	OK	Digər məhsullar	TMB		
HİQBМ	350	48.1	20.8	21.1	2.3	3.4	0.98	87.1
	380	53.4	21.3	23.5	3.4	5.2	0.90	83.8
0.5%Pt/HİQBМ H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> hopdurma	350	39.8	19.5	17.0	1.2	2.1	1.14	91.7
	380	44.3	20.6	19.4	1.6	2.7	1.06	90.3
0.5%Pt/HİQBМ [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> İon mübadiləsi	350	26.2	15.3	10.2	0.6	1	1.5	97.7
	380	34.0	18.2	14.0	1.0	0.8	1.3	94.7
	400	41.3	20.3	18.4	1.2	1.4	1.1	93.7
0.5%Pd/HİQBМ [Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> İon mübadiləsi	350	27.4	15.7	10.6	0.8	0.3	1.5	96.0
	380	36.2	19.4	14.6	1.2	1.0	1.3	94.0

HİQBМ-in tərkibinə ion mübadiləsi üsulu ilə Pt daxil etdikdə PK/OK nisbəti artaraq 1.3-1.5 olur. İon mübadiləsi üsulu ilə hazırlanan 0.5% Pd HİQBМ katalizatoru katalitik xassələrinə görə 0.5 % Pt HİQBМ – dən çox az fərqlənir.

Pt-nin daxil edilmə üsulunun HİQBМ-in katalitik xassələrinə müxtəlif təsirini katalizatorların turşu xassələrinin dəyişməsilə izah etmək olar (cədvəl 2).

HİQBМ və Pt HİQBМ seolitlərinin turşu xassələrinin müqayisəsi göstərir ki, HİQBМ daha qüvvətli turşu mərkəzlərinə malikdir (542 mkmol . q<sup>-1</sup>). HİQBМ-ə hopdurma üsulu ilə heksaxlorplatinat turşusu vasitəsilə 0.5 küt%-i Pt daxil etdikdə seolit qüvvətli turşu

mərkəzlərinin miqdarı xeyli azalır və 447 mkmol . q<sup>-1</sup> təşkil edir.

HİQBМ seolitinin tərkibinə ion mübadilə üsulu ilə platin tetraammikat məhlulu vasitəsi ilə 0.5%Pt daxil etdikdə isə onun qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin azalır və 103 mkmol.q<sup>-1</sup> təşkil edir. Alınmış nəticələr göstərir ki, HİQBМ-i əsasi xassəyə malik olan platin tetraammikat məhlulu ilə modifikasiya etdikdə [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ionları qüvvətli turşu mərkəzlərinə istiqamətlənir və bu səbəbdən seolit qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin azalır və bunun nəticəsində həmin nümunə daha yüksək izomerləşmə seçiciliyi göstərir.

Cədvəl 2. Pt və Pd ilə modifikasiya olunmuş HİQBМ-in turşu xassələri

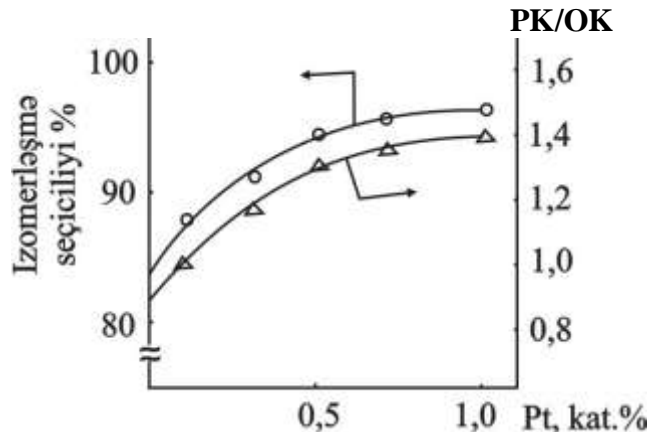
Katalizator	T mak °C		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol.g <sup>-1</sup>	
	I forma *	II forma **	I forma *	II forma **
HİQBМ	198	418	628	542
0.5%Pt/ HİQBМ (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ) həpədurma	196	362	429	447
0.5%Pt/HİQBМ [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> İon mübadiləsi	192	305	354	103
0.5 Pd/HİQBМ [Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> İon mübadiləsi	194	310	362	112

\* 190-200 °C-də desorbsiya olunan NH<sub>3</sub>-ün miqdarı

\*\* 300-420 °C-də desorbsiya olunan NH<sub>3</sub>-ün miqdarı

Şəkilə izomerləşmə seçiciliyinin və PK/OK nisbətinin HİQBМ-in tərkibində Pt-in miqdarından asılılığı verilmişdir. Görünür ki, HİQBМ-in tərkibində Pt-nin miqdarını 0.5 küt%-nə qədər artırıqda izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti mühüm dərəcədə yüksəlir. Məsələn, 380 °C-də izomerləşmə

seçiciliyi 83.8%-dən 94.7%-ə qədər, PK/OK nisbəti isə 0.90 dan 1.30-a qədər artır. HİQBМ-in tərkibində Pt-nin miqdarını 0.5 küt%-dən 1.0 küt%-ə qədər artırıqda isə izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti az dəyişir. İzomerləşmə seçiciliyi 97%-ə qədər, PK/OK nisbəti isə 1.4-ə qədər artır.



Izomerləşmə seçiciliyinin və PK/OK nisbətinin HİQBМ-in tərkibində Pt-nin miqdarından asılılığı (şərait: t= 380 °C , V= 1 saat<sup>-1</sup>)

Beləliklə, Pt və Pd-un seolite daxil edilmə üsulu onun turşu və katalitik xassələrinə müxtəlif təsir edir. HİQBМ Pt ilə modifikasiya olunduqda izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti artır. HİQBМ platin tetraammiakat məhlulu ilə modifikasiya

olunduqda seolitin səthində yerləşən qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarının kəskin azalması nəticəsində transkilləşmə reaksiyasının qarşısı alınır və bu səbəbdən m-kisilolun p- və o- kisillərə izomerləşmə seçiciliyi yüksəlir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Анохина Т.А., Хаджиев С.Н., Байбурский В.Л. Изомеризация м-ксилола и этилбензола на катализаторах, содержащих высококремнеземный цеолит. // Нефтехимия. 1985. т.25. №1. С.17.
2. Nai Y., Chen. Personal Perspective of the Development of Para Selective ZSM-5 Catalysts. //Ind. Eng. Chem. Res., 2001. v.40. p.4157–4161.
3. Akpolat O., Gunduz G. Izomerization of m-xylene // J. Appl. Scien., 2005. v.5. № 2. p.236–248.
4. Дадашев Б.А., Попова Е.Н. Зависимость селективности превращения м-ксилола от микропористой структуры морденитных катализаторов. //ЖФХ. 1988. т.62. вып.2. С.315-318
5. Азмамедова Х.М., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли Ф.Ш. Изомеризация м-ксилола на цеолитах типа ультрасила, модифицированных кадмием и цинком. // Kimya problemləri. 2008. №2. С.272-275.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd И Pt-СОДЕРЖАЩИХ ПЕНТАСИЛОВ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ м-КСИЛОЛА**

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

*Исследованы Pt и Pd- содержащие цеолиты HЦВМ в реакции изомеризации м-ксилола. Установлено, что способ введения Pt и Pd в состав цеолита HЦВМ существенно влияет на его селективность в изомеризации м-ксилола в p- и o-ксилолы (ПК и ОК). Цеолитные катализаторы, модифицированные Pt и Pd путем ионного обмена, показывают высокую селективность в изомеризации (96.0-97.0 %). Выявлено, что при модифицировании HЦВМ тетрааммиакатами Pt и Pd происходит резкое снижения концентрации сильных кислотных центров на поверхности цеолита, в результате чего предотвращается реакция трансалкилирования, что приводит к возрастанию отношения ПК/ОК и увеличению селективности катализатора.*

**Ключевые слова:** цеолит, модифицирование, реакция изомеризации, м-ксилол, кислотные центры.

**PHYSICAL-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pd and Pt-CONTAINING PENTASYLS IN THE REACTION OF m-XYLENE ISOMERIZATION**

*Н.М.Азмammadova, F.Sh.Kerimli, S.E.Mammadov, E.I.Ahmedov*

*Pt and Pd-containing HЦВМ zeolites in the reaction of m-xylene isomerization have analyzed. It revealed that a method of Pt and Pd introduction into HЦВМ composition has an essential effect on its selectivity in m-xylene isomerization into p- and o-xylenes (PX and OX). Zeolite catalysts modified Pt and Pd by means of ion exchange is indicative of high selectivity in isomerization (96.0-97.0 %). It revealed that when modifying HЦВМ with Pt and Pd tetra-ammines there occurs sharp reduction of the concentration of strong acidic centers on zeolite surface, following which the reaction of trans-alkylation terminates to result in PX and OX relation growth and the rise in catalyst selectivity.*

**Keywords:** zeolite, modification, isomerization reaction, m-xylene, acid centers.

*Redaksiyaya daxil olub 12.08.2013.*