

Ф. Ш. Керимли (к.х.н., доц.)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА НЦВН В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₈

Бакинский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии
AZ1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: fuad-karimli@bsu.edu.az

F. Sh. Kerimli

INFLUENCE OF MODIFICATION ON CATALYTIC PROPERTIES OF HTcVN ZEOLITE DURING ISOMERIZATION OF A MIXTURE OF AROMATIC HYDROCARBONS C₈

Baku State University

23, Z. Khalilova Str., Baku, AZ1148, Azerbaijan Republic; e-mail: fuadkarimli@bsu.edu.az

Изучено влияние модифицирования высококремнеземного цеолита НЦВН лантаном, кобальтом и платиной на его каталитические свойства и изомеризующую селективность в реакции изомеризации смеси ароматических углеводородов C₈ в интервале температур 350–380 °С. Показано, что на НЦВН протекает диспропорционирование и трансалкилирование ксилолов и этилбензола, в результате которого образуются бензол, толуол, триметил-, метилэтил- и диэтилбензолы. Изомеризация *m*-ксилола и этилбензола протекает незначительно. При 350 °С прирост *n*-ксилола в катализате составляет всего 3.6% мас., тогда как содержание ароматических углеводородов C₉–C₁₀ достигает 7.9% мас. Увеличение температуры реакции до 380 °С в основном способствует росту содержания ароматических углеводородов C₉–C₁₀ до 9.3% мас. Установлено, что модифицирование НЦВН лантаном в количестве 1.0–5.0 %мас. оказывает промотирующее влияние на его активность и селективность в изомеризации ароматических углеводородов C₈. На катализаторе, содержащем 3% мас. лантана, селективность изомеризации возрастает с 80.1 до 88.3 %. Дополнительное модифицирование катализатора 3% La/НЦВН платиной (0.5% мас.) способствует росту изомеризующей селективности до 94.5%. Модифицирование биметаллического катализатора 0.5%Pt/3.0%La/НЦВН кобальтом в количестве 0.2–0.3 % мас. существенно снижает скорость побочных реакций и увеличивает селективность реакции изомеризации. Наибольшая активность по *n*-ксилолу (21.6% мас.) и *o*-ксилолу (20.6% мас.) при селективности

The effect of modification of high-silica zeolite HTcVN with lanthanum, cobalt and platinum on its catalytic properties and isomerizing selectivity in the isomerization reaction of a mixture of aromatic hydrocarbons C₈ in the temperature range 350–380 °C has been studied. It has been shown that disproportionation and transalkylation of xylenes and ethylbenzene substantially proceeds on the HTcVN, which results in the formation of benzene, toluene, trimethyl-, methylethyl- and diethylbenzenes. Isomerization of *m*-xylene and ethylbenzene proceeds insignificantly. At 350 °C, the growth of *p*-xylene in the catalysis is only 3.6 wt%, while the content of C₉–C₁₀ aromatic hydrocarbons reaches up to 7.9% wt. An increase in the reaction temperature to 380 °C mainly contributes to an increase in the content of C₉–C₁₀ aromatic hydrocarbons up to 9.3% wt. It was found that the modification of HTcVN with lanthanum in an amount of 1.0–5.0 % wt. has a promoting effect on its activity and selectivity in the isomerization of C₈ aromatic hydrocarbons. On a catalyst containing 3% wt. lanthanum, the selectivity of isomerization increases from 80.1 to 88.3 %. Additional modification of the catalyst with 3% La/HTcVN with platinum (0.5% wt.) promotes an increase in the isomerizing selectivity up to 94.5%. Modification of a bimetallic catalyst with 0.5%Pt/3.0%La/HTcVN with cobalt in an amount of 0.2–0.3 %wt. significantly reduces the rate of side reactions and increases the selectivity of the isomerization reaction. The highest activity in the yield of *p*-xylene (21.6% wt.) and *o*-xylene (20.6% wt.) with a selectivity of 98.1 is achieved

Дата поступления 07.06.21

98.1% достигается на полиметаллцеолитном катализаторе 0.5%Pt/ 0.2%Co /3.0%La/НЦВН.

Ключевые слова: изомеризация этилбензола и ксилолов; кобальт; лантан; модифицирование; НЦВН, платина.

Ксилолы, особенно *n*- и *o*-изомеры, являются ценными полупродуктами нефтехимии для производства терефталевой кислоты, полиэтилентерефталата, диоктилфталатов, волокон, пластификаторов и других продуктов¹. Основным источником получения ксилолов является ароматическая фракция углеводородов, получаемая при каталитическом риформинге и крекинге нефтяных дистиллятов. Для дополнительного увеличения ресурсов *n*- и *o*-ксилолов важное значение имеют процессы изомеризации смеси ксилолов с этилбензолом, осуществляемые в присутствии платинированных алюмосиликатов как при атмосферном давлении воздуха, так и под давлением водорода в интервале температур 425–485 °С^{2,3}. В изомеризации ксилолов наиболее эффективно проявили себя галлуазит, МСМ-41 и мордениты¹.

Улучшения показателей процесса изомеризации ксилолов можно добиться путем использования в качестве катализаторов высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами. Благодаря уникальному строению, кислотным свойствам и размерам пор ~0.53 нм, катализаторы на основе цеолита ZSM-5 имеют несомненные преимущества перед применяемыми в настоящее время промышленными аморфными алюмосиликатами и цеолитом типа морденита^{1,4}. В работах^{5–9} показана перспективность использования катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа пентасила ЦВМ, ЦВК, ультрасила (аналогов ZSM-5) в процессе изомеризации *m*-ксилола и смеси ароматических углеводородов C₈. Однако эти цеолиты получают в неактивных Na-формах. Используемые в составе катализаторов цеолиты переводят в H-форму декатионированием, что ведет за собой трудно решаемую проблему — наличие экологически вредных отходов в виде кислых, аммониевых или солевых стоков. Однако использование высокомолекулярного цеолита НЦВН со структурой пентасилов позволяет получать цеолит сразу в активной форме без предварительного катионного обмена, что позволяет упростить технологию получения цеолитного катализатора.

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации модифицирующих добавок (Pt, La, Co) на каталитические свойства цео-

on a polymetal-zeolite catalyst 0.5% Pt/0.2% Co/3.0% La/HTcVN.

Key words: cobalt; ethylbenzene isomerization; lanthan; modifiers; platinum; xylenes.

лита НЦВН в процессе изомеризации смеси ароматических углеводородов C₈.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали высококремнеземный цеолит НЦВН типа пентасила с низким содержанием Na₂O (0.2% мас.)¹⁰. Перед модифицированием цеолит НЦВН прокаливали при 550 °С в течение 4 ч, для перевода его в H-форму. Катализаторы, модифицированные лантаном, получали пропиткой НЦВН водным раствором нитрата лантана. Модифицирование платиной и кобальтом проводили пропиткой La/НЦВН с использованием аммиачных комплексов соответствующих металлов. Содержание модификаторов в катализаторах составляло: лантана 1.0–5.0% мас., платины 0.5% мас., кобальта 0.2–0.3 % мас. После завершения пропитки образцы гранулировали со связующим Al₂O₃. Содержание Al₂O₃ во всех образцах составляло 25.0% мас. После грануляции образцы сушили в сушильном шкафу (4 ч, 110 °С); а затем прокаливали в муфельной печи по 2 ч при 350 и 550 °С соответственно. Перед проведением опытов катализаторы активировали в токе воздуха (550 °С, 2 ч) и восстанавливали водородом (4 ч, 380 °С).

Опыты проводили на установке проточно-го типа в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора объемом 5 см³ при атмосферном давлении в интервале температуры 300–380 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отношении H₂:сырье, равном 5. Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом⁶.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований влияния концентрации лантана на каталитические свойства цеолита НЦВН в превращении смеси ксилолов и этилбензола приведены в табл. 1. Видно, что на немодифицированном НЦВН в основном протекает диспропорционирование и трансалкилирование ксилолов и этилбензола, в результате чего образуются бензол, толуол, триметил-, метилэтил- и диэтилбензолы. Изомеризация *m*-ксилола и этилбензола протекает незначительно. При 350 °С прирост содержа-

ния *n*-ксилола в катализате составляет всего 3.6% мас., тогда как содержание ароматических углеводородов C₉-C₁₀ достигает 7.9% мас. Увеличение температуры реакции до 380 °С способствует в основном росту до 9.3% мас. содержания ароматических углеводородов C₉-C₁₀. Протекание реакций диспропорционирования и трансалкилирования обусловлено наличием сильных брэнстедовских кислотных центров на поверхности НЦВН¹⁰.

Модифицирование НЦВН лантаном в количестве 1.0–5.0 % мас. оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Увеличение содержания лантана в цеолите до 3.0% мас. приводит к росту содержания *n*- и *o*-ксилолов в катализате до 17.6–18.0 % мас. и 17.1–17.7 % мас. соответственно. При этом наблюдается снижение содержания в катализате ароматических углеводородов C₉-C₁₀ в 1.8–2.0 раза. Дальнейшее увеличение концентрации лантана в НЦВН до 5.0% мас. не приводит к росту его изомеризующей активности. Дополнительное модифицирование катализатора 3%La/НЦВН платиной повышает его изомеризующую активность и снижает скорость протекания побочных реакций (табл. 2). В интервале температур 350–380 °С на Pt-содержащем образце содержание *n*-ксилола в катализате достигает 8.4–18.8 % мас., а содержание побочных ароматических углеводородов

снижается до 2.4–3.2 % мас.. Модифицирование биметаллического катализатора Pt-La/НЦВН кобальтом в количестве 0.2% мас. существенно увеличивает изомеризующую активность и значительно подавляет протекание реакций диспропорционирования и трансалкилирования. Содержание *n*- и *o*-ксилолов в катализате возрастает до 21.8 и 20.4 %мас. соответственно. При 350 °С содержание ароматических углеводородов снижается до 0.9% мас.

На рис. 1 приведена зависимость изомеризующей селективности от состава катализатора. Видно, что при увеличении содержания лантана в НЦВН до 5.0% мас., изомеризующая селективность возрастает с 80.1 до 90.8 %. Введение в состав катализатора 3.0%La/НЦВН платины в количестве 0.5% мас. приводит к росту изомеризующей селективности до 94.5%. Модифицирование платиносодержащего катализатора кобальтом в количестве 0.2–0.3 %мас. способствует дальнейшему росту изомеризующей селективности (98.1–98.8 %). Среди исследуемых катализаторов наиболее высокий выход *n*- и *o*-ксилолов (21.6 и 20.6 % мас. соответственно) достигнут на полиметаллическом катализаторе 0.5%Pt/0.2%Co/3.0%La/НЦВН. В присутствии полиметаллического катализатора при 350–380 °С селективность изомеризации достигает 97.3–98.1%.

Таблица 1

Влияние концентрации лантана на изомеризующую активность цеолита НЦВН при различных температурах

Состав сырья	Содержание в сырье, % мас.	НЦВН		1% La/НЦВН		3% La/НЦВН		5% La/НЦВН	
		350 °С	380 °С	350 °С	380 °С	350 °С	380 °С	350 °С	380 °С
Неароматические у/в C ₆ -C ₈ , бензол	1.6	5.5	6.3	4.4	4.9	3.4	3.7	2.9	3.2
Толуол	1.8	3.2	3.5	3.1	3.3	2.9	3.1	2.6	2.8
Этилбензол	18.7	11.9	11.2	13.0	11.8	12.8	12.0	13.3	12.6
<i>m</i> -ксилол	55.9	39.9	37.8	39.5	38	41.9	40.7	42.7	41.4
<i>p</i> -ксилол	10.7	14.2	15.1	16.9	16.3	18.0	17.6	17.8	17.4
<i>o</i> -ксилол	11.3	17.2	16.8	17.4	17.8	17.0	17.7	17.1	18.0
АрУ C ₉ -C ₁₀	-	7.9	9.3	5.7	7.9	4.0	5.2	3.6	4.6

Таблица 2

Влияние модифицирования катализатора 3%La/НЦВН платиной и кобальтом на его изомеризующую активность

Состав катализата, % мас.	0.5%Pt 3%La/НЦВН		0.5%Pt 0.2%Co 3%La/НЦВН		0.5%Pt 0.3%Co 3%La/НЦВН	
	350 °С	380 °С	350 °С	380 °С	350 °С	380 °С
Неароматические у/в C ₆ -C ₈ , бензол	2.6	3.2	1.9	2.4	1.8	2.3
Толуол	2.7	2.9	2.1	2.6	2.0	2.4
Этилбензол	11.8	10.6	1.8	9.3	11.0	9.7
<i>m</i> -ксилол	43.5	42.6	42.1	42.8	43.3	43.1
<i>p</i> -ксилол	18.5	18.7	21.8	21.6	21.2	20.9
<i>o</i> -ксилол	18.4	18.8	20.4	20.6	20.7	21.4
АрУ C ₉ -C ₁₀	2.4	3.2	0.9	1.2	1.1	1.4

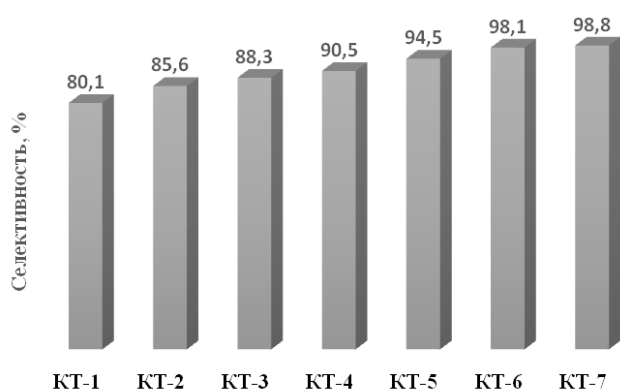


Рис. 1. Зависимость изомеризующей селективности от природы катализатора: температура реакции 350 °C; KT-1 – HЦВН; KT-2 – 1% La/HЦВН; KT-3 – 3% La/HЦВН; KT-4 – 5% La/HЦВН; KT-5 – 0.5% Pt 3% La/HЦВН; KT-6 – 0.5% Pt/3% La/0.2% Co/HЦВН; KT-7 – 0.5% Pt/3% La/0.3% Co/HЦВН

Таким образом, модифицирование цеолита HЦВН лантаном, кобальтом и платиной оказывают промотирующее влияние на его изомеризующую селективность в процессе превращения смеси ароматических углеводородов C₈. Изомеризующая селективность существенно зависит от природы и концентрации модификатора. Увеличение концентрации лантана в составе HЦВН до 3.0% мас. приводит к увеличению изомеризующей селективности с 80.1 до 88.3 %. Дополнительное модифицирование La-содержащего катализатора платиной (0.5% мас.) и кобальтом (0.2% мас.) способствует росту изомеризующей селективности до 98.1%.

Литература

1. Глотов А.П., Ролдугина Е.А., Артемова М.И. и др. Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита // ЖПХ. – 2018. – Т.91, №8. – С.1173-1183.
2. Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M. and etc. Bizeolite Pt/ZSM-5:ZSM-12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C8 fraction with various ethylbenzene content // Catalysis Today. – 2021. – V.378. – Pp.83-95.
3. Glotova A., Vutolkina A., Artemova M. and etc. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // Applied Catalysis A: General. – 2020. – V.603. – Pp.117764.
4. Rahbari Z.V., Khosravan M, Kharat A.N. Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in *m*-xylene isomerization reaction // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2017. – V.31, №2. – Pp.281-289.
5. Laforge S., Martin D., Paillaud J.L, Guisnetam M. *m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions // Journal of Catalysis. – 2003. – V.220, №1. – Pp.92-103.
6. Керимли Ф.Ш., Магяррамов А.М., Азмамедова Х.М., Мамедов С.Э. Изомеризация *m*-ксилола на полиметаллических цеолитных катализаторах // Журнал химических проблем. – 2016. – №4. – С.390-393.
7. Al-Khattaf S. Enhancing *p*-xylene selectivity during *m*-xylene transformation using mildly pre-coked ZSM-5 catalyst // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2007. – V.46, №10. – Pp.964-974.
8. Golabek K., Tarach K.A., Marek K.G. Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – V.192. – Pp.361-367.

References

1. Glotov A.P., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Vinokurov V.A., Roldugina E.A., Egazar'yants S.V., Maksimov A.L. [Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol.91, no.8, pp.1353-1362.
2. Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M. and etc. [Bizeolite Pt/ZSM-5: ZSM-12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C8 fraction with various ethylbenzene content]. *Catalysis Today*, 2021, vol.378, pp.83-95.
3. Glotova A., Vutolkina A., Artemova M. and etc. [Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction]. *Applied Catalysis A: General.*, 2020, vol.603, p.117764.
4. Rahbari Z.V., Khosravan M, Kharat A.N. [Dealumination of mordenite zeolite and its catalytic performance evaluation in *m*-xylene isomerization reaction]. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2017, vol.31, no.2, pp.281-289.
5. Laforge S., Martin D., Paillaud J.L, Guisnetam M. [*m*-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions]. *Journal of Catalysis*, 2003, vol.220, no.1, pp.92-103.
6. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Azmamedova H.M., Mamedov S.E. *Izomerizatsiya m-ksilola na polimetallicheskikh tseolitnykh katalizatorakh* [Isomerization of *m*-xylene on polymetallic zeolite catalysts]. *Zhurnal khimicheskikh problem* [Journal of Chemical Problems], 2016, no.4, pp.390-393.
7. Al-Khattaf S. [Enhancing *p*-xylene selectivity during *m*-xylene transformation using mildly pre-coked ZSM-5 catalyst]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2007, vol.46, no.10, pp.964-974.

9. Керимли Ф.Ш., Магетрамов А.М., Мамедов С.Э., Азмamedова Х.М. Изомеризация смеси ксилолов и этилбензола на полиметаллическом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2017.— №9.— С.21-22.
10. Иванов С.И., Ростанин Н.Н., Неведов Б.К. Исследование каталитических свойств цеолита HCBH в реакции превращения *n*-гексана // Нефтехимия.— 1997.— №2.— С.124-126.
8. Golabek K., Tarach K.A., Marek K.G. [Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol.192, pp.361-367.
9. Karimli F.Sh., Maharramov A.M., Mamedov S.E., Azmamedova Kh.M. *Izomerizatsiya smesi ksilolov i etilbenzola na polimetallicheskom katalizatore* [Isomerization of a mixture of xylenes and ethylbenzene on a polymetallic catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2017, no.9, pp.21-22.
10. Ivanov S.I., Rostanin N.N., Nefedov B.K. *Issledovanie kataliticheskikh svoystv tseolita TsVN v reaktsii prevrasheniya n-geksana* [Study of catalytic properties of zeolite HCBH in the reaction of conversion of *n*-hexane]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 1997, no.2, pp.124-126.