

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.128.547.312.2:661.183.6

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ Rh-La/HZSM-5 В РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ
БЕНЗОЛА****Эйюб Сабит оглы Мамедов¹, Наргиз Фирудин гызы Ахмедова²,
Сабит Эйюб оглы Мамедов², Айтен Закир гызы Мамедова³**¹ Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова² Бакинский государственный университет³ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности**Автор, ответственный за переписку:** Эйюб Сабит оглы Мамедов,
eyyub-84@mail.ru

Аннотация. Для решения проблемы аннигиляции побочной реакции превращения метанола в олефины (МТО), увеличения селективности по ксилолам, особенно по *n*-ксилолу, и стабильности работы катализаторов, используемых в реакции метилирования бензола, проведено двухкомпонентное модифицирование цеолита HZSM-5 лантаном и родием. Катализаторы охарактеризованы методами РФА, ИК-Фурье-спектроскопии, термопрограммированной десорбции аммиака, измерением удельной поверхности и пористости методами ВЕТ и ВЈН. Метилирование бензола проводили в проточном реакторе идеального вытеснения при температуре 380 °С, мольном отношении бензола и метанола, равном 1:1, в потоке водорода. Двухкомпонентная модификация HZSM-5 привела к снижению плотности сильных кислотных центров, образованию металлических центров, уменьшению объема пор и возрастанию мезопористости катализатора, что, в свою очередь, привело к аннигиляции побочных реакций, увеличению селективности по *n*-ксилолу и повышению стабильности работы катализатора. Биметаллический катализатор Rh-La/HZSM-5 полностью аннигилирует побочную реакцию МТО, демонстрирует высокую селективность по *n*-ксилолу (71,2%) и стабильность работы (80 ч).

Ключевые слова: метилирование бензола, *n*-ксилол, Rh-La/HZSM-5, стабильность катализатора

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-5-342-354

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Азербайджана.

Для цитирования: Мамедов Э.С., Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э., Мамедова А.З. Каталитическая активность биметаллических катализаторов Rh-La/HZSM-5 в реакции метилирования бензола // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 5. С. 342–354.

CATALYTIC ACTIVITY OF BIMETALLIC Rh-La/HZSM-5 CATALYSTS IN THE METHYLATION REACTION OF BENZENE

Eyyub S. Mammadov¹, Nargiz F. Akhmedova², Sabit E. Mammadov²,
Aytan Z. Mamedova³

¹ Branch of Lomonosov Moscow State University

² Baku State University

³ Azerbaijan State University of Oil and Industry

Corresponding author: Eyyub Sabit oglu Mammadov, eyyub-84@mail.ru

Abstract. To solve the problem of annihilation of the MTO (methanol-olefin) side reaction, increase the selectivity for xylenes, especially p-xylene, and the stability of catalysts used in the benzene methylation reaction, a two-component modification of HZSM-5 zeolite with lanthanum and rhodium was carried out. The catalysts were characterized by XRD, IR-Fourier, TPD-NH₃, BET and BJH methods. Benzene methylation was carried out in a flow reactor of ideal displacement at a temperature of 380 °C, with a molar ratio of benzene:methanol equal to 1:1 in a hydrogen stream. Bi-componently modification of HZSM-5 led to a decreasing in the density of strong acid centers, to the formation of metal centers, to decreasing in pore volume and an increase in the mezoporousness of the catalyst, which play a major role in the annihilation of side reactions, increasing of p-xylene selectivity and stability. The bimetallic Rh-La/HZSM-5 catalyst completely annihilates the MTO side reaction and demonstrates the high selectivity (71.2%) of p-xylene and stability (80 h).

Keywords: benzene methylation, p-xylene, Rh-La/HZSM-5, catalyst stability

Financial Support. The work was supported by the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

For citation: Mammadov E.S., Akhmedova N.F., Mammadov S.E., Mamedova A.Z. Catalytic Activity of Bimetallic Rh-La/HZSM-5 Catalysts in the Methylation Reaction of Benzene // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 5. S. 342–354.

Толуол и ксилолы являются промежуточными химическими соединениями в тонком органическом синтезе, производстве полиэфиров, волокон, пластических масс, а также находят широкое применение в качестве растворителей [1, 2]. В промышленном масштабе толуол и ксилолы производят из углеводородного сырья в процессах каталитического крекинга, риформинга, диспропорционирования и пиролиза [2, 3]. Однако в связи с истощением запасов нефти и возникающими экологическими проблемами при переработке углеводородного сырья большой интерес вызывает поиск альтернативных путей получения толуола, этилбензола и ксилолов, особенно *n*-ксилола и паразамещенных алкилбензолов [4–8]. Использование метанола, получаемого из синтез-газа, а также биоэтанола в качестве алкилирующего агента вызывает большой практический интерес как альтернативный способ получения алкилароматических углеводородов [9–12].

В настоящее время в нефтехимической промышленности большой интерес вызывает получение ксилолов путем каталитического алкилирования бензола метанолом [13–14]. Для осуществления этого процесса рассматриваются катализаторы на основе цеолита ZSM-5, которые благодаря высокой формоселективности широко используются в нефтехимической промышленности [15].

Однако в присутствии катализаторов на основе ZSM-5 при алкилировании бензола метанолом наряду с ксилолами образуется нежелательный этилбензол, имеющий близкую температуру кипения с *m*- и *n*-ксилолами, что вызывает большие трудности при их разделении [16]. Кроме того, побочные реакции изомеризации этилбензола или его деалкилирования могут быть причиной потери ксилолов [16, 17]. Понятно, что создание катализаторов алкилирования бензола метанолом, предотвращающих образование этилбензола и обеспечивающих высокую селективность

образования толуола и ксилолов может быть весьма выгодным с коммерческой точки зрения.

При алкилировании бензола метанолом авторами работ [18–20] выявлено, что конверсия бензола и селективность по ксилолам существенно зависят от размера микропор, мольного соотношения Al/Si, а также условий реакции (температуры, времени контакта, мольного отношения бензола к метанолу). Однако в ходе процесса часть метанола, не вступившего в реакцию алкилирования, в результате вторичных реакций превращается в алкены и алканы, которые участвуют в образовании нежелательного этилбензола и дезактивируют катализатор [18]. В работах [5, 16–18] было показано, что этилбензол может быть образован путем алкилирования бензола этиленом и этаном, а также алкилированием толуола метанолом по боковой цепи. При этом известно, что последняя реакция может протекать в присутствии цеолитов, модифицированных катионами щелочных металлов, обладающих основными центрами [21].

С помощью фосфатной модификации была проведена корректировка кислотности и осуществлено перераспределение кислотных центров пористого цеолита ZSM-5 [22]. Каталитические измерения с участием модифицированного катализатора показали, что в реакции метилирования бензола величина конверсии, селективность по толуолу и ксилолу увеличиваются. Фосфатная модификация эффективно подавляла образование этилбензола и изомеризацию ксилолов в *m*-ксилол. Однако при фосфатной модификации не удалось полностью устранить из системы олефины, которые играют ключевую роль в дезактивации катализатора.

В ряде работ [23, 24] путем изменения кислотности и создания металлических центров удалось существенно снизить образование этилбензола и повысить стабильность работы катализатора на основе цеолита ZSM-5. Следует отметить, что в реакции алкилирования бензола метанолом катализатор на основе HZSM-5, модифицированный наночастицами платины, за счет гидрирования алкенов в алканы обеспечивает высокую стабильность работы [16, 25].

Авторами работ [25, 26] было обнаружено, что добавки небольшого количества (0,1–0,5 мас.%) Pt и Ru к HZSM-5 значительно увеличивают его активность в гидрировании алкенов и снижают выход этилбензола. Между тем в опубликованных работах практически отсутствуют данные о влиянии модифицирования на селективность образова-

ния *n*-ксилола – самого ценного из изомеров ксилола. В связи с этим исследования, направленные на изучение влияния модифицирующих добавок к цеолиту HZSM-5 в целях аннигиляции побочной реакции МТО и повышения стабильности работы катализатора, являются весьма актуальными.

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния концентрации модифицирующих добавок лантана и родия на селективность образования целевых продуктов толуола и ксилолов (особенно *n*-ксилола), а также на стабильность работы катализатора в реакции метилирования бензола.

Экспериментальная часть

Материалы

Для приготовления катализатора и проведения реакции алкилирования использовали следующие реагенты: цеолит HZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равным 40 (ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия), нитрат лантана гексагидрат (Sigma Aldrich, CAS No:10277-43-7, чистота 99,9%), родия(III) хлорид гидрат $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, чистота 99,95%), бензол (Sigma Aldrich CAS No71-43-2, чистота >99,8%), метанол («ч.д.а.», 106009.5000, Мерск).

Синтез катализаторов

Исходный цеолит прокаливали при 550 °С в течение 4 ч для перевода в H-форму. Приготовление катализаторов La/HZSM-5 и RhLa/HZSM-5 включало пропитку цеолита HZSM-5 методом пропитки по влагоемкости растворами нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и хлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Образцы, содержащие как лантан, так и родий были приготовлены методом двухэтапной пропитки, при которой нитрат лантана с концентрацией 0,01 М вводили в HZSM-5, перемешивая в течение 2 ч при 80 °С. После этого образец сушили при 110 °С в течение 6 ч и прокаливали при 550 °С в течение 4 ч. Далее при перемешивании к прокаленному катализатору добавляли раствор хлорида родия с концентрацией 0,001 М при температуре 80 °С. Перемешивание продолжали до тех пор, пока суспензия не превращалась в кашицу. Сушку образца проводили при 110 °С (4 ч), а прокалику на воздухе – в течение 4 ч при 550 °С. Таким образом, были приготовлены катализаторы на основе HZSM-5, содержащие металлы в определенном количестве: 2,0 мас.% La; 3,0 мас.% La; 4,0 мас.% La; 0,01 мас.% Rh и 3,0 мас.% La; 0,05 мас.% Rh и 3,0 мас.% La; 0,1 мас.% Rh и 3,0 мас.% La; 0,15 мас.% Rh и 3,0 мас.% La.

Характеристика синтезированных катализаторов

Анализ катализаторов методом Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье). Фурье-спектроскопические спектры алюмосиликатного каркаса были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker ALPHA II. Результаты измерений образцов катализаторов регистрировали в области от 500 до 1500 см^{-1} .

Порошковый рентгеноструктурный анализ. Для получения рентгенограмм порошкового рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометр RIGAKU MINIFLEX с CuK_α -излучением ($\lambda = 0,1505$ нм, шаг 0,021 град.), используя скорость сканирования 14,7 с/шаг.

Температурно-программированная десорбция аммиака (NH_3 -TPD). Кислотные свойства катализаторов определяли методом NH_3 -TPD на сорбционном анализаторе УСГА «Унисит» с использованием методики, описанной в [10].

Анализ текстурных характеристик катализаторов. Текстурные характеристики катализаторов определяли методом низкотемпературной (-196 °C) адсорбции азота с помощью анализатора площади поверхности и пористости ASAP-2010 фирмы Micrometrics. Около 0,22 г образца дегазировали при 300 °C в течение 4 ч в условиях высокого вакуума ($1 \cdot 10^3$ Па). Удельную площадь поверхности катализаторов определяли по Брунауэру–Эммету–Теллеру (БЭТ), объем микропор, мезопор и распределение пор по размерам рассчитывали с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда (BJH).

Каталитический тест

Реакцию метилирования бензола проводили в проточной установке с кварцевым реактором (длина 15 см, внутренний диаметр 1,0 см) с загрузкой 1,5 г катализатора (размер частиц 0,5–0,8 мм) при температуре 380 °C, объемной скоростью подачи сырья 2,0 ч^{-1} в потоке водорода (45 мл/мин). Перед проведением экспериментов проводили активирование катализатора в потоке воздуха со скоростью 45 мл/мин в течение 3 ч при температуре 500 °C, а затем при 400 °C в течение 4 ч осуществляли восстановление в токе водорода со скоростью 50 мл/мин. В качестве сырья использовали смесь бензола и метанола с мольным отношением 1:1. Продукты реакции вместе с непрореагировавшими бензолом и метанолом конденсировали в холодильнике. Анализ газообразных продуктов реакции проводили с помощью газового хроматографа Agilent GC 782A, оснащен-

ного колонками Рогарас Q и молекулярным ситом марки «5А». Анализ жидких продуктов реакции проводили на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 мм $\times$ 0,25 мм $\times$ 0,25 мкм), с жидкой фазой ZB-1 [27].

Результаты и обсуждения.

На рис. 1 представлены рентгенограммы катализаторов HZSM-5, 3,0%La/HZSM-5, 0,1% Rh 3,0%La/HZSM-5 и 0,1% Rh 3,0%La/HZSM-5 (после регенерации). Видно, что все образцы показали типичные характерные дифракционные пики ZSM-5 при 8,2; 9,1; 23,4; 23,9 и 24,7 град. [28]. На рентгенограммах не наблюдаются характерные пики, приписываемые оксидам La_2O_3 и Rh_2O_3 . Это указывает на то, что модифицированные катализаторы сохраняют свою первоначальную кристаллическую структуру, характерную для ZSM-5, а нанесенные оксиды La_2O_3 и Rh_2O_3 находятся на поверхности катализатора в виде высокодисперсных частиц.

На рис. 2 показаны ИК-спектры в области колебаний алюмосиликатного каркаса (1600–500 см^{-1}) для немодифицированного и модифицированных катализаторов. Для всех образцов наблюдались полосы поглощения при 1220–1060 см^{-1} (внешние или внутренние асимметричные колебания), при ~ 800 см^{-1} (внешнее симметричное колебание) и при 539–542 см^{-1} (асимметричные валентные полосы), характерные для цеолита ZSM-5. Спектры FT-IR всех образцов были идентичны. Это позволяет предположить, что модификация солями лантана и родия в ходе синтеза не повлияла на строение алюмосиликатного каркаса цеолита ZSM-5.

На рис. 3 представлены результаты метилирования толуола метанолом в присутствии немодифицированного HZSM-5 и модифицированных образцов. В присутствии HZSM-5 алкилирование протекает неселективно. В жидких продуктах содержится достаточное количество побочных продуктов: этилбензол, этилтолуолы и более тяжелые ароматические углеводороды. Газообразные продукты представлены в основном этиленом и этаном.

Протекание основной (первичной) и побочных реакций метилирования бензола, согласно работам [14, 16, 18] и полученным нами данным, можно представить по схеме, показанной на рис. 4. Наличие сильных кислотных центров на поверхности HZSM-5 благоприятно влияет на конверсию бензола, но способствует протеканию нежелательных реакций, протекающих по маршрутам (3–9),

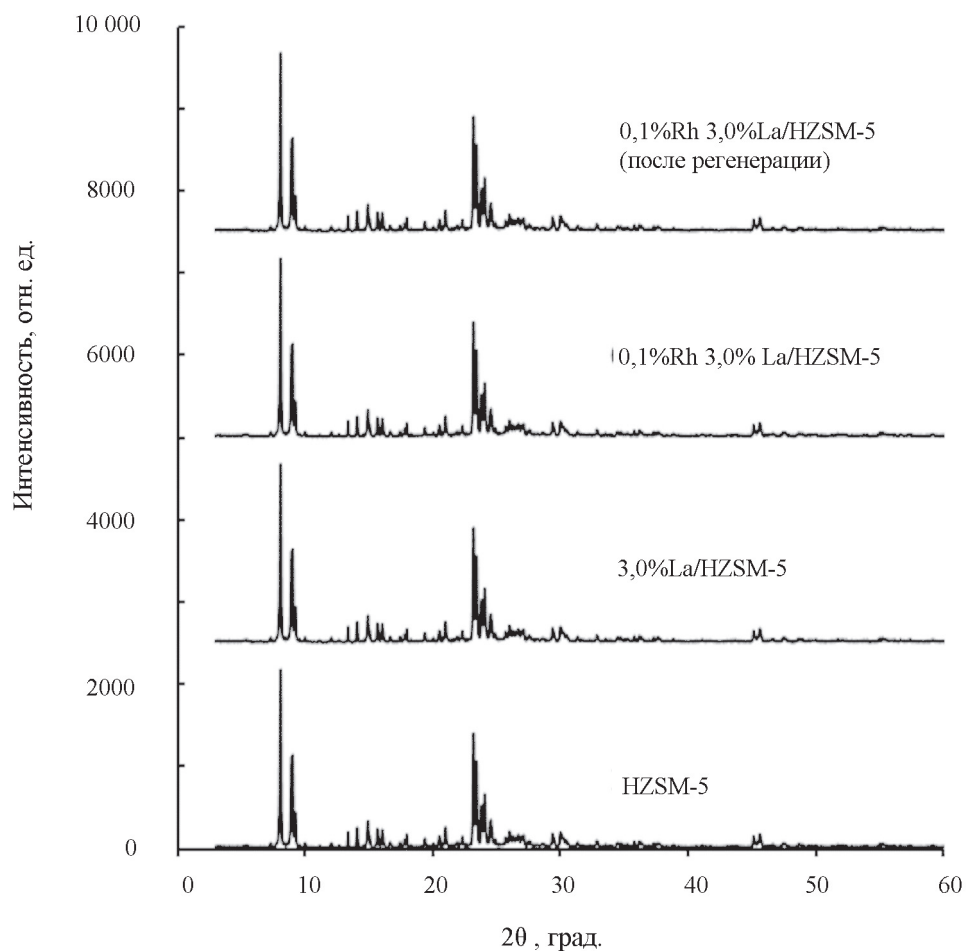


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов HZSM-5; 3,0%La/HZSM-5; 0,1%Rh 3,0% La/HZSM-5 и 0,1%Rh 3,0%La/HZSM-5 (после регенерации)

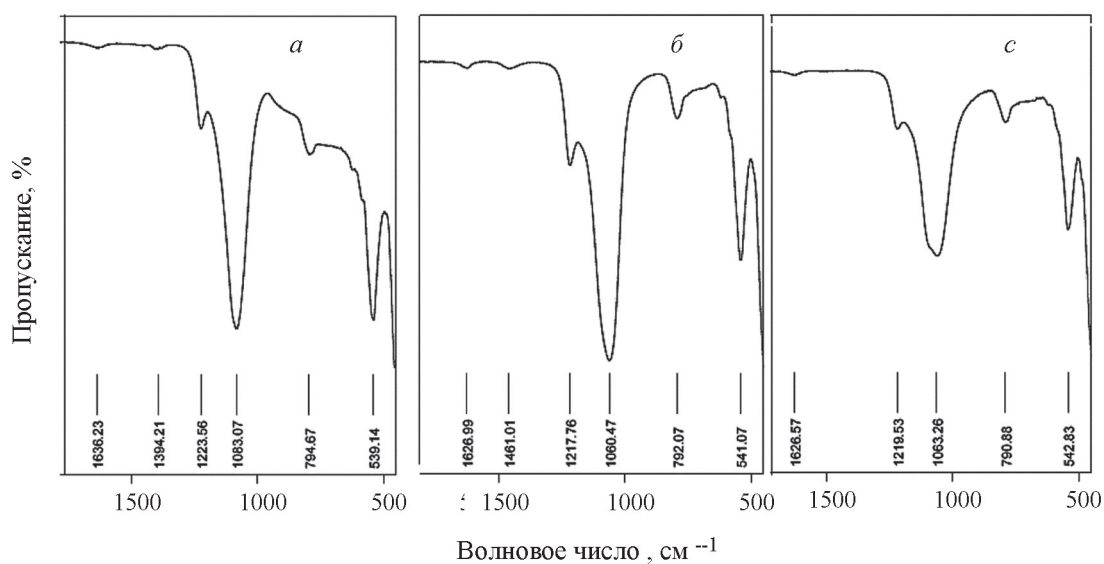


Рис. 2. ИК-спекты немодифицированного HZSM-5 (а) и модифицированных 3%La/HZSM-5 (б) и 0,1%Rh 3%La/HZSM-5 (с) катализаторов

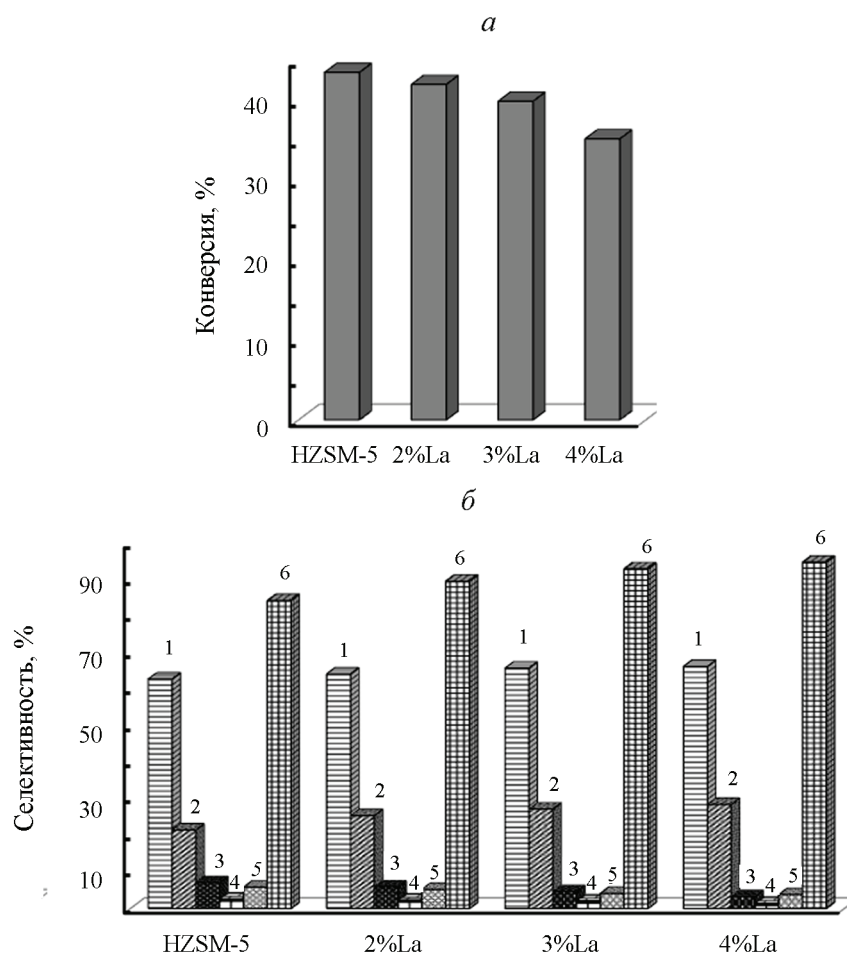


Рис. 3. Влияние содержания лантана в составе HZSM-5 на конверсию (а) и селективность (б) по продуктам в метилировании бензола: 1 – толуол, 2 – ксилолы, 3 – этилбензол, 4 – этилтолуол, 5 – другие, 6 – толуол+ ксилолы

что является причиной образования значительного количества побочных продуктов. На HZSM-5 селективность по сумме толуол и ксилолы составляет 84,3% при конверсии бензола, равной 43,4%. Селективность образования побочных продуктов

этилбензола и этилтолуола составляет соответственно 7,1 и 2,6% (рис. 3).

Модифицирование цеолита HZSM-5 лантаном в количестве 2,0–4,0 мас.% существенно изменяет селективность по продуктам (рис. 3, б).

Таблица 1

Влияние модифицирования на кислотные и структурные характеристики цеолита HZSM-5

Образец	Слабые кислотные центры, мкмоль/г, (100–300 °С)	Сильные кислотные центры, мкмоль/г, (300–600 °С)	Общая концентрация кислотных центров, мкмоль/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$V_{\text{общий}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}/V_{\text{пор}}$
HZSM-5	394	235	629	286	158	0,245	0,183	0,062	25,3
3%La/HZSM-5	329	158	487	244	146	0,212	0,124	0,088	41,1
0,1%Rh 3%La/HZSM-5	333	162	495	240	142	0,209	0,120	0,089	42,6

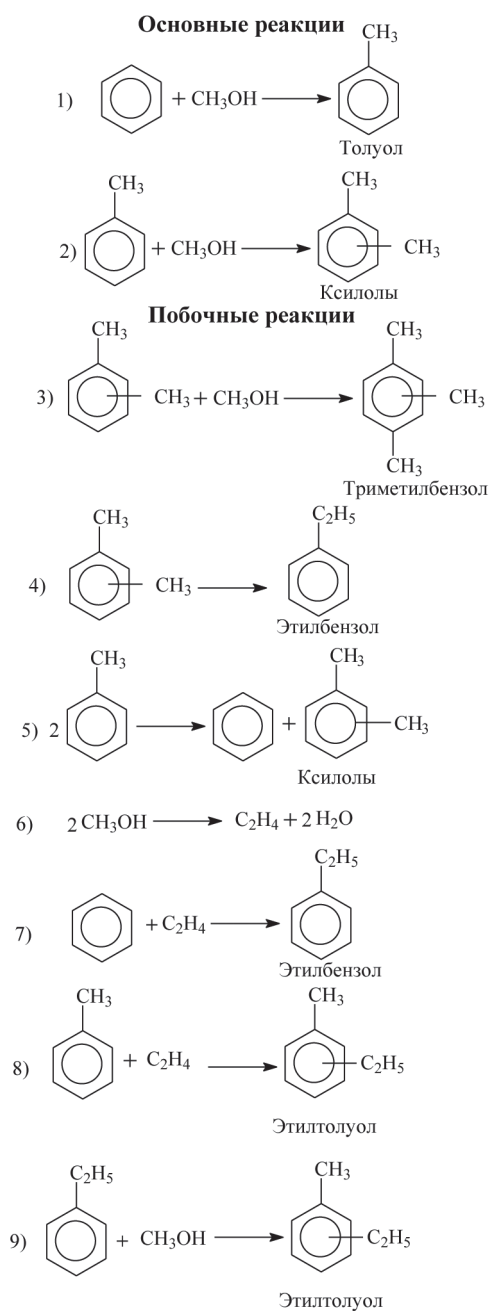


Рис. 4. Схема основных и побочных реакций метилирования бензола на HZSM-5

Увеличение концентрации лантана в катализаторе до 3,0 мас.% заметно снижает конверсию бензола с 43,4 до 39,8% (рис. 3, а), но приводит к значительному возрастанию общей селективности по толуолу и ксилолам (с 84,3 до 97,0%) (рис. 3, б). При этом происходит заметное снижение селективности по этилбензолу (с 7,1 до 4,6%) и этилтолуолам (с 2,6 до 2,1%). Дальнейшее увеличение концентрации лантана (4,0 мас.%) в катализаторе значительно уменьшает конверсию бензола (35,1%).

После модифицирования цеолита HZSM-5 лантаном наблюдается значительное возрастание *n*-изомера в смеси ксилолов. Цеолиты типа ZSM-5 известны как катализаторы, селективные по форме из-за наличия микропор с диаметром пор, близким к молекулярному диаметру продуктов [15]. Очевидно, происходит модифицирование пор и кислотных центров цеолита. Из рис. 5 видно, что с увеличением содержания лантана в цеолите HZSM-5 происходит возрастание его *para*-селективности в 2,0–2,4 раза. На образце, содержащем 4,0 мас.% лантана, достигается более высокая селективность по *n*-ксилолу (74,4%).

Наиболее оптимальным является катализатор 3%La/HZSM-5, на котором при высокой конверсии бензола (39,8 %) селективность по *n*-ксилолу составляет 71,2%.

Как показано в табл. 1, в результате модифицирования происходит уменьшение объема микропор, что, вероятно, связано с включением лантана в виде своего оксида в поры цеолита. Оценка катализаторов в реакции алкилирования бензола метанолом показывает, что модифицирование лантаном создает диффузионный барьер в микропорах, демонстрируя увеличение *para*-селективности. Введение добавок лантана в состав цеолита HZSM-5 снижает конверсию бензола, что обусловлено взаимодействием модификатора с мостиковыми гидроксильными группами, приводящим к уменьшению числа сильных кислотных центров цеолитного катализатора. Действительно, как видно из данных табл. 1, при увеличении содержания лантана в цеолите до 3,0 мас.% значительно уменьшается плотность сильных кислотных центров (с 235 до 158 мкмоль/г). Полученные данные согласуются с результатами, опубликованными нами ранее [29, 30]. Как было показано, при увеличении концентрации лантана с 1,0 до 5,0 мас.% в составе цеолита HZSM-5 происходит перераспределение кислотных центров: уменьшается концентрация сильных кислотных центров Бренстеда (В) и увеличивается концентрация образующихся катионных центров Льюиса (L) средней силы, что приводит к значительному снижению соотношения В/L. Снижение плотности сильных кислотных центров существенно снижает скорость побочных реакций и благоприятно влияет на селективность образования целевых продуктов. Модифицирование HZSM-5 лантаном заметно снижает содержание этилбензола и этилтолуола в продуктах реакции (рис. 6)

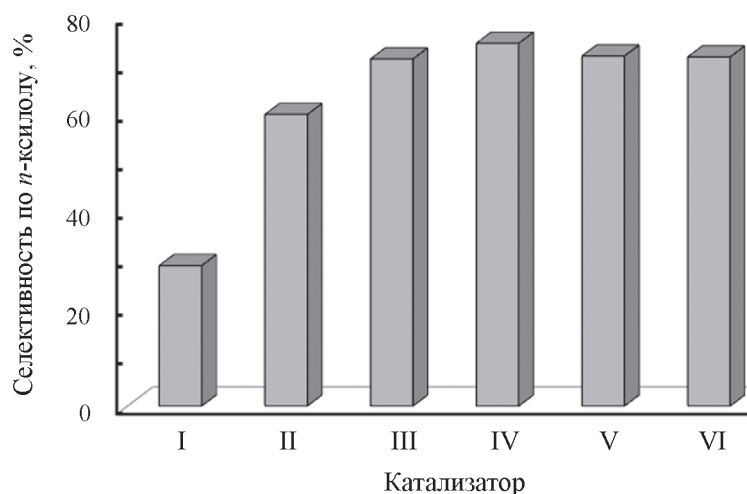


Рис. 5. Влияние концентрации La в цеолите на содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов: 1 – HZSM-5, 2 – 2%La, 3 – 3%La, 4 – 4%La, 5 – 0,1%Rh 3%La, 6 – 0,15%Rh 3%La

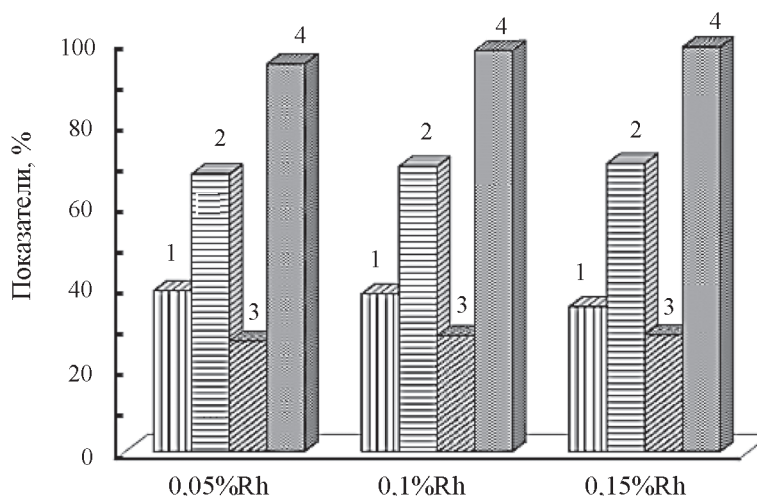


Рис. 6. Влияние концентрации Rh в составе катализатора 3%La/HZSM-5 на конверсию (1 – конверсия бензола) и селективность по продуктам (2 – толуол, 3 – ксилолы, 4 – толуол + ксилолы)

Дополнительное модифицирование образца 3%La/HZSM-5 родием в количестве 0,05–0,15 мас.% позволяет улучшить показатели процесса алкилирования. Увеличение содержания Rh в образце до 0,10 мас.% полностью подавляет образование этилбензола и этилтолуола, а общая селективность по толуолу и ксилолам достигает 98,4% (рис. 6). В присутствии 0,10 мас.% Rh в продуктах реакции практически отсутствует этилен. Дальнейшее увеличение содержания Rh в образце до 0,15 мас.% заметно снижает конверсию бензола. Таким образом, содержание 0,10 мас.% Rh можно считать оптимальным. В табл. 2 и на рис. 7 представлены результаты

влияния модифицирования цеолита HZSM-5 La и Rh на состав продуктов алкилирования и выход побочных продуктов (этилена, этана, этилбензола и этилтолуола). На немодифицированном HZSM-5 содержание этилена и этана составляет соответственно 0,22 и 0,18 мас.%, а содержание этилбензола достигает 3,08 мас.%. После модифицирования лантаном содержание этилена и этилбензола уменьшается соответственно до 0,15 и 1,80 мас.%, а содержание этана возрастает до 1,68 мас.%. Введение Rh в состав катализатора 3%La/HZSM-5 усиливает его гидрирующую активность, и при содержании 0,10 мас.% Rh в продуктах реакции практически отсутствуют этилен, этилбензол

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов алкилирования бензола метанолом на HZSM-5, La- и Rh-модифицированных катализаторах ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{CH}_3\text{OH} = 1:1$, $\nu = 2,0\text{ ч}^{-1}$)

Продукты	Состав продуктов, мас. %		
	HZSM-5	3%La/HZSM-5	0,1%Rh 3%La/HZSM-5
Этилен	0,22	0,15	0
Этан	0,18	1,68	3,52
Бензол	47,62	50,26	52,25
Толуол	27,25	26,03	26,68
Ксилолы	9,66	9,47	10,82
Этилбензол	3,08	1,80	0,01
Этилтолуол	1,13	0,81	0
Другие	10,86	9,40	6,72

и этилтолуол, а содержание этана возрастает до 3,52 мас.%. Возрастание содержания этана указывает на высокую активность Rh-катализатора в гидрировании этилена.

Таким образом, за счет высокой гидрирующей способности Rh образующийся в процессе реакции промежуточный продукт этилен полностью превращается в этан, что является причиной предотвращения алкилирования бензола и толуола этиленом (рис. 4, маршруты 7 и 8), а также изомеризации ксилолов в этилбензол (рис. 4, маршрут 4).

Степень влияния модифицирования цеолита HZSM-5 лантаном и родием на стабильность его работы показано на рис. 8. Видно, что на немодифицированном HZSM-5 в течение 10 ч конверсия бензола достигает максимума и составляет 45,2%, следовательно индукционный период катализатора составляет приблизительно 10 ч. Однако в дальнейшем конверсия бензола падает с высокой скоростью и в течение

30-часовой работы снижается до 21,8 %. На La-модифицированном образце максимальная конверсия бензола (41,6%) также достигается в течение 10 ч. Однако в отличие от HZSM-5 на этом образце значительное снижение конверсии бензола (25,7%) наблюдается после 50-часовой работы. Индукционный период Rh-содержащего катализатора достигается в течение первых 15 ч работы. Конверсия бензола достигает 40,8%. В течение последующих 80 ч конверсия бензола снижается всего на 2,0%. Дальнейшее увеличение продолжительности работы катализатора до 120 ч приводит к значительному снижению конверсии бензола (до 29,6%).

Таким образом, можно утверждать, что в результате модифицирования цеолита HZSM-5 лантаном и родием за счет значительного снижения скорости вторичных реакций происходит возрастание общей селективности по толуолу и ксилолам, содержания *n*-ксилола в смеси ксилолов, а также стабильность работы катализатора.

Т а б л и ц а 3

Параметр дезактивации (D) для катализаторов HZSM-5 и Rh La/HZSM-5 (условия реакции: $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 атм, $\nu = 1,0\text{ ч}^{-1}$, молярное соотношение бензола к метанолу 1:1)

Катализатор	X_0 , %	X_k	D, %	Кокс, мас. %
HZSM-5 ^a	43,4	21,8	49,7	10,8
0,1%Rh 3,0 %La/HZSM-5 ^b	38,4	36,3	5,5	2,7
0,1%Rh 3,0 %La/HZSM-5 ^c	38,4	29,6	22,9	5,8

X_0 – начальная конверсия бензола, X_k – конечная конверсия бензола, D – параметр дезактивации (*a* – 40 ч, *b* – 80 ч, *c* – 120 ч),

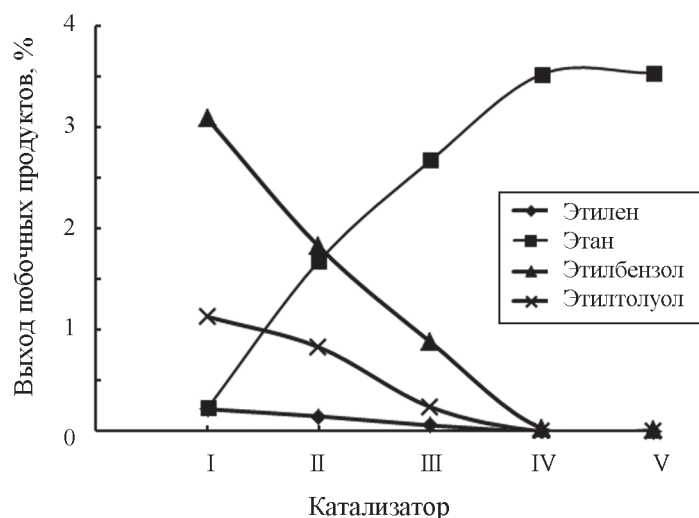


Рис. 7. Влияние модифицирования на выход побочных продуктов: I – HZSM-5, II – 3%La, III – 0,05%Rh 3%La, IV – 0,1%Rh 3%La, V – 0,15%Rh 3%La

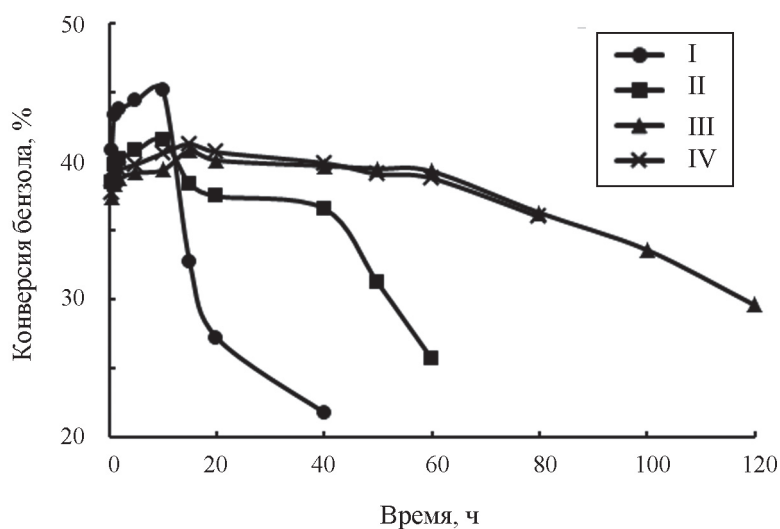


Рис. 8. Зависимость конверсии бензола от времени реакции (I – HZSM-5, II – 3%La/ HZSM-5, III – 0,1%Rh 3%La/HZSM-5, IV – 0,1%Rh 3%La/HZSM-5

Катализатор 0,1%Rh 3,0%La/HZSM-5 более стабилен, чем 3,0%La/HZSM-5 и HZSM-5.

В табл. 3 приведены данные об отложении кокса и параметры дезактивации катализаторов HZSM-5 и 0,1%Rh 3,0%La/HZSM-5 в зависимости от продолжительности реакции. Параметры дезактивации (Д) определяли по формуле:

$$Д = 100 \times [(X_0 - X_k) / X_0],$$

где X_0 и X_k – соответственно начальная и конечная конверсия бензола.

Видно, что катализатор HZSM-5 имеет гораздо большее значение параметра дезактивации Д, чем катализатор 0,1%Rh 3,0%La/HZSM-5. На катализаторе 0,1%Rh 3,0%La/HZSM-5 скорость образования кокса увеличивается после 80-часовой работы. Увеличение продолжительности работы биметаллического катализатора до 120 ч приводит к значительному возрастанию отложения кокса (5,8 мас.%). Однако конечная конверсия бензола для биметаллического катализатора

намного выше, чем для катализатора HZSM-5. Это означает, что степень блокировки кокса на катализаторе, модифицированном родием, ниже, чем на катализаторе HZSM-5, а содержание и распределение кокса на поверхности и в порах цеолита, вероятно, зависит от добавления родия. Оработанный биметаллический катализатор в течение 120 ч после регенерации полностью восстанавливает свою первоначальную активность. Рентгенограмма регенерированного катализатора указывает на сохранение его кристаллической структуры (рис. 1). Известно, что полимеризация этилена на сильных кислотных центрах цеолита может привести к образованию кокса (крупным молекулам или ароматическим соединениям), которые легко блокируют поры цеолита HZSM-5, что является причиной его дезактивации [31]. Для катализатора на основе цеолита HZSM-5, модифицированного родием, гидрирование этилена в этан подавляет образование коксовых отложений на катализаторе. Увеличение общей селективности по толуолу и ксилолам, *n*-ксилолу, а также стабильности работы катализатора можно объяснить изменением кислотных свойств, пористой структурой и образованием металлических центров в результате модифицирования.

Из данных, представленных в табл. 1 и на рис. 3, видно, что на немодифицированном HZSM-5, обладающем высокой плотностью сильных кислотных центров (235 мкмоль/г), кроме основной реакции интенсивно протекают вторичные реакции. Увеличение содержания лантана в цеолите до 3,0 мас.% снижает плотность сильных кислотных центров (до 158 мкмоль/г), что приводит к ослаблению проте-

кания вторичных реакций и возрастанию селективности по толуолу и ксилолу. Модифицирование цеолита HZSM-5 лантаном и родием влияет также на структурные характеристики. В результате модифицирования происходит уменьшение таких показателей, как объем микропор, возрастание объема мезопор и отношение $V_{\text{мезо}}/V_{\text{общий}}$, которые играют важную роль в возрастании *para*-селективности катализатора. Увеличение отношения $V_{\text{мезо}}/V_{\text{общий}}$ облегчает диффузию образующихся целевых продуктов (толуола и *n*-ксилола) из каналов цеолита в газовую фазу, что также является причиной увеличения стабильности катализатора.

Заключение

Модификация HZSM-5 путем лантановой и родиевой обработки привела к увеличению плотности средних кислотных центров, сужению пор, возрастанию мезопористости и появлению металлических центров, которые играют главную роль в возрастании селективности по целевым продуктам и стабильности работы катализатора.

Модификация цеолита HZSM-5 лантаном и родием эффективно подавляет образование этилбензола и этилтолуола, повышает его *para*-селективность и увеличивает стабильность работы катализатора. Катализаторы на основе HZSM-5, модифицированные лантаном и родием методом пропитки, можно успешно применять при разделении ксилолов от этилбензола. С их помощью можно повысить селективность образования *n*-ксилола и тем самым увеличить эффективность производства толуола и ксилолов в процессе метилирования бензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Degnan T.F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries // J. Catal. 2003. Vol. 216. N 1–2. P. 32 ([https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00105-7)).
2. Perego C., Ingallina P. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production // Green Chem. 2004 Vol. 6. N 6. P. 274 (DOI <https://doi.org/10.1039/B403277M>).
3. Tsai T.-C., Liu S.-B., Wang I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts // Appl. Cat. A: Gen. 1999. Vol. 181. P. 355 ([https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00396-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00396-2)).
4. Chuang Y.-Y., Ou M.F., Ho G., Du K.-J., Liu S.-B., Tsai T.-C. Selective mono-alkylbenzene disproportionation over silylated MFI zeolite // Catal. Today. 2022. Vol. 388–389. P. 134 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.020>).
5. Rui J., Lyu J., Hu H., Zhang Q., Wang Q., Li X. Synthesized high-silica hierarchical porous ZSM-5 and optimization of its reaction conditions in benzene alkylation with methanol // Chin. Chem. Lett. 2019. Vol. 30. N 3. P. 757 (<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.09.016>).
6. Mitsuyoshi D., Kuroiwa K., Kataoka Y., Nakagawa T., Kosaka M., Nakamura K., Suganuma S., Araki, Y., Katada N. Shape selectivity in toluene disproportionation into *para*-xylene generated by chemical vapor deposition of tetramethoxysilane on MFI zeolite catalyst // Micropor. Meso- por. Mat. 2017. Vol. 242. P. 118 (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.022>).

7. Wang D., Zhang J., Yang Y., Han S., An X., Dong P., Li G., Fan X. Process simulation for enhanced p-xylene production via aromatics complex integrated toluene methylation with low-cost methanol feedstock // *Chem. Eng. Res. Des.* 2023. Vol. 191 P. 184 (<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.01.003>).
8. Mahmudov K.T., Kerimli F.Sh., Mammadov E.S., Gurbanov A.V., Akhmedova N.F., Mammadov S.E. Catalytic disproportionation of ethylbenzene over Ln-modified HZSM-5 zeolites // *Petroleum Chemistry*. 2022. Vol. 4. N 2. P. 122 (DOI: 10.1134/S0965544122060147).
9. Christensen Ch.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. N 44. P. 13370 (<https://doi.org/10.1021/ja037063c>).
10. Mammadov E.S., Gahramanov T.O., Akhmedova N.F., Mammadov S.E., Mamedova A.Z., Ahmadov E.I. Effects of the Type and Loading of Rare-Earth Metals (Pr, Yb, Ho) on the para-Selectivity of HTsVM Zeolite in Toluene Ethylation // *Pet. Chem.* 2024. Vol. 64. P. 258 (<https://doi.org/10.1134/S0965544124010134>).
11. Huang F., Hong Z., Li L., Miao L., Gao X., Zhao G., Zhu Z. Shape-Selective Alkylation of Toluene with Ethanol over a Twin Intergrowth Structured ZSM-5: Modulation of Acidity and Diffusivity via Interface Engineering // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63. N 7. P. 3506 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c04325).
12. Mamedov I., Abasova Z., Javadova O., Iskakov R. Testing of n-butanol and eucalyptus essential oil as additives of cottonseed biodiesel-diesel blends // *Indian J. Chem. Technol.* 2023. Vol. 30. N 1. P. 2471 (DOI 10.56042/ijct.v30i2.65430).
13. Adebajo M.O., Howe R.F., Long M.A. Methylation of benzene with methanol over zeolite catalysts in a low pressure flow reactor // *Catal. Today*. 2000. Vol. 63, N 2–4. P. 471 ([https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00493-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00493-4)).
14. Dong P., Zhang Y., Li Z., Yong H., Li G., Dong J. Enhancement of the utilization of methanol in the alkylation of benzene with methanol over 3-aminopropyltriethoxysilane modified HZSM-5 // *Catal. Commun.* 2019. Vol. 123. P. 6 (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.023>).
15. Martinez C., Corma A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255. N 13–14. P. 1558 (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>).
16. Hu H., Zhang Q., Cen J., Li X. High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum // *Catal. Commun.* 2014. Vol. 57. P. 129 (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.017>).
17. Li J., Xiang H., Liu M., Wang Q., Zhu Zh., Hu Zh. The deactivation mechanism of two typical shape-selective HZSM-5 catalysts for alkylation of toluene with methanol // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 2639 (<https://doi.org/10.1039/C4CY00095A>).
18. Hu H., Lyu J., Rui J., Cen J., Zhang Q., Wang Q., Han W., Li X. The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. P. 2647 (<https://doi.org/10.1039/C5CY01976A>).
19. Christensen Ch.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. Vol. 44. P. (13370. <https://doi.org/10.1021/ja037063c>).
20. Christensen C.H., Johannsen K., Törnqvist E., Schmidt I., Topsøe H., Christensen Ch.H. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites // *Catal. Today*. 2007. Vol. 128. N 3–4. P. 117 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.082>).
21. Pertko O.P., Voloshyna Y.G., Kontsevoi A.L., Trachevsky V.V. Ethylbenzene formation and its conversion towards coke in the side-chain methylation of toluene on a basic X zeolite // *J. Porous Mater.* 2021. Vol. 28. P. 1713 (<https://doi.org/10.1007/s10934-021-01119-8>).
22. Rui J., Lyu J., Hu H., Zhang Q., Wang Q., Li X. Synthesized high-silica hierarchical porous ZSM-5 and optimization of its reaction conditions in benzene alkylation with methanol // *Chin. Chem. Lett.* 2019. Vol. 30. N 3. P. 757 (<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.09.016>).
23. Cen J., Zhang N., Hu H., Yao N., Li Z., Yang L., Feng F., Lu C., Li X. Synthesis of Hierarchical Porous Ti-ZSM-5: A High Active Catalyst for Benzene Alkylation with Methanol // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. N 6. P. 693 (<https://doi.org/10.3390/catal10060693>).
24. Wang X., Xu J., Qi G., Li B., Wang C., Deng, F. Alkylation of benzene with methane over ZnZSM-5 zeolites studied with solid-state NMR spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 4018 (<https://doi.org/10.1021/jp310872a>).
25. Hu H., Zhang Q., Cen J., Li X. Catalytic Activity of Pt Modified Hierarchical ZSM-5 Catalysts in Benzene Alkylation with Methanol // *Catal Lett.* 2015. Vol. 145. P. 715 (<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1458-3>).
26. Wang D., Li Y., Zhao Y., Ji D., Dong P., Li G. Study on the reaction strategy of directional alkylation fulfilled by controlling the adsorption pose of benzene and methanol in space with Ru/HZSM-5 // *BMC Chem.* 2021. Vol. 15. P. 35 (<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00761-2>).
27. Mamedov E.S., Babayeva B.A., Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Kerimli F.Sh. Production of High-Octane Gasolines from Bioethanol on Zn-Modified HZSM-5 Zeolite // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2022, Vol. 77. N. 4.

- P. 222 (<https://doi.org/10.3103/S002713142204006X>).
28. Koningsveld H.V., Jansen J.C., Bekkum H.V. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5 // *Zeolites*. 1990. Vol. 10. P. 235 ([https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90134-1)).
29. Abdullaeva N.M., Voskressenskii L.G., Akhmedova N.F., Mamedov S.E. Alkylation of Toluene with Isopropanol on Lanthanum Modified ZSM-5 Zeolite // *Pet. Chem.*, 2021. Vol. 61. N 2. P. 190 (DOI:10.1134/S0965544121020018).
30. Babaeva T.A., Mamedova A.Z., Makhmudova N.I., Akhmedov E.I., Mamedov S.E. Methanol conversion into C₂–C₄ olefins and p-xylene over high-silica TsVN type zeolite modified with lanthanum // *Chem. Sus. Develop.* 2025. Vol. 33. N 4. P. 381 (DOI: 10.15372/CSD2025667).
31. Geng R., Liu Y., Guo Y., Wang P., Dong M., Wang S., Wang J., Qin Zh., Fan W. Structure Evolution of Zn Species on Fresh, Deactivated, and Regenerated Zn/ZSM-5 Catalysts in Ethylene Aromatization // *ACS Catal.* 2022. Vol.12. N. 23. P. 14735 (<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04074>).

Информация об авторах

Эйюб Сабит оглы Мамедов – зам. декана химического факультета филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, канд. хим. наук (eyyub1984@mail.ru);

Наргиз Фирудин гызы Ахмедова – науч. сотр. лаборатории металлокомплексных катализаторов, канд. хим. наук (n_akhmed@mail.ru);

Сабит Эйюб оглы Мамедов – профессор кафедры физической и коллоидной химии, докт. хим. наук (sabitmamedov51@mail.ru);

Айтен Закир гызы Мамедова – доцент кафедры нефтехимической технологии и промышленной экологии Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, докт. философии по химии (ayten1551@mail.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 29.01.2026;
одобрена после рецензирования 06.03.2026;
принята к публикации 20.03.2026.