

UOT 544:544,344

## MÜXTƏLİF SİLİKAT MODULLU H-MORDENİT SEOLİTLƏRİ ÜZƏRİNDƏ TOLUOLUN BENZOL VƏ KSİLOLLARA DİSPORPORSİONLAŞMASI

A.M. Əliyev, V.Ş. Ağayev, Ə.Ə. Sarıcanov

*AMEA-nın akad. M.F. Nəgıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143 Bakı. H. Cavid pr., 29; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*Redaksiyaya daxil olub 12.12.2017*

*Sintetik və təbii mordenit seolitlərimüxtəlif qatılıqlı HCL turşusu ilə dekatyonlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış, alınan katalizator nümunələrinin rentgen-faza analiz olunmuşdur. Katalizator nümunələri üzərində 300-380°C temperatur intervalında toluolun benzol və ksilollara disproporsionlaşma reaksiyası aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17-20$  intervalında olan H-mordenit katalizatorları tədqiq olunan reaksiyada daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərir. Göstərilmişdir ki, sintetik mordenit seoliti, təbii mordenit seolitinə nisbətən yüksək aktivliyə malikdir.*

*Açar sözlər: disproporsionlaşma, ksilollar, benzol, seolit, mordenit, həcmi sürət*

### GİRİŞ

Benzol sintetik kauçukların, süni liflərin, yuyucu vasitələrin, etilbenzolun, malein anhidridinin və boyaların alınmasında və eləcə də sənayedə həlledici kimi istifadə olunur [1].

Ksilolların üç izomerlərindən ən əhəmiyyətlisi p-ksilol hesab olunur ki, o da dimetil tereftalat və tereftalat turşusunun alınmasında istifadə olunur. Onlar da öz növbəsində, poliefir liflərinin (lavsan) və plastik kütlələrin kütləvi istehsalında tətbiq olunur [1].

Sənayedə toluol, benzol və ksilollara nisbətən daha çox alındığından və toluolun istifadə sahəsi daha məhdud olduğundan onun disproporsionlaşma metodu ilə benzol və ksilollara çevrilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir [2].

Benzol və ksilolların əsas alınma mənbəyi benzin fraksiyasının katalitik reforminqi və neftin pirolizidir. Bu üsullarla

benzol və ksilolların çıxımı metoddan asılı olaraq müxtəlif nisbətlərdə dəyişir və onlara olan tələbat ödənilir [3]. Odur ki, benzol və ksilollara olan tələbat ildən ilə artdığı üçün onun yeni metodla istehsalına diqqət artırılır.

Son illər toluolu disproporsionlaşma reaksiyasında katalizator kimi müxtəlif tip seolitlərdən (X, Y, mordenit, ZSM) istifadə olunur. Tədqiq olunmuş seolitlər içərisində mordenit digər seolitlərə nisbətən aktivlik və selektivlikləri ilə seçilir [4,5]. Digər tərəfdən toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında silikat modulun ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \alpha$ ) mordenitin tərkibində dəyişməsinin onun katalitik aktivliyinin təsiri az öyrənilmişdir.

İşin əsas məqsədi toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında müxtəlif silikat modullu sintetik və təbii mordenit seolitlərinin müqayisəli katalitik aktivliklərinin öyrənilməsidir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Müəyyən miqdarda qranullaşdırılmış, dənəvərlərinin ölçüsü 3mm (açıq çəhrayı) sintetik Na-Mordenit ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ ) seoliti narınlaşdırılaraq 180-200°C temperaturda

quruducu şkafda qurudulduqdan sonra litrlik yumrudivli kolbaya yerləşdirilir və onun üzərində 0.1N HCl məhlulu əlavə edilir, bu qarışıq 90-95°C temperaturda 2saat

müddətində qarışdırılır. Alınan çöktümlü maye fazadan ayrılır və yenidən 0.1N HCl məhlulu ilə proses 2 dəfə təkrar olunur. Proses başa çatdıqdan sonra alınan çöktümlü yenidən 90-95°C temperaturda 2 saat müddətində 1N  $NH_4NO_3$  (yaxud  $NH_4Cl$ ) məhlulu ilə qarışdırılır, çöktümlü süzülür və distillə suyu ilə xlor ionlarından yuyulur, 80-120°C temperaturda quruducu şkafda qurudulur, sonra 350°C-də 3 saat, 500-550°C temperaturda isə 2 saat termiki emal olunur. Digər nümunələr 0.5; 1.0; 2.0 və 3.0N HCl məhlulu ilə işlədilərək hazırlanır. Eyni metodla Naxçıvan MR-nın Çananab yatağının təbii

mordenit ( $\alpha=9.6$ ) seolitinin dekaltonlaşdırılması (0.1N HCl məhlulu ilə) və dealtminiumlaşdırılması (2N HCl məhlulu ilə,  $\alpha=19$ ) formaları alınmışdır.

Alınan katalizator nümunələrin rentgen faza analizi Rentgen difraktometr (Bruker-D2 Phaser, Germany) cihazı vasitəsilə aparılıb. İlk təbii mordenit seolitinin kristallik dərəcəsi 72-74% olduğu halda, dealtminiumlaşmış formasının kristallik dərəcəsi 62-63% olmuşdur. Katalizator nümunələrinin silikat modulları ( $\alpha$ ) və kristallik dərəcəsi Cədvəl 1-də göstərilmişdir.

**Cədvəl 1.** Müxtəlif qatılıqlı HCl məhlulu ilə modifikasiya olunmuş sintetik mordenit nümunələrinin silikat modulları və kristallik dərəcələri

Nümunə	1	2	3	4	5	6	7	8
HCl qatılığı N	-	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	*	*
Silikat modulu, $\alpha$	10.0	10.2	10.9	14.1	17.0	17.8	25.0	50.0
Kristallik dərəcə	76.5	76.1	75.2	73.7	73.1	72.4	71.8	60.5

\*7-8 nümunələr [6] işdə olan metodla hazırlanmışdır.

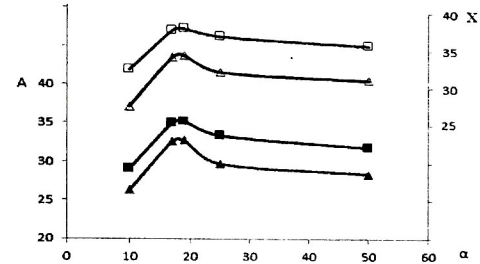
Cədvəl 1-dən görünür ki, H-Mordenit seolitinin silikat modulunun artması ilə kristallik dərəcəsinin azalması müşahidə olunur. Bu da HCl turşusunun iştirakı ilə seolit nümunəsinin dekaltonlaşdırılması və dealtminiumlaşdırılması zamanı kristal quruluşun müəyyən dərəcədə dağılmasına əsaslanır.

Reaksiya U formalı axın tipli reaktorda, 300-380°C temperatur intervalında, həcmi sürət 3 saat<sup>-1</sup>,  $H_2:CH(\text{toluol})=3:1$  mol nisbəti şəraitində atmosfer təzyiqində aparılır. Reaktora doldurulmuş katalizator nümunəsinin həcmi 3 sm<sup>3</sup>, dənəciklərin ölçüsü isə 0.25-0.63 mm təşkil edir. Reaktor elektrik spirali vasitəsilə qızdırılan və ventilyatorla təchiz olunmuş termostata yerləşdirilir və katalizator arqon (yaxud azot) mühitində (axın sürəti 1.0 l/saat) 350°C-də, 3 saat müddətində aktivləşdirildikdən sonra temperatur reaksiyanın aparılma temperaturuna qədər aşağı salınır və müəyyən həcmi sürətlə toluol verilir.

Toluol NE-1600 mikrodozatoru vasitəsilə elektrik spiralları ilə qızdırılan termostatik şkafda yerləşdirilmiş temperatur XMDT-6000 markalı termostanzimləyici ilə nizamlanan qarışdırıcıya verilir. Qarışdırıcıya hidrogen ayrıca xətt vasitəsilə daxil olur. Reaktorun yerləşdiyi termostadta stabil temperatur MICROMAX markalı mikroelektrotənzimləyici vasitəsilə nizamlanır. Qarışdırıcıda toluol və hidrogen götrüdükdən sonra tamamilə buxar halına keçir və toluol-hidrogen qarışığı reaktorun giriş qolu vasitəsilə reaksiya zonasına daxil olur. Reaksiya məhsulları və reaksiyaya daxil olmayan xammal hər 20 dəqiqədən bir reaksiya zonasından nümunəgötürücü ilgək yerləşən altıyollu kranlaaxın sürəti 1.0 ml/dəq qazdaşıyıcı (He) vasitəsilə birbaşa "DB-624" kolonkaları ilə təchiz edilmiş "Agilent 7820A" markalı qaz xromatoqrafına verilərək analiz olunur.

## NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

İlkin olaraq disproportsonlaşma reaksiyasında 300-380°C temperatur intervalında,  $v=3.0$  saat<sup>-1</sup> həcmi sürətdə,  $H_2:CH=3:1$  şəraitində silikat modulun sintetik H-Mordenit seolit nümunəsinin katalitik aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir (şəkil.1). Şəkil 1-dən görünür ki, tətbiq olunan temperaturda H-Mordenit seolitinin tərkibində silikat modulu ( $\alpha$ ) 10-dan 20-ə qədər artması benzol və ksilolların birgə çıxımının və reaksiyanın konversiyasının artmasına səbəb olur. Belə ki,  $\alpha=10$  olan H-Mordenit seolitində 380°C temperaturda, 3.0saat<sup>-1</sup> həcmi sürətdə reaksiyanın konversiyası 32.0%, benzol və ksilolların birgə çıxımı 29.1% olduğu halda (prosesin selektivliyi 90.9%),  $\alpha=18$  olan halda H-Mordenit nümunəsində həmin şəraitdə 32.4% konversiya ilə benzol və ksilolların birgə çıxımı 35.3% (prosesin selektivliyi 94.3%) təşkil edir.



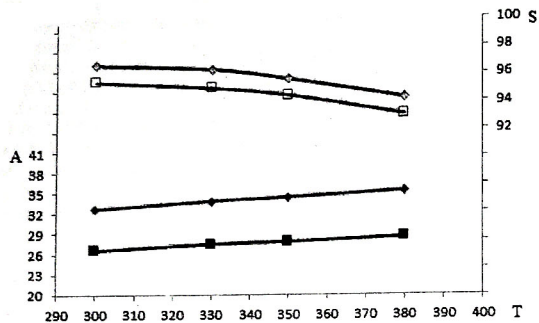
**Şəkil 1.** H-Mordenit sintetik seolitinin silikat modulunun 300 (▲, Δ) və 380°C (■ □) temperaturda toluolun disproportsonlaşma reaksiyasında  $\Sigma b+ks$  - in çıxımına (A) (■ ▲) və konversiyasına (X) (□ Δ) təsiri.  $V=3.0$  saat<sup>-1</sup>,  $H_2:CH=3.1$

Toluolun disproportsonlaşma reaksiyasında silikat modulu  $\alpha=17-20$  intervalında olan H-Mordenit nümunələri digər H-Mordenit nümunələri ilə müqayisədə yüksək aktivliyə malikdir (Şəkil1).

Silikat moduldan aslı olaraq mordenit seolitinin katalitik aktivliyinin fərqli olması mordenitin qəfəsindən alüminiumun kənarlaşdırılma dərəcəsindən aslı olması ilə əlaqədardır, bu da öz növbəsində seolit nümunələrinin turşu mərkəzlərinin sayının və gücünün azalmasına səbəb olur[7].

Sonrakı araşdırmalarda temperaturun və həcmi sürətin dekaltonlaşdırılması (DK) və dealtminiumlaşması (DA) sintetik və təbii mordenit seolit nümunələrinin katalitik aktivliklərinə və selektivliklərinə təsiri

öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl və şəkil 2-də verilmişdir. Cədvəl 2 və şəkil 2-dən görünür ki, dekaltonlaşdırılmış və dealtminiumlaşdırılmış nümunələrdə temperaturun 300°C-dən 350°C-ə yüksəlməsi benzol və ksilolların birgə çıxımının və konversiyasının artması ilə nəticələnir. Lakin temperaturun 300°C-dən 350°C-ə qədər artırıqda benzol və ksilolların birgə çıxımı nəzərə çarpmayan dərəcədə artır. Məsələn 300°C temperaturda 3.0saat<sup>-1</sup> həcmi sürət şəraitində dekaltonlaşdırılmış sintetik mordenit nümunəsində 94.3% selektivliklə benzol və ksilolların birgə çıxımı 26.9% malik olduğu halda, 350°C temperaturda uyğun olaraq 92.5 və 28.5%, 380°C temperaturda isə 90.9 və 29.1% təşkil edir.



Şəkil 2. Dealüminiumlaşmış sintetik ( $\alpha=17$ ) (◆, ◇) və təbii ( $\alpha=19$ ) (■, □) mordenit seolitlərinin üzərində toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında  $\Sigma b+ks$  - in çıxımının (A, ◆, ■) və selektivliyinin (S, ◇, □) temperaturdan asılılığı.  $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$ ,  $H_2:CH=3:1$

Lakin dealüminiumlaşmış sintetik mordenit nümunəsində ( $\alpha=18$ ) 300-350°C temperaturda,  $v=3.0 \text{ saat}^{-1}$  həcmi sürətdə, 96.8-95.3% selektivliklə eləcə də, benzol və ksilolların birgə çıxımı 32.8-34.4% dəyişdiyi

halda, 380°C temperaturda isə prosesin selektivliyində, benzol və ksilolların birgə çıxımında artım təcrübi olaraq müşahidə olunmur.

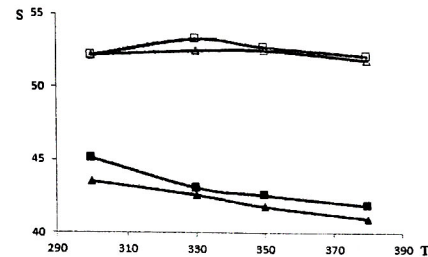
Cədvəl 2. Müxtəlif temperatur və həcmi sürətdə DK və DA sintetik (S) və təbii (T) mordenit seolitlərinin toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında katalitik aktivliyi. A-benzol və ksilolların birgə çıxımı, S-benzol və ksilollara görə selektivlik.  $H_2:CH=3:1$

t°C	V saat <sup>-1</sup>	A		S		A		S	
		DKSM	DKTM	DKSM	DKTM	DASM	DATM	DASM	DATM
300	3.0	26.9	20.5	94.3	92.3	32.8	26.6	96.8	95.7
	4.0	22.7	16.7	96.2	95.1	30.6	24.4	98.7	96.3
350	2.0	31.6	24.8	90.4	89.4	36.7	30.8	94.5	93.9
	3.0	28.5	23.0	92.5	91.5	34.4	27.8	95.3	94.6
380	4.0	26.7	21.9	94.7	93.9	31.2	26.1	97.5	95.6
	2.0	33.2	25.6	89.1	87.8	37.7	32.9	93.4	92.6
380	3.0	29.1	23.8	90.9	90.2	35.3	28.4	94.3	93.1
	4.0	27.3	22.4	93.2	92.6	32.8	26.2	96.1	94.8

Həcmi sürətin 2.0 saat<sup>-1</sup>-dən 4.0 saat<sup>-1</sup>-ə qədər artırılması prosesin konversiyası və əlavə məhsulların çıxımının azalması ilə nəticələnir. Bu da həcmi sürətin artdıqca müvafiq olaraq kontakt müddətinin azalması ilə əlaqədardır. Belə qanunauyğunluq dekalationlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış təbii mordenitdə də

müşahidə olunur.

Dealüminiumlaşdırılmış sintetik ( $\alpha=17$ ) və təbii ( $\alpha=19$ ) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturalarda benzol və ksilollara görə selektivliyinin dəyişikliyi Şəkil 3-də göstərilmişdir.



Şəkil 3. Dealüminiumlaşdırılmış sintetik ( $\alpha=17$ ) və təbii ( $\alpha=19$ ) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturalarda benzol (■, ▲) və ksilollara (□, △) görə selektivliyi.  $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$ ,  $H_2:CH=3:1$ , (■, □)-sintetik mordenit, (▲, △)-təbii mordenit.

Şəkil 3-dən görünür ki, dealüminiumlaşdırılmış sintetik mordenit, dealüminiumlaşdırılmış təbii mordenitə nisbətən həm benzol, həm də ksilollara görə yüksək selektivlik göstərir.

Beləliklə təcrübi nəticələr əsasında aydın olur ki, toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında katalizatorun aktivlik və selektivliyini seolitlərin tərkibindəki silikat modulun dəyişməsi ilə nizamlamaq mümkündür.

## REFERENCES

- Kapkin V.D., Savineckaja G.A., Chapurin V.I. Technology of organic synthesis. Moscow: Himiya Publ. 1987, pp.188-194.
- Hudec R., Novansky J., Morakek S., Silhar S. Disproportionation of toluene on zeolite catalysts. *Ropa a uhlie*. 1982, vol. 24, no. 3, pp. 134-140.
- Tsai T.C., Liu S.B., Wang I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl Catal. A: General*. 1999, vol.181, pp.355-398.
- Butler I.R., Xiao X., Hall Rosa. Toluene disproportionation catalyst, Patent US 20100041934 A1. 2010
- Hak Sung Lee, Byung Kyu Kim. Toluene disproportionation over metal loaded mordenites, Bok Soo Park. *Korean J. of Chem. Eng.* 1990, no.4, pp. 243-249.
- Mishin I.V., Kljachko-Gurvich A.L., Rubinshtejn A.M. On some factors regulating the depth of mordenite dealumination. *Izvestiya AN SSSR - Russian Chemical Bulletin*. 1973, no. 2, pp. 445-446.
- Soltanov R.I., Paukshtis E.A., Dadashov B.A., Sarydzhanov A.A. i dr. Bonds between thermodynamic and kinetic parameters of interaction and transformation of m-xylene on acid sites of dealuminated mordenites. *AMEAmeruzeler -Reports*. 1989, no. 8, pp. 36-39. (In Azerbajjan).



**DISPROPORTIONATION OF TOLUENE INTO BENZENE AND XYLENES ON H-MORDENITE ZEOLITES WITH VARIOUS SILICATE MODULES****A.M. Aliyev, V.Sh. Aghayev, A.A. Sarijanov**

*Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
National Academy of Sciences of Azerbaijan  
H.Javid Ave., 113, AZ 1143 Baku; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*The paper examined an influence of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio on catalytic properties of dealuminated mordenites in the reaction of disproportionation of toluene into benzene and xylene in the temperature range 300-380°C,  $V=3.0 \text{ час}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CH}=3:1$ . It revealed that samples of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17-20$  molar ratio are notable for the greater activity and selectivity under the explored conditions. As compared with samples of natural mordenite, the synthetic mordenite exhibits greater activity and selectivity.*

**Keywords:** *disproportionation, toluene, xylenes, benzene, zeolite, mordenite*

**ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА В БЕНЗОЛ И КСИЛОЛЫ НА ЦЕОЛИТЕ Н-МОРДЕНИТ С РАЗЛИЧНЫМИ СИЛИКАТНЫМИ МОДУЛЯМИ****А.М.Алиев, В.Ш.Агаев, А.А.Сарыджанов**

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*Изучено влияние мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на каталитические свойства dealумированных морденитов в реакции диспропорционирования толуола в бензол и ксилолы в интервале температур 300-380°C,  $V=3.0 \text{ час}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CH}=3:1$ . Установлено, что в изученных условиях наибольшей активностью и селективностью обладают образцы с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17-20$ . В исследованных условиях синтетический морденит по сравнению с образцом природного морденита проявляет относительно более высокую активность и селективность.*

**Ключевые слова:** *диспропорционирование, толуол, бензол, ксилолы, цеолит, морденит*