

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

H-MORDENİT SEOLİTİ ÜZƏRİNDƏ TOLUOLUN BENZOL VƏ KSILOLLARA DİSMUTASIYASI

V.Ş.Ağayev

AMEA-nın akad. M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

The Dismutation of Toluene to Benzene and Xylenes Over H-Mordenite Zeolite

V.Sh.Aghayev

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after

M.Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Abstract

Synthetic and natural mordenite zeolites were decationized (DC) and dealuminized (DA) with different concentrations of HCl, and the catalyst samples were subjected to X-ray phase analysis. Over the samples of the catalyst was carried out the dismutation of toluene to benzene and xylene in the temperature range of 300-380 °C. It has been established that H-mordenite catalysts in the range $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17-20$ are more active and selective in the reaction under study conditions. It has been shown that synthetic mordenite zeolite has a higher activity than natural mordenite zeolite.

Keywords:

Dismutation;
Xylenes;
Benzene;
Zeolite;
Mordenite;
Space velocity.

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 əhəmiyyətli p-ksilol hesab olunur ki, o da dimetiltereftalat 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 dismutasiya metodu ilə benzol və ksilollara çevrilməsinin böyük əhəmiyyət kəsb edir [2].

Benzol və ksilolların əsas alınma mənbəyi benzin fraksiyasının katalitik riforminqi və neftin pirolizidir. Bu üsullarla benzol və ksilolların çıxımı metoddan aslı 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 dismutasiya 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 dismutasiya 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 dismutasiya reaksiyasında müxtəlif silikat modullu sintetik və təbii mordenit seolitlərinin müqayisəli katalitik aktivliklərinin öyrənilməsidir.

Təcrübi hissə

Müəyyən miqdarda qranullaşdırılmış dənəvərlərinin ölçüsü 3 mm (açıq çəhrayı) sintetik Na-Mordenit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$) seoliti narınlaşdırılaraq 180-200 °C temperaturda quruducu şkafda qurudulur sonra litrlik yumrudibli kolbaya yerləşdirərək onun üzərinə 0.1N HCl məhlulu əlavə edilir və bu qarışıq 90-95 °C temperaturda 2 saat müddətində qarışdırılır. Alınan çöküntü maye fazadan ayrılır və yenidən 0.1N HCl məhlulu ilə proses 2 dəfə təkrar olunur. Proses başa çatdıqdan sonra alınan çöküntünü yenidən 90-95 °C temperaturda 2 saat müddətində 1N NH_4NO_3 (yaxud NH_4Cl) məhlulu ilə qarışdırılır, çöküntü süzülür və distillə suyu ilə xlor ionlarından yuyulur, 80-120 °C temperaturda quruducu şkafda qurudulur, sonra 350 °C-də 3 saat,

E-mail: aqayevvusal1@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC LLC 20220400025>

550-550 °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 ($\alpha=9.6$) seolitini həm dekarbonlaşdırılmış (0.1N HCl məhlulu ilə) həm də, dealüminiumlaşdırılmış (2N HCl məhlulu ilə, $\alpha=19$) formaları sintez edilmişdir. İlk təbii mordenit seolitinin kristallik dərəcəsi 72-74% olduğu halda, dealüminiumlaşmış formasının kristallik dərəcəsi 62-63% olmuşdur.

Alınan katalizator nümunələri Rentgen difraktometr (Bruker-D2 Phaser, Germany) cihazı vasitəsilə rentgen faza analizi olunur. Katalizator nümunələrinin silikat modulları (α) və kristallik dərəcəsi Cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Nümunələrin rentgen analizlərindən müəyyən olunmuşdur ki, H-Mordenit seolitinin silikat modulunun artması ilə kristallik dərəcəsinin azalması müşahidə olunur (cədvəl 1). Bu da HCl turşusunun iştirakı ilə seolit nümunəsinin dekarbonlaşdırılması və dealüminiumlaşdırılması zamanı kristal quruluşun müəyyən dərəcədə dağılmasına əsaslanır. Alınmış katalizator nümunələri preslənir, sonra dənəvərlərinin ölçüsü 0.25-0.60 mm olan fraksiyalara ayrılır.

ProsesU formalı axın tipli reaktorda, 300 - 380 °C temperatur intervalında, həcmi sürət 3 saat⁻¹, H₂ : CH(toluol) = 3:1 mol nisbəti şəraitində atmosfer təzyiqində aparılır. Reaktora doldurulmuş katalizator nümunəsinin həcmi 3 sm³, 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 (axını 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 şkafta yerləşdirilmiş temperaturu XMDT-6000 markalı termotənzimləyici ilə nizamlanan qarışdırıcıya verilir. Qarışdırıcıya hidrogen ayrıca xətt vasitəsilə daxil olur. Reaktorun yerləşdiyi termostatda stabil temperatur MICROMAX

markalı mikroelektrotermotənzimləyici vasitəsilə nizamlanır. Qarışdırıcıda toluol və hidrogen görüşdükdən 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 ilgak 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.

Nəticələrin müzakirəsi

İlkin olaraq dismutasiya reaksiyasında 300-380 °C temperatur intervalında, $v=3.0$ saat⁻¹ həcmi sürətdə, H₂: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 (α) 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, 3.0 saat⁻¹ 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.

Toluolun dismutasiyası reaksiyasında silikat modulun $\alpha=17-20$ intervalında olan H-Mordenit nümunələri digər H-Mordenit nümunələri ilə müqayisədə yüksək aktivliyə malikdir (şəkil 1)

Silikat moduldan aslı olaraq dealüminiumlaşmış 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].

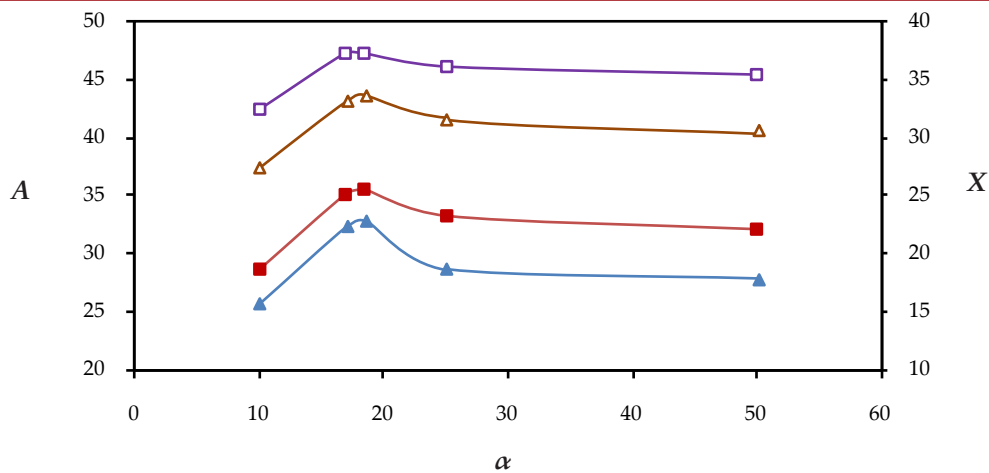
Sonrakı araşdırmalarda temperaturun və həcmi sürətin dekarbonlaşdırılmış (DK) və

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, α	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 nümunələri [6] işdə olan metodla hazırlanmışdır



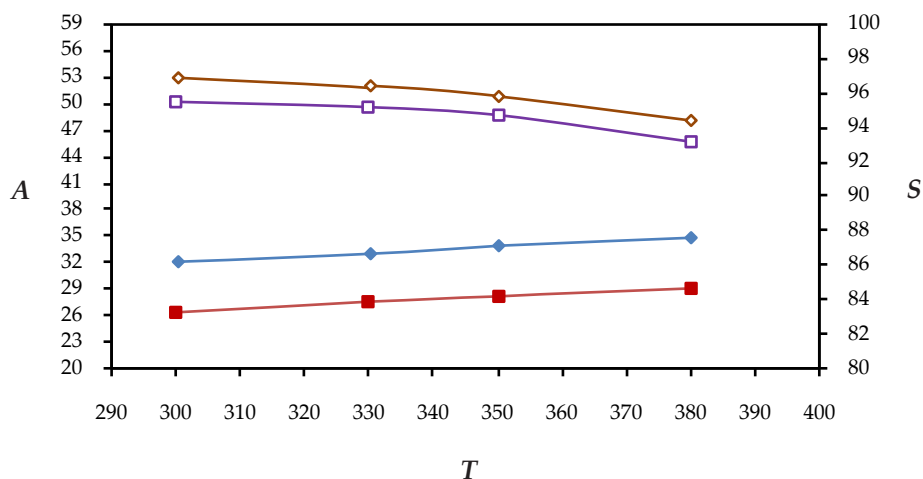
Şəkil 1. Silikat modulunun H-M sintetik seolitində 300 (▲, Δ) və 380 °C (■, □) temperaturda toluolun dismutasiyası reaksiyasında $\Sigma b+ks$ – ın çıxımına (A) (■, ▲) və konversiyasına (X) (□, Δ) təsiri. $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$, $H_2:CH=3:1$

dealüminiumlaşmış (DA) sintetik və təbii mordenit seolit nümunələrinin katalitik aktivliklərinə və selektivliklərinə təsiri öyrənilmişdir. Alına nəticələr cədvəl və şəkil 2-də verilmişdir. Cədvəl 2 və şəkil 2-dən görünür ki, dekaionlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış nümunələrdə temperaturun 300 °C-dən 350 °C-ə yüksəlməsi benzol və ksilolların birgə çıxımının və konversiyanın artması ilə nəticələnir. Lakin temperaturu 380 °C-ə qədər artırıqda benzol və ksilolların birgə çıxımı nəzərə çarpmayan dərəcədə artır. Məsələn 300 °C temperaturda 3.0 saat⁻¹ həcmi sürət şəraitində dekaionlaşdırılmış sintetik mordenit nümunəsində 94.3% selektivliklə benzol və ksilolların birgə çıxımı 29.6% malik olduğu halda, 350 °C temperaturda uyğun olaraq 92.5%

və 28.5%, 380 °C temperaturda isə 90.9%, 29.1% təşkil edir.

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 təcrübə olaraq müşahidə olunmur.

Həcmi sürətin 2.0 saat⁻¹-dən 4.0 saat⁻¹-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 dekaionlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış təbii mordenitdə də



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

Cədvəl 2

Müxtəlif temperatur və həcmi sürətdə DK və DA sintetik (S) və təbii (T) mordenit seolitlərinin toluolun dismutasiyası reaksiyasında katalitik aktivliyi.
A-benzol və ksilolların birgə çıxımı, S-benzol və ksilollara görə selektivlik

t °C	V saat ⁻¹	A		S		A		S	
		DKSM	DKTM	DKSM	DKTM	DASM	DATM	DKSM	DKTM
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
	4.0	26.7	21.9	94.7	93.9	31.2	26.1	97.5	95.6
380	2.0	33.2	25.6	89.1	87.8	37.7	32.9	93.4	92.6
	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

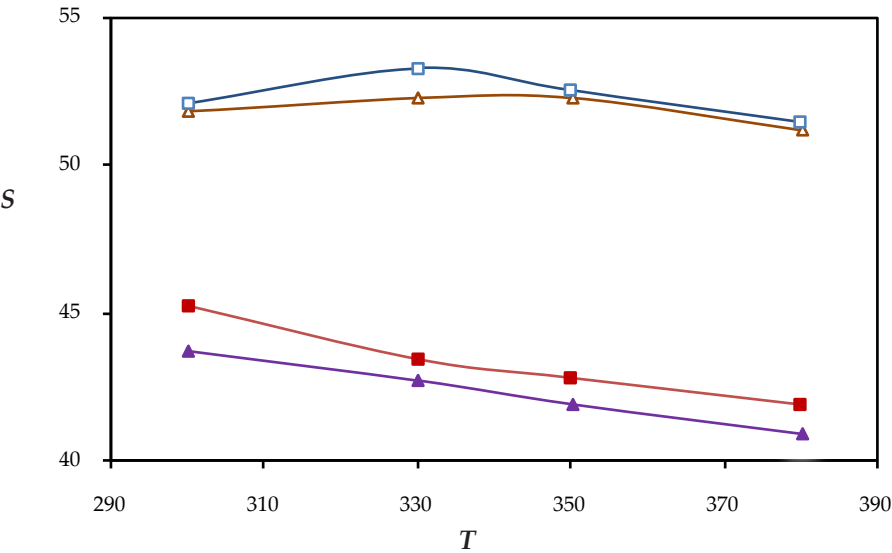
müşahidə olunur.

Dealüminiumlaşdırılmış sintetik ($\alpha=17$) və təbii ($\alpha=19$) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturlarda benzol və ksilollara görə selektivliyinin dəyişikliyi şəkil3-də göstərilmişdir.

Şəkil 3-dən görünür ki, dealüminiumlaşdırılmış sintetik mordenit, dealüminium-

laşdırılmış təbii mordenitə nisbətən həm benzol, həm də ksilollara görə yüksək selektivlik göstərir.

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



Şəkil 3. DA sintetik ($\alpha=17$) və təbii ($\alpha=19$) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturlarda benzol (■, ▲) və ksilollara (□, Δ) görə selektivliyi. V=3.0 saat⁻¹, H₂:CH=3.1, (■, □)-sintetik mordenit, (▲, Δ)-təbii mordenit.

Литература

1. Лебедев Н.Н. (1981). Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М. Химия, 605 с.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. (2001). Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, p-xylene. *J. Scien. Ind. Res.* V.60(04). P.319-327
3. Tsaia T., Liub S., Wangc I. (1999). Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A.* V.181, P.355-398.
4. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. (2011). Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate. *Chin. J. Chem. Eng.* V.19. P.292-298.
5. Aliev A.M., Aghayev V.Sh., Sarijanov A.A., Mirzaeva R.Y., Mammedova S.R. (2019). Activation influence on catalytic activity of modified by metals cations synthetic zeolite – mordenite in toluene disproportionation reaction. *Azerbaijan chemical journal.* № 1. P.14-17.

References

1. Lebedev N.N. (1981). Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. M. Khimiya. 605 s.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. (2001). Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, p-xylene. *J. Scien. Ind. Res.* V.60(04). P.319-327
3. Tsaia T., Liub S., Wangc I. (1999). Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A.* V.181, P.355-398.
4. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. (2011). Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate. *Chin. J. Chem. Eng.* V.19.– P.292-298.
5. Aliev A.M., Aghayev V.Sh., Sarijanov A.A., Mirzaeva R.Y., Mammedova S.R. (2019). Activation influence on catalytic activity of modified by metals cations synthetic zeolite – mordenite in toluene disproportionation reaction. *Azerbaijan chemical journal.* № 1. P.14-17.

Дисмутация толуола с бензолом и ксилолом над н-морденитных цеолитов

В.Ш.Агаев

Институт катализа и неорганической химии
им.М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Синтетические и природные морденитовые цеолиты декатионировали (ДК) и деалюминировали (ДА) с различными концентрациями HCl, а полученные образцы катализаторов подвергали рентгенофазовому анализу. На образцах катализатора проводили дисмутацию толуола в бензол и ксилолы в интервале температур 300-380 °С. Установлено, что Н-морденитовые катализаторы в диапазоне $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17-20$ более активны и селективны в исследуемой реакции. Показано, что синтетический морденитовый цеолит обладает более высокой активностью, чем природный морденитовый цеолит.

Ключевые слова: дисмутация; ксилолы; бензол; цеолит; морденит; объемная скорость.

H-mordenit seoliti üzərində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası

V.Ş.Ağayev

AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Sintetik və təbii mordenit seolitləri müxtəlif qatılıqlı HCl turşusu ilə dekatyonlaşdırılmış(DK) və dealüminiumlaşdırılmış (DA), alınan katalizator nümunələri rentgen faza analizi olunmuşdur. Katalizator nümunələri üzərində 300-380 °C temperatur intervalında toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası 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

Açar sözlər: dismutasiya; ksilollar; benzol; seolit; mordenit; həcmi sürət.