

UOT 544:544,344

## TOLUOLUN DİSPORSIONLAŞMA REAKSİYASINDA Pd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> KATİONLARI İLƏ MODİFİKASIYA EDİLMİŞ SİNETETİK SEOLİTLƏRİN KATALİTİK FƏALLIQLARI

V.Ş. Ağayev

AMEA-nın akad. M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143 Bakı. H. Cavid pr., 113;  
e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)

Daxil olub 23.10.2020  
Çapa qəbul olunub 10.12.2020

*Toluolun benzol və ksilollara disproporsionlaşma reaksiyasında müxtəlif hava mühitində aktivləşmiş metal kationları ilə (Pd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) modifikasiya olunmuş sintetik mordenit seolit (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=18) katalizatorlarının 300-420 °C temperatur intervalında, həcmi sürət v=3.1 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CH(toluol)=3:1 mol nisbəti şəraitində katalitik fəallıqları tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tərkibində Pd<sup>2+</sup> kationu saxlayan mordenit katalizatoru Ni<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, və Co<sup>2+</sup> tərkibli katalizatorlara nisbətən yüksək fəallığa malikdir. Bununla yanaşı, toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında metal tərkibli seolit katalizatorların aktivlik və selektivliyini onları müxtəlif mühitdə aktivləşdirilməklə nizamlamağın mümkün olduğu, eləcə də tədqiq olunan reaksiyada benzol və ksilolların birgə çıxım və selektivliyinin quru-nəm hava mühitində aktivləşmiş katalizatorlarda maksimum olduğu müəyyən edilmişdir. Reaksiya temperaturunun artması əlavə məhsulların çıxımının artmasına səbəb olmuşdur ki, bu da nəticədə reaksiyanın selektivliyini azaldır.*

*Açar sözlər:* modifikasiya, disproporsionlaşma, toluol, seolit, mordenit, benzol, ksilollar, kation, aktivləşmə.

*DOI:* 10.32737/2221-8688-2020-4-464-468

### Giriş

Benzol və ksilolları sənaye miqyasında əsasən benzin fraksiyasının katalitik riforminqi və neftin pirolizi vasitəsilə alırlar. Qeyd olunan üsullarla benzol və ksilolların çıxımı tətbiq edilən metoddan aslı olaraq müxtəlif nisbətlərdə dəyişir və ən əsası isə, onlara olan yüksək tələbat ödənilmir [1, 2]. Benzol və ksilollara olan tələbat ildən ilə artdığı üçün, onların yeni metodların köməyi ilə istehsalını aktuallaşdırır.

Son dövrlərdə, toluoldan disproporsionlaşma üsulu ilə benzol və ksilolların alınması modifikasiya olunmuş müxtəlif növ seolitlər üzərində aparılmışdır [3-5]. Göstərilmişdir ki, modifikasiya olunmuş mordenit seolit katalizatoru, digər seolitlərə nisbətən yüksək fəallığa malikdir.

Mordenit seolit katalizatoru toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında fozajit tipli seolitlərdən fərqli olaraq daha yüksək fəallığa və selektivliyə malikdir [6, 7]. Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında mordenit

seolitinin tərkibində SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ə olan mol nisbəti 17-30 intervalında olduqda və onların tərkibinə metal kationları daxil etməklə yüksək fəallığa və selektivliyə malik katalizatorlar almaq mümkündür [8-10].

Digər tərəfdən seolit tərkibli katalizatorların aktivliyini və selektivliyini nizamlamaq üçün ən mühüm perspektiv üsullardan biri onların müxtəlif şəraitdə aktivləşməsini hesab etmək olar. Lakin, ədəbiyyatda tədqiq olunan reaksiyada metal tərkibli mordenit seolit katalizatorunun aktivliyinə aktivləşmənin təsiri az öyrənilmişdir [9].

İşin əsas məqsədi, toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında müxtəlif metal kationları ilə modifikasiya olunmuş mordenit seolit katalizatorlarının aktivləşməsinin onların aktivliyinə təsirinin öyrənilməsidir.

### Təcrübi hissə

H-Mordenit ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=18$ ) seoliti müxtəlif elementlərin kationları ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) ilə modifikasiyası onların xlorid və nitrat duzu məhlulunda ion mübadilə metodu ilə həyata keçirilmişdir. H-Mordenit ( $\alpha=18$ ) seolitinin hazırlanması [9] işində verilmişdir.  $\text{Pd}^{+2}$  ionları ilə modifikasiya isə  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  kompleks duzunun məhlulunda aparılmışdır. Seolit tərkiibində metal kationlarının miqdarı seolit kütləsinin 1.0 % -ni təşkil edir.

Sintez olunmuş katalizatorlar qurudulduqdan ( $100-120^\circ\text{C}$ , 8-10 saat) sonra,  $350^\circ\text{C}$  (5saat) və  $500^\circ\text{C}$  (3 saat) temperaturda termiki işlənir. Alınmış katalizator nümunələri preslənir, sonra dənəvərlərinin ölçüsü 0.25-0.7 mm olan fraksiyalara ayrılır. Proses U formalı axın tipli reaktorda,  $300-420^\circ\text{C}$  temperatur intervalında, həcmi sürət  $3.1 \text{ saat}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CH}(\text{toluol})=3:1$  mol nisbəti şəraitində, atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Reaktora doldurulmuş katalizator nümunəsinin həcmi  $3 \text{ sm}^3$ , dənəvərlərinin ölçüsü isə 0.25-0.63 mm təşkil edir. Reaktor elektrik spirali vasitəsilə qızdırılan ventilyatorla təchiz olunmuş termostata yerləşdirilir və katalizator  $400^\circ\text{C}$  temperaturda  $10 \text{ l/saat}$  sürətlə quru (silikagel, sonra NaX seolitində qurudulmuş havada 3 saat), nəm (50% su buxarı adi hava qarışığında 3 saat), nəm-quru (50% su buxarı hava

qarışığında 2 saat, quru havada isə 1 saat) və quru-nəm (quru havada 1 saat, nəm havada isə 2 saat) hava mühitində işlətdikdən sonra sistemə 5-10 dəqiqə müddətində arqon qazı verilir ( $1.0 \text{ l/saat}$ ) və həmin temperaturda hidrogenlə ( $8.0 \text{ l/saat}$ ) 3 saat müddətində reduksiya edilir və temperatur təcrübə temperaturuna uyğun tənzimlənir, məlum həcmi sürətlə toluol NE-1600 mikrodozatoru vasitəsilə elektrik spiralları ilə qızdırılan termostatik şkafda yerləşdirilmiş və temperaturu XMDT-6000 markalı termostenzimləyici ilə nizamlanan qarışdırıcıya ötürülür. Qarışdırıcıya hidrogen ayrıca xətt vasitəsilə daxil olur. Reaktorun yerləşdiyi termostatda stabil temperatur MİCROMAX markalı mikroelektrotermozenzimləyici vasitəsilə nizamlanır. Qarışdırıcıda toluol və hidrogen görüşdükdən sonra toluol tamamilə buxar halına keçir və toluol-hidrogen qarışığı reaktorun giriş qolu vasitəsilə reaksiya zonasına daxil olur.

İlkin reagentlərin və alınan məhsulların analiz üsulu [10] işində göstərilmişdir. Təcrübə qurtardıqdan sonra sistemdə qalan reaksiya məhsullarının reaktordan çıxarılması üçün 10-15 dəqiqə müddətində 2-3  $\text{l/saat}$  sürətlə arqon qazı verilir və 1 saat müddətində  $500^\circ\text{C}$  temperaturda hava axınında aktivləşdirilir.

### Nəticələrin müzakirəsi

İlkin olaraq toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında  $350^\circ\text{C}$  temperaturda  $v=3.1 \text{ saat}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{CH}=3:1$  şəraitində müxtəlif metal kationları ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) ilə modifikasiya olunmuş, mordenit seolit katalizatorlarının katalitik aktivliyinə quru, nəm, nəm-quru, quru-nəm hava mühitində aktivləşməsinin təsiri tədqiq edilmişdir (Cədvəl 1.)

Cədvəl 1-dən görünür ki, müxtəlif metal kationları ilə modifikasiya olunmuş mordenit seolit katalizatorları aktivləşmə metodundan aslı olaraq toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında müxtəlif aktivlik göstərilir. Müəyyən olunmuşdur ki, quru-nəm hava mühitində işlənmiş katalizator nümunələri,

quru, nəm, nəm-quru hava mühitində işlənmiş katalizator nümunələri ilə müqayisədə daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərilir. Reaksiya nəticəsində məqsədli məhsul benzol və ksilollarla yanaşı trimetilbenzollar (TMB) və qeyri aromatik (Q-ar) karbohidrogenlər alınır. Belə ki, quru-nəm hava mühitində işlənmiş nümunələrdə toluolun konversiyası 41.2 - 44.2%, benzol və ksilolların birgə çıxımı isə 37.2 - 42.5% intervalında olduğu halda (prosesin selektivliyi 90.3 - 96.2%) quru mühitdə işlənmiş nümunələrdə 30.4 - 35.2% konversiya ilə benzol və ksilolların birgə çıxımı isə 11.3 - 18.8% (prosesin selektivliyi 37.2 - 56%) təşkil edir.

**Cədvəl 1.** Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında 400°C temperaturda quru(q), nəm(n), nəm-quru(nq) və quru-nəm(qn) hava mühitində aktivləşmiş katalizatorların katalitik aktivlikləri.  
T=350°C, v=3.1 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CH=3:1(mol)

Katalizatorlar	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				Konversiya, %	Selektivlik, %				ΣKs+b-un çıxımı, %	ΣKs+b görə selektivlik, %
	Benzol	Ksilollar	TMB	Q-arkh		Benzol	Ksilollar	TMB	Q-arkh		
K <sub>1</sub> q	10.2	8.6	11.3	3.5	33.6	30.4	25.6	33.6	10.4	18.8	56.0
K <sub>2</sub> q	8.1	6.8	15.2	4.1	34.2	23.7	19.9	44.4	12.0	14.9	43.6
K <sub>3</sub> q	6.2	5.1	14.5	4.6	30.4	20.4	16.8	47.7	15.1	11.3	37.2
K <sub>4</sub> q	8.3	8.1	14.6	4.2	35.2	23.6	23.0	41.5	11.9	16.4	46.6
K <sub>1</sub> n	15.7	14.8	5.1	1.9	37.5	41.9	39.5	13.6	5.1	30.5	81.3
K <sub>2</sub> n	14.1	12.6	8.2	3.5	38.4	36.7	32.8	21.4	9.1	26.7	69.5
K <sub>3</sub> n	12.9	10.2	10.3	3.8	37.2	34.7	27.4	27.7	10.2	23.1	62.1
K <sub>4</sub> n	14.7	11.6	8.3	3.5	38.1	38.6	30.4	21.8	9.2	26.3	69.0
K <sub>1</sub> nq	19.5	17.8	3.3	1.2	41.8	46.7	42.6	7.9	2.9	37.3	89.2
K <sub>2</sub> nq	18.3	16.4	4.0	1.9	40.6	45.1	40.4	9.9	4.7	34.7	85.5
K <sub>3</sub> nq	18.1	15.8	4.1	1.1	39.1	46.3	40.4	10.5	2.8	33.9	86.7
K <sub>4</sub> nq	19.1	16.1	3.5	0.9	39.6	48.2	40.7	8.8	2.3	35.2	88.9
K <sub>1</sub> qn	23.1	19.4	1.5	0.2	44.2	52.3	43.9	3.4	0.5	42.5	96.2
K <sub>2</sub> qn	20.9	18.2	3.7	0.3	43.1	48.5	42.2	8.6	0.7	39.1	90.7
K <sub>3</sub> qn	19.4	17.8	3.6	0.4	41.2	47.1	43.2	8.7	1.0	37.2	90.3
K <sub>4</sub> qn	20.8	17.6	3.2	0.2	41.8	49.8	42.1	7.7	0.5	38.4	91.9

\*K<sub>1</sub>- Pd HM, K<sub>2</sub>- Ni HM, K<sub>3</sub>- Co HM, K<sub>4</sub>- Nd HM

**Cədvəl 2.** Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında quru-nəm hava mühitində aktivləşmiş keçid element kationları ilə modifikasiya olunmuş, H-Mordenit (α=18) seolit katalizatorlarının aktivliyinə temperaturun təsiri. v=3.1 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CH=3:1(mol)

Element kationları	Temperatur, °C	Konversiya, %	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				ΣKs+B görə selektivlik, %
			Benzol	Ksilollar	TMB	Q-arkh	
Pd <sup>2+</sup>	300	37.1	16.5	20.1	0.5	0.0	98.7
	350	46.2	19.4	23.1	1.5	0.2	96.2
	400	48.6	21.4	23.7	3.1	0.4	92.8
Ni <sup>2+</sup>	300	34.4	14.8	18.7	0.9	0.0	97.4
	350	43.1	18.2	20.9	3.7	0.3	90.4
	400	50.1	20.6	23.7	5.3	0.5	88.4
Co <sup>2+</sup>	300	32.24	13.6	17.8	0.8	0.0	97.5
	350	41.2	17.8	19.4	3.6	0.4	90.3
	400	45.8	19.5	20.3	5.2	0.8	86.9
Nd <sup>3+</sup>	300	32.8	14.1	18.1	0.6	0.0	98.2
	350	41.8	17.6	20.8	3.2	0.2	91.9
	400	47.0	19.7	22.7	4.1	0.5	90.2

Qeyd etmək lazımdır ki, nəm-quru hava mühitində aktivləşmiş nümunələrdə quru və nəm mühitində aktivləşmiş nümunələrə nisbətən benzol və ksilolların çıxımının və reaksiyanın

selektivliyinin yüksək olması müşahidə olunur. Nəm-quru hava mühitində işlənmiş nümunələrdə 85.5 - 89.2% selektivliyi ilə benzol və ksilolların birgə çıxımı 33.9 - 37.3%

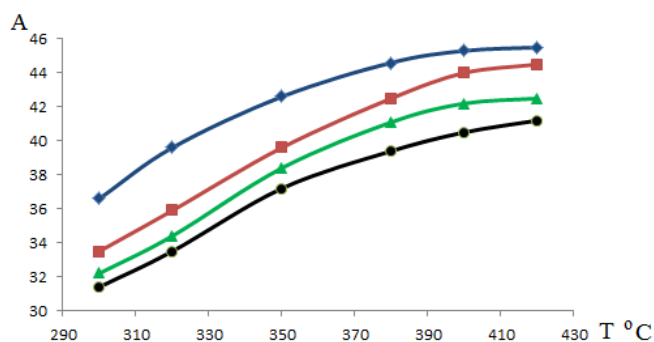
intervalında olduğu halda nəm mühitdə işlənmiş nümunələrdə bu göstəricilər uyğun olaraq 62.1 - 81.3 % və 23.1 - 30.5 % təşkil edir. Digər tərəfdən nəm-quru və quru-nəm hava mühitində aktivləşmiş nümunələrdə reaksiya zamanı reaksiya məhsullarında TMB və Q-ar karbohidrogenlərin çıxımının azalması baş verir və bunun nəticəsində reaksiyanın selektivliyinin artması müşahidə olunur (Cədvəl 1). Aktivləşmə mühitindən aslı olmayaraq Pd<sup>2+</sup> və Ni<sup>2+</sup> kationları ilə modifikasiya olunmuş

Cədvəl 2 və şəkil 1-dən görünür ki, metal tərkibli H-mordenit seolit nümunələrində temperaturun 300-dən 400°C-ə qədər yüksəlməsi zamanı toluolun konversiyası və benzol və ksilolların birgə çıxımının artması

nümunələr digər MeHM (Nd, Co) nümunələri ilə müqayisədə toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında yüksək aktivlik və selektivliyə malikdirlər (Cədvəl 1).

Sonrakı araşdırmalarda toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında quru-nəm hava mühitində aktivləşmiş müxtəlif metal kationları ilə modifikasiya olunmuş H-mordenit seolit katalizatorlarının katalitik aktivliyinə temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 2 və şəkil 1-də verilmişdir. müşahidə olunur.

Temperaturun sonrakı artımı (420°C) benzol və ksilolların birgə çıxımına nəzərə çarpan dərəcədə təsir etmir (şəkil 1).



**Şəkil 1.** Metal seolit katalizatorları üzərində toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında toluolun benzol və ksilolların birgə çıxımının (A) temperaturdan asılılığı.  $v_t = 3.1 \text{ saat}^{-1}$   $\text{H}_2/\text{CH}=3:1$

◆ -Pd HMordenit; ■ -Ni HMordenit; ▲ -Nd HMordenit; ● -Co HMordenit;

Lakin reaksiya temperaturunun artması əlavə məhsulların (TMB və Q-ar karbohidrogenlər) çıxımının artmasına səbəb olur və nəticədə reaksiyanın selektivliyi azalır.

Beləliklə alınan təcrübə nəticələri deməyə

imkan verir ki, toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında metal tərkibli seolit katalizatorunun aktivlik və selektivliyini onları quru-nəm və nəm-quru hava mühitində aktivləşdirilməklə nizamlamaq olar.

## Ədəbiyyat

1. Yukelson I.I. Technology of basic organic synthesis. Moscow: Himiya Publ., 1968, 848 p.
2. Lebedev N.N.. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Himiya Publ. 1981, 695p.
3. Tseng-Chang Tsaia, Shang-Bin Liub, Ikai Wangc. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*.1999, vol. 181, pp. 355±398.
4. Abdal Kareem M.A., Chand Shri., Mishra I. M. Disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2001, vol. 60, pp. 319-327.
5. James Butler, Olga Khubashesku, Darek Wachowiez, CallumBalley. Rhenium promoted catalyst. Patent US 8546287B2. 2013.
6. Tcybulevskii A.M, Pak P.M. Zolotareva Z.V. Disproportionation toluene over nickel

- loaded dealumination mordenite. *Neftchimii – Petroleum Chemistry*. 1990, vol. 20, no.3, pp. 372-380. (In Russian).
7. James R. Butler, Rosa Hall, Xin Xiao. Toluene Disproportionation Using Nb/Mordenite Catalyst. Patent US 20100041934A1. 2010
8. Butler I. R., J. Randall Curtis. Toluene disproportionation process. Patent US 4956511. 1990.
9. Aliev A.M, Aghayev V.Sh, Sarıcanov A.A. The disproportionation of toluene to benzene and xylenes over H-Mordenite zeolites with different silicate rate. *Chemical Problems*. 2018, no. 2, pp. 239-244.
10. Hak Sung LEE, Byung Kyu Kim. Toluene disproportionation over metal loaded mordenites, Bok Soo Park. *Korean J. of Chem. Eng.* N4. 1990, no.4, pp. 243-249.

### CATALYTIC ACTIVITIES OF MORDENITE ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED BY Pd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup> CATIONS IN DISPROPORTIONATION REACTION OF TOLUENE

V.Sh. Aghayev

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

**Abstract:** Catalytic activities of synthetic mordenite (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=18) catalysts modified with metal cations (Pd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) calcinated in different air stream conditions in the temperature range of 300-420 °C, at v=3,1 hour<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CH=3:1 were studied in disproportionation reaction of toluene to benzene and xylenes. It found that mordenite zeolite catalyst modified by Pd<sup>2+</sup>, and cations are more active than the catalysts containing Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>. It revealed that samples activated in terms of dry and humid conditions are characterized by fullest activity and selectivity.

**Keywords:** modification, disproportionation, toluene, zeolite, mordenite, benzene, xylenes, cation, calcination,

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ Pd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА

В.Ш. Агаев

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф. Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр. Г. Джавида 113, e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

Исследовано влияние активации на каталитические свойства модифицированных катионами металлов (Pd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) синтетического цеолита морденита (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18) в реакции диспропорционирования толуола в бензол и ксилолы в интервале температур 300-420 °C, объемной скорости v=3.1 час<sup>-1</sup>, мольном соотношении H<sub>2</sub>:CH=3:1. Найдено, что морденит, модифицированный катионами Pd<sup>2+</sup>, проявляет относительно более высокую активность и селективность по сравнению с образцами, содержащими катионы Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Nd<sup>3+</sup>. Установлено, что в изученных условиях наибольшей активностью (по выходу суммы бензол и ксилолы) и селективностью обладают образцы, активированные в сухих и влажных средах воздуха.

**Ключевые слова:** модификация, диспропорционирование, толуол, цеолит, морденит, бензол, ксилолы, катион, активация.