

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

Əlyazması hüququnda

XURAMAN MÖVLUD QIZI ƏZMƏMMƏDOVA

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ PENTASİLLƏRİN İŞTİRAKINDA M-
KSİLOLUN VƏ RİFORMİNQİN C8 AROMATİK
FRAKSİYASININ İZOMERLƏŞMƏSİ**

2307.01 – Fiziki kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ-2013

İş Bakı Dövlət Universitetinin "Fiziki və kolloid kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

k.e.d., prof. Məmmədov S.E.

k.e.d., prof. Əhmədov E.İ.

Rəsmi opponentlər:

k.e.d. Məhərrəmovə Z.Y.

k.e.d., prof. Mustafayeva R.M.

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının

Fiziki və analitik kimya kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi "_08_" _01_ 2013-cü il saat ____-da Bakı Dövlət Universiteti nəzdində yaradılmış D 02.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir. Ünvan: *Az 1148, Bakı şəhəri, Z.Xəlilov küç., 23, Bakı Dövlət Universiteti, əsas bina*

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "____" _____ 2013-cü il tarixdə göndərilib.

**D 02.011 Dissertasiya
Şurasının elmi katibi**



k.e.d., prof. Allahverdiyev M.Ə.

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Alümosilikat və seolit saxlayan katalizatorların iştirakında m-ksilolun və ksilolların etilbenzol ilə qarışığının buxar fazada izomerləşməsi boyalar, poliefir lifləri, antioksidləşdirici və digər kimyəvi məhsulların sintezi üçün ən qiymətli xammal olan n- və o-ksilolların sənayedə əsas alınma üsuludur. Sənayedə istifadə olunan alümosilikat, Y və mordenit əsaslı katalizatorların iştirakında ksilolların izomerləşməsi prosesi ilə yanaşı ksilolların çıxımını və prosesin seçiciliyini azaldan C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenləri əmələ gəlməsi ilə kənar reaksiya gedir.

Bundan əlavə bu katalizatorlar yüksək para-seçiciliyə malik olmurlar. Son zamanlar üzvi katalizdə aromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsi, disproporsionlaşması və izomerləşməsi prosesləri üçün ZSM seoliti əsasında para-seçici katalizatorların işlənməsi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılır. ZSM-5 seolitlərinin məsaməli kanal quruluşunun yüksək nizamlı və giriş pəncərələrinin ~0,6 nm olması kiçik ölçülü aromatik karbohidrogen molekullarının sintezinə imkan verməklə polikondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin məsamələrdə yığılmasına imkan vermir. Məsamələrin nanoölçülü olması katalizatorun stabil işləməsinə imkan verir.

Eyni zamanda ZSM-5 növlü seolitlərin analoqu olan pentasil seolitlərinin modifikasiya olunmuş formalarının fiziki-kimyəvi və C₈-aromatik karbohidrogenlərinin izomerləşməsi prosesində katalitik xassələri az öyrənilmiş, bimetallik sistemlər haqqında isə məlumatlar məhduddur və əsasən patent xarakteri daşıyır.

Bu səbəbdən C₈-aromatik karbohidrogenlərinin izomerləşməsi prosesi üçün ZSM-5 ailəsinə mənsub olan seolitlər əsasında prosesin və p-ksilolun yüksək seçiciliyini təmin edən katalizatorların işlənməsi mühüm elmi və praktik əhəmiyyət kəsb edir.

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Fiziki və kolloid kimya kafedrasında ETİ planı üzrə (Dövlət Qeydiyyat № 0106AZ00478) yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Modifikasiya üsulunun, modifikatorların təbiətinin və miqdarının pentasil seolitlərinin fiziki-kimyəvi xarakteristikalarına, katalitik aktivlik və seçiciliyinə təsirini tədqiq etməklə m-ksilolun və C₈-aromatik karbohidrogen qarışığının izomerləşməsi prosesləri üçün yüksək paraseçiciliyə malik olan bimetallik seolit katalizatorların işlənməsi işin əsas məqsədi olmuşdur.

Bu məqsəd üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

–pentasillərin modifikasiya olunmuş formalarının hazırlanması, modifikasiya üsulunun, modifikatorların təbiətinin katalizatorların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsirinin tədqiqi;

–modifikatorların təbiəti və qatılığının seolitin termostabilliyinə, turşu mərkəzlərinin qüvvəsinə görə paylanmasına və sorbsiya xassələrinə təsirinin öyrənilməsi;

–seolitlərin modifikasiya olunmuş formalarının turşu, əsasi və elektronakseptor mərkəzlərini molekulyar zondların: aseton, butilamin, ammoniyak və piridin adsorbsiyası ilə tədqiqi, ksilollara və etilbenzola görə adsorbsiya tutumunun tədqiqi;

–aktiv mərkəzlərin təbiətinin və katalizatorun yüksək seçiciliyini təmin edən metallik, Brensted və Luis turşu mərkəzlərinin optimal nisbətinin müəyyənəşdirilməsi;

–bimetallik katalizatorların fiziki-kimyəvi xarakteristikaları ilə katalitik aktivlik və seçiciliyi arasında korrelyasiyanın müəyyənəşdirilməsi;

–modifikasiya olunmuş pentasil seolitləri əsasında C₈-aromatik karbohidrogenləri qarışığının izomerləşməsi prosesi üçün yüksək para-seçiciliyinə malik olan katalizatorların sintezi.

Elmi yenilik: İlk dəfə sisteməlik olaraq m-kislolun və C₈-aromatik karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsində pentasillərin fosfor, kadmium, sink, qallium, platin, palladium və NTE-nin birləşmələri ilə modifikasiyanın seolitin kristal qəfəsinin davamlılığına, sorbsiya qabiliyyətinə, metallik və turşu mərkəzlərinin təbiətinə, qüvvəsinə, qatılığına, paylanmasına və katalizatorun para-selektivliyinə təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilmişdir ki, modifikator seolitin giriş pəncərələrinin və məsələlərinin kiçilməsinə, pentasillərin sorbsiya xassələrinin dəyişməsinə təsir edərək katalizatorun para-seçiciliyinin artmasına səbəb olur. Modifikatorun və modifikasiya üsulunun təsiri ilə formalaşan aktiv mərkəzlər və adsorbsiya mərkəzlərinin təbiəti və onların yenidən paylanması ilə katalizatorun para-seçiciliyi arasında əlaqə müəyyənəşdirilmişdir.

İlk dəfə olaraq m-ksilolun və C₈-aromatik karbohidrogenləri qarışığının izomerləşməsi prosesləri üçün optimal turşuluğa, məsələliliyə, adsorbsiya qabiliyyətinə malik olan və yüksək para-seçiciliyi təmin edən yeni Pd-Zn, Pt-Zn, Pt-Ga-pentasil bimetallic katalitik sistemləri işlənmişdir.

Göstərilmişdir ki, bimetallic seolit katalizatorlarının katalitik xassələri seolitin mikroməsələlərində paylanan aktiv mərkəzlərin növündən,

qatılığından və müxtəlif aktiv mərkəzlərin balansından əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

İşin praktik əhəmiyyəti. Alınmış fiziki-kimyəvi tədqiqatların nəticələri və seolitlərin modifikasiya üsulları alkilaromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, alkilləşmə və izomerləşmə prosesləri üçün yüksək para-selektiv katalizatorların işlənməsində istifadə oluna bilər.

İşdə yeni perspektivli bimetallik katalizatorlar təklif olunmuş və göstərilmişdir ki, onları sənayedə C₈ aromatik karbohidrogenləri qarışıqının izomerləşmə prosesində tətbiq etməklə praktiki əhəmiyyəti geniş olan para-ksilolun istehsalını artırmaq olar.

İşdə effektiv bimetallik katalizatorların işlənmə yolları göstərilmiş və alınmış dəyərli material katalitik sistemlərin və proseslərin seçiciliyinin idarə olunmasına imkan verir.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstərilmiş elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur: Bakı Dövlət Universitetinin “Gənc kimyaçı” II Respublika elmi konfransında, Bakı 2006; AMEA-ın müxbir üzvü H. Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, Bakı-2007; Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri III Respublika Elmi Konfransının materialları, 2007; Всероссийская конференция лауреатов Международного благотворительного фонда им. К.И.Замараева «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа»; Тезисы докладов 5-ой Всероссийской цеолитной конференции, Звенигород, 2008; Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı 2009; “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri”, Respublika elmi konfransının materialları, Sumqayıt, 2009; Тезисы докладов 6-ой Всероссийской цеолитной конференции, Звенигород, 2011r; Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 87, 88, 89, 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2010, 2011, 2012, 2013.

Nəşrlər: Dissertasiya işinin nəticələri üzrə 20 elmi əsər, o cümlədən 6 məqalə, 14 məruzənin tezisi dərc edilmişdir.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, istifadə olunmuş 150 ədəbiyyat siyahısından, həcmi isə 125 səhifədən, o cümlədən 16 cədvəl və 33 şəkildən ibarətdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

I fəsildə seolitlərin quruluşu, fiziki-kimyəvi xassələri, katalizatorun modifikasiya və hazırlanma üsulları və onların aromatik karbohidrogenlərin

izomerləşmə reaksiyasında katalitik xassələrinə aid ədəbiyyat materiallarında mövcud olan tədqiqatların şərhı verilmişdir.

II fəsildə seolitlərin xarakteristikası, onların əsasında katalizatorların sintezi və tədqiqat metodları verilmişdir.

III fəsildə modifikasiya olunmuş pentasil tipli seolitlərin turşu və adsorbsiya mərkəzlərinin təbiəti tədqiq olunmuşdur.

TPD-nin nəticələri (cədl.1) göstərir ki, seolitlərin H-formaları qüvvətli turşu mərkəzlərinə malikdir ($534-542 \text{ mkmol} \cdot \text{q}^{-1}$).

Seolitlərin H-forması mübadilə üsulu ilə Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} və Ga^{3+} kationları ilə modifikasiya olunduqda ammoniyakın aşağı və yüksək temperaturlu formalarının pikləri daha aşağı temperatur zolağına sürüşür və ammoniyakın desorbsiyasının hər iki formasına uyğun turşu mərkəzlərinin qatılığı azalır.

Cədvəl 1

İon mübadiləsi üsulu ilə modifikasiya olunmuş pentasillərin turşu xassələri

Nümunə H-formasında	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, $\text{mkmol} \cdot \text{q}^{-1}$	
	I forma	II forma	I forma	II forma
H-ultrasil	195	408	625	538
HIİBM	198	418	628	542
HIİBH	202	415	620	534
0,72 Cd-ultrasil	180	370	425	325
0,77 Cd İİBM	184	378	432	337
0,75 Zn İİBM	186	382	437	342
0,67 La-ultrasil	181	373	427	329
0,71 La- İİBM	185	377	430	339
0,72 Ho-İİBM	184	375	429	335
0,78 Ho-ultrasil	186	380	436	347
0,78 Pr-İİBM	192	392	446	368
0,70 Pr-ultrasil	188	386	442	361
0,68 Ga İİBM	189	384	439	353

H-ultrasil seoliti Gd^{2+} , La^{3+} , Ho^{3+} , Ga^{3+} və Pr^{3+} kationları ilə mübadilə olunduqda qüvvətli turşu mərkəzlərin $\text{mkmol} \cdot \text{q}^{-1}$ qatılığı 538-dən 325-361 $\text{mkmol} \cdot \text{q}^{-1}$ -ə qədər aşağı düşür. Kationları müqayisə etdikdə məlum olur ki, H-ultrasili Pr^{3+} kationları ilə mübadilə etdikdə qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı nisbətən az aşağı düşür. Həmin qanunauyğunluq İİBM seolitini çoxyükli kationlar ilə mübadilə etdikdə də müşahidə olunur.

Gd, Zn, La, Ho pentasillərə nisbətən Ga və Pr pentasillər daha çox qüvvətli turşu mərkəzlərə malik olurlar. Mübadilə üsulundan fərqli olaraq

hopdurma üsulu ilə H-pentasilər modifikasiya olunduqda onların tərkibində metalın miqdarı artdığından qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı daha kəskin azalır (cədv.2).

Cədvəl 2

Hopdurma üsulu ilə modifikasiya olunmuş pentasilərin turşu xassələri

Nümunə	Metalın miqdarı, küt. %-i	T _{max} , °C		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol·q ⁻¹	
		I forma	II forma	I forma	II forma
Zn/H-ultrasil	1,0	194	375	442	329
	3,0	190	328	384	296
	5,0	182	312	349	208
	10,0	178	278	286	118
Ga / HİİBM	3,0	194	352	398	307
	5,0	190	324	334	224
	10,0	186	293	272	142
Pr /HİİBM	3,0	194	367	386	328
	5,0	192	336	328	241
Zn/İİBH	1,0	196	360	448	312
	5,0	192	342	368	192
	10,0	188	272	292	110
La/İİBH	5,0	194	306	372	178
	10,0	190	270	298	96

Cədvəldən görünür ki, H-ultrasilin tərkibində Zn-in miqdarını 1,0 küt.%-dən 10,0 küt.%-nə qədər artırıdıda qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı 329 mkmol·q⁻¹ –dən 110 mkmol·q⁻¹-ə qədər azalır. İİBH tipli seolinin tərkibində də Zn-in miqdarını 10,0 küt.%-nə qədər artırıdıda qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı azalaraq 110 mkmol·q⁻¹ təşkil edir.

Tərkibində eyni miqdar metal olan İİBM nümunələrinin turşu mərkəzlərinin qüvvəsi və miqdarı bir-birindən xeyli fərqlənir. Zn, Ga və Pr ilə modifikasiya olunmuş nümunələrin müqayisəsi göstərir ki Pr-İİBM seolitində qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı daha yüksək olur.

Beləliklə, seolitdə turşu mərkəzlərinin qüvvəyə görə paylanması modifikatorun təbiətindən, miqdarından və modifikasiya üsulundan asılıdır.

Müqayisə göstərir ki, Pt və Pd bimetallik katalizatorlarının turşuluğu ilkin H-pentasil, Me-pentasil və Me-P-pentasil seolitlərin turşuluğundan əhəmiyyətli dərəcədə aşağıdır. Monometallik (Zn, Ga, La) pentasil katalizatorlarının Pt yaxud Pd ilə modifikasiyası onların əsasi xassəyə

malik olan tetraammiakat duzları mühitində aparıldığından , ehtimal etmək olar ki, Pt və ya Pd kationları qüvvətli turşu mərkəzlərinə istiqamətlənilər.

Modifikasiya nəticəsində Me-pentasil və ya Me-P-pentasilə məxsus olan qüvvətli turşu mərkəzləri praktik olaraq yox olur. Bimetallik katalizatorlar yalnız zəif və orta qüvvəli turşu mərkəzlərinə malik olur.

Cədvəl 3

Bimetal seolit katalizatorlarının turşu xassələri

Katalizator	T _{max} , °C		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol·q ⁻¹	
	I forma	II forma	I forma	II forma
Pd Zn H-ultrasil	190	295	320	42
Pt Zn-H-İBM	192	296	318	44
Pt Zn-H-İBM *	190	292	322	41
Pt-La-H-ultrasil	188	293	326	52
Pt-La-Ga-ultrasil	192	297	316	46
Pt-La-P-H-ultrasil	186	290	342	64
Pt-La-P-H-İBM	185	290	344	62
Pt-La-P-H-ultrasil*	183	288	346	60

*Nümunə 380°C –də 2 saat müddətində reduksiya olunub

Modifikasiya nəticəsində katalizator nümunələrinin o- və m- ksilollara qarşı sorbsiya qabiliyyəti də azalır. Modifikatorun miqdarını artırıdıda seolitın o- və m-ksilollara qarşı sorbsiya qabiliyyətinin daha kəskin azalması müşahidə olunur. İBM-in tərkibində Zn-in miqdarını 5,0 küt%-nə qədər artırıdıda onun m-ksilola görə sorbsiya miqdarı 0,34mmol/q-dan 0,23mmol/q-a qədər, o-ksilola görə isə 0,21mmol/q-dan 0,19 mmol/q-a qədər azalır.

Butilamin adsorbsiya olunmuş İBH nümunəsinin derivatoqramındakı DTQ əyrisində 520 və 620°C-dəki endoeffektlər qüvvətli protonodonor mərkəzlərini xarakterizə edir.

İBH və İBM seolitlərini 3,0 küt %-i Zn-lə modifikasiya etdikdə qüvvətli turşu mərkəzlərini xarakterizə edən (580, 620 və 640°C) endoeffektlər yox olur və əvəzində nisbətən zəif quvvəyə malik turşu mərkəzləri əmələ gəlir (460, 500 və 540°C).

Seolitlərin tərkibində modifikatorun miqdarını 10 küt%-nə qədər artırıdıda isə qüvvətli turşu mərkəzlərini xarakterizə edən endoeffektlər tamamilə yox olur və əvəzində çoxlu sayda yeni orta qüvvəli turşu mərkəzləri əmələ gəlir

Beləliklə,pentasil tipli seolitlərin H-formasını Zn-lə modifikasiya etdikdə onun səthində Brensted turşu mərkəzlərinin miqdarı,quvvəsi və

qüvvəyə görə paylanması dəyişir. Modifikatorun səthdəki Brensted mərkəzləri ilə kimyəvi əlaqəyə daxil olması hesabına onun səthində qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin azalır və orta qüvvəyə malik turşu mərkəzləri yaranır.

Aseton ilə katalizatorların daxili və xarici səthlərindəki elektronakseptor mərkəzlərinin təyini göstərdi ki, modifikasiya olunmuş nümunələrdə qüvvətli elektronakseptor mərkəzlərin qatılığı modifikasiya olunmamış nümunələr ilə müqaisədə daha yüksək olur. Qüvvətli elektronakseptor mərkəzlərinin qatılığına görə İQBM seoliti nümunələrini aşağıdakı sıraya düzmək olar:

10,0% Pr İQBM > 10% ZnİQBM > 3,0% PrİQBM > 3,0 ZnİQBM > H-İQBM.

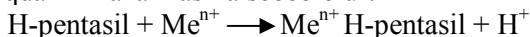
Bu qanunauyğunluqlar İQBH seoliti üçün də müşahidə olunur.

Beləliklə, pentasil siolitlərini Zn və Pr-la modifikasiya etdikdə onların daxili və xarici səthində elektronakseptor mərkəzlərinin qüvvəsi və qatılığı artır. Elektronakseptor mərkəzlərinin qüvvəsi və qatılığı seolitın tərkibinə daxil edilən metalın təbiətindən və miqdarından asılı olur.

IV fəsilə monometallik seolit katalizatorlarının fiziki-kimyəvi, m-ksilolun və etilbenzolun izomerləşməsində katalitik xassələri tədqiq olunmuşdur.

Pentasilin H-formasının iştirakında ksilol qarışığında p-ksilolun miqdarı termodinamik tarazlıq miqdarına (~24%) yaxın olur və 24-28 % təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 300⁰C-dən 400⁰C-yə qədər artırıqda PK/OK nisbəti və izomerləşmə seçiciliyi azalır. H-pentasilin iştirakında m-ksilolun izomerləşməsi ilə yanaşı reaksiya nəticəsində alınan ksilollar bir-biri ilə seolitın səthindəki qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərdə transalkilləşməyə məruz qalırlar və bu səbəbdən məqsədli məhsullar ilə yanaşı trimetilbenzollar və digər kənar məhsullar alınır.

Müəyyən olunmuşdur ki, H-pentasilə H⁺ ionlarını çoxyüklü kationlar ilə əvəz etdikdə onların katalitik aktivlikləri aşağı düşür. Çoxyüklü kationlar seolitın H⁺-ionlarının çox hissəsini əvəz etdiyindən qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarının azalmasına səbəb olur.



Pentasilin Zn, Cd, Ho, La-kation formalarında H-pentasilərə nisbətən qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı bir neçə dəfə az olur. Onlarda orta qüvvəyə malik olan turşu mərkəzlərin miqdarı isə daha çox olur. Bu səbəbdən pentasilin kation formalarının iştirakında m-ksilolun konversiyası H-pentasilərlə müqayisədə bir qədər aşağı olur. Lakin qeyd etmək vacibdir ki, pentasilin kation formalarının iştirakında kənar

məhsulların miqdarı xeyli azalır və bunun nəticəsində izomerləşmə seçiciliyi yüksəlir. Məsələn, H-ultrasil seolitində H^+ kationları Cd^{2+} və Zn^{2+} kationları ilə mübadilə olunduqda $350^{\circ}C$ –də m-ksilolun izomerləşməsində kənar məhsulların miqdarı 4,7 küt.%-dən 3,6 küt.%-ə qədər aşağı düşür, izomerləşmə seçiciliyi isə 87,2%-dən 89,7-91%-ə qədər yüksəlir.

Bundan başqa kation mübadiləsi nəticəsində seolitə para seçiciliyinin (PK/OK) artması da müşahidə olunur. Cd^{2+} və Zn^{2+} ionları ilə müqayisədə pentasil seolitləri La^{3+} və Ho^{3+} kationları ilə modifikasiya olunduqda onlar bir qədər yüksək para seçicilik göstərir. Bu fərq əsasən reaksiyanı aşağı temperaturda apardıqda daha çox olur. Reaksiyanın temperaturunu $400^{\circ}C$ -yə qədər artırıqda isə PK/OK nisbəti azalaraq bütün nümunələrdə təxminən bərabər olur (1,15-1,28).

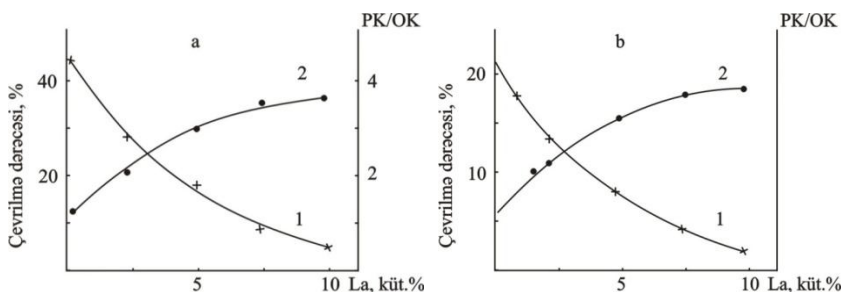
Tədqiq olunan nümunələrin arasında Pr-İBM ən aşağı para-seçicilik və izomerləşmə seçiciliyi göstərir. $300-400^{\circ}C$ temperatur intervalında PK/OK nisbəti 1,1-1,6, izomerləşmə seçiciliyi isə 84,3-91,2% olur.

Seolitlərdə natrium kationlarının çox yüklü kationlarla mübadilə olunması onların turşu mərkəzlərinin qüvvəsinə və qatılığına təsir edir. Lakin bu zaman seolitlərin məsələlərinin dəyişməsi baş vermir. Buna görə bu halda modifikasiya olunmuş pentasillər yüksək para-seçicilik göstərmirlər. H-ultrasilin tərkibinə hopdurma üsulu ilə Cd-və Zn metallarının daxil edilməsi katalizatorların xassələrinə mühüm dərəcədə təsir edir: onların aktivliyi aşağı düşür və p-ksilola görə seçiciliyi artır. Seolitə tərkibində Cd və Zn-in miqdarını artırıqda p-ksilola görə seçiciliyin artması müşahidə olunur. Seolitə tərkibində metalın miqdarı 2,0 küt%-dən artıq olduqda p-ksilola görə seçicilik kəskin artır.

Qeyd etmək lazımdır ki, H-ultrasilin tərkibində metalın miqdarı artdıqca disproporsionlaşma, transalkilləşmə və dealkilləşmə reaksiyalarının sürətlərinin azalması nəticəsində kənar məhsulların çıxımı aşağı düşür. Məsələn, H-ultrasilin tərkibinə 3,0 küt%-i Cd yaxud Zn daxil etdikdə $350^{\circ}C$ -də kənar məhsulların miqdarı 3,6 küt%-dən 2,4 küt%-ə qədər aşağı salır.

Şək. 1-dən görünür ki, m-ksilolun konversiyasının və PK/OK nisbətinin La-nın miqdarından asılılığı verilmişdir. Görünür ki, La-nın miqdarı artdıqca katalizatorun aktivliyi aşağı düşür, para-seçiciliyi isə artır. La-nın miqdarını İBM seolitində 3,0 küt%-ə qədər artırıqda m-ksilolun konversiyası 2 dəfə azalır (48,12-dən 25,8%-ə qədər). La-nın miqdarını seolitdə 10,0 küt%-ə qədər artırıqda isə m-ksilolun konversiyası kəskin azalaraq 5,5% təşkil edir. Lakin seolitə tərkibində La-nın miqdarı artdıqca PK/OK nisbəti (para-seçicilik) artır. Seolitdə La-nın miqdarı 5,0 küt%-i

olduqda PK/OK nisbəti 2,5 dəfə artır. Həmin qanunauyğunluq İQBH seoliti La ilə modifikasiya olunduqda da müşahidə olunur. İQBH-seoliti ilə müqayisədə İQBH seoliti bir qədər yüksək para-seçicilik göstərir.



**Şəkil 1. La-nın miqdarının m-ksilolun konversiyasına və PK/OK nisbətinə təsiri
a-İQBH; b-İQBH**

Qeyd etmək lazımdır ki, H-pentasilərin iştirakında m-ksilolun izomerləşməsi ilə yanaşı ksilolların disproporsionlaşması da baş verir.

H-pentasilərin iştirakında disproporsionlaşma məhsullarının miqdarı 5,0 kütl.-%-dən artıq olur. Alınmış nəticələr seolit kanallarının diametrinin ölçüsündən xeyli böyük olan trimetilbenzol molekullarının onun səthində yerləşən aktiv mərkəzlərdə əmələ gəlməsi haqqında təsəvvür yaradır. H-pentasilərin Cd, Zn və NTE metalları ilə modifikasiyası disproporsionlaşma prosesini mühüm dərəcədə zəiflədir. Bu onunla izah olunur ki, modifikasiya nəticəsində seolit səthində disproporsionlaşma reaksiyasına cavabdeh olan qüvvətli turşu mərkəzlərin qüvvəsi və miqdarı kəskin azalır. Beləliklə, modifikatorlar pentasilərin aktiv mərkəzlərini və kanallarının həndəsi quruluşuna təsir etməklə onun m-ksilolun izomerləşməsi reaksiyasında para-seçiciliyin yüksəlməsinə səbəb olur.

Seolit tərkibinə modifikator daxil etdikdə onun sorbsiya qabiliyyətinə mühüm dərəcədə təsir edir. Modifikasiya nəticəsində kritik diametri kiçik olan (0,55 nm) p-ksilol ilə müqayisədə seolit daha böyük molekullara (0,70-75 nm) o- və m-ksilollara qarşı sorbsiya qabiliyyəti azalır. Modifikatorun miqdarını artırıqda seolit o- və m-ksilollara görə sorbsiya qabiliyyətinin daha kəskin azalması müşahidə olunur. Beləliklə aparılan tədqiqatlar göstərir ki, Zn Cd və NTE ilə modifikasiya olunduqda seolit qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin miqdarının azalması ilə bərabər onun kanallarının daralması baş verir, bu isə modifikasiya olunmuş seolitlərin yüksək para-seçiciliyə malik olmasını təmin edir.

HİİBM seoliti iştirakında 400°C –də etilbenzol bir neçə istiqamət üzrə çevrilməyə məruz qalır: dealkilləşmə, disproporsioləşmə, izomerləşmə və transalkilləşmə. Bu temperaturda etilbenzolun çevrilməsi əsasən disproporsioləşmə istiqamətində gedir. Reaksiya məhsullarının tərkibində Dietilbenzolların ümumi miqdarı 24,8 küt %-i, benzolun miqdarı isə 26,6 küt%.-i təşkil edir. 300°C-də bu seolitin iştirakında etilbenzol selektiv disproporsioləşməyə məruz qalır. Reaksiya məhsulları praktiki olaraq benzol və dietilbenzollardan ibarət olur. Bu temperaturda etilbenzolun izomerləşmə istiqamətində çevrilməsi baş vermir. Yalnız 400°C-də reaksiya məhsullarının tərkibində 3,0-3,2 küt. %-i ksilolların əmələ gəlməsi müşahidə olunur. H-pentasillər Cd və Zn ilə modifikasiya olunduqda onun katalitik xassələri dəyişir. H-pentasillərin tərkibində Cd və Zn metallarının miqdarını artırıqda etilbenzolun izomerləşmə sürəti artır, disproporsioləşmə sürəti isə azalır. Məsələn, HİİBM-in tərkibinə 3,0 küt.%-i Cd daxil etdikdə ksilolların miqdarı 7,2 küt.%-nə, 10,0 küt.%-i Cd daxil etdikdə isə ksilolların miqdarı 14,2 küt.%-nə qədər artır. Bu zaman dietilbenzolların çıxımı 8,8 küt.%-nə qədər azalır. H-pentasillərin tərkibində Zn-in miqdarını artırıqda ksilolların çıxımı daha yüksək olur. Məsələn, 350°C-də 10% Zn İİBM-in iştirakında ksilolların çıxımı 23,5 küt%-i , dietilbenzolların çıxımı isə 6,7 küt%-i təşkil edir.

Cd və Zn-in təsiri pentasillərdə Brensted və Lyüis turşu mərkəzlərinin qüvvəsinin dəyişməsi, metallik mərkəzlərin əmələ gəlməsi və katalizatorun adsorbsiya-diffuziya xarakteristikalarının dəyişməsi ilə izah oluna bilər.

Müəyyən olunmuşdur ki, 380-400°C temperaturda seolitin səthində yerləşən CdO və ZnO-nun bir hissəsi H₂ ilə reduksiya olunaraq Cd⁰ və Zn⁰ əmələ gətirirlər. Lakin, seolitdə Cd⁰ və Zn⁰ Lyuis mərkəzlərinin yaxınlığında yerləşdiyindən, onların 3d –elektronlarını öz tərəfinə cəzb edir, bunun nəticəsində Cd⁰ və Zn⁰ atomlarının bir hissəsi Cd⁺ və Zn⁺ ionlarına çevrilir. Məlumdur ki, elektrofil daşıyıcının təsiri nəticəsində Zn-in elektron konfigurasiyası modifikasiya olunur və bu səbəbdən Zn⁰ atomunun dehidrogenləşdirici xassəsi artır. Bu səbəbdən Cd və Zn ilə modifikasiya olunmuş nümunələrin izomerləşmə aktivliyi yüksəlir və bu təcrübədə müşahidə olunur.

Cd və Zn-lə modifikasiya olunmuş pentasillər özlərini bifunksional katalizator kimi aparırlar: metallik mərkəzdə etilbenzolun dehidrogenləşməsi, turşu mərkəzlərində vinilbenzolun protonlaşması hesabına karbokationun əmələ gəlməsi və izomerləşməsi baş verir.

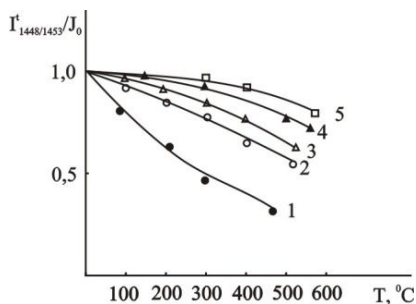
NTE ilə modifikasiya olunmuş pentasil seolitlərinin etilbenzolun çevrilməsində katalik xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, H-İİBM Pr və Yb ilə

modifikasiya olunduqda 300°C-də etilbenzol təxminən bərabər olaraq izomerləşmə və disproporsiolaşmaya məruz qalır. Ksilolların çıxımı 16,5-17,4 küt%-i, dietilbenzolların çıxımı isə 14,4-15,3 küt %-i təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu artırıqda disproporsiolaşma reaksiyasının sürətinin artması səbəbindən reaksiya məhsullarının tərkibində dietilbenzolların çıxımı artır. 350-400° C-də disproporsiolaşma reaksiyası ilə yanaşı reaksiya məhsullarının transalkilləşməsi reaksiyasının sürətinin artması səbəbindən ksilolların çıxımı aşağı düşür.

Əksinə La, Ho, Gd və Lu-pentasilərin iştirakında 300-350°C temperatur intervalında etilbenzolun əsasən disproporsiolaşması baş verir. Bu temperatur intervalında etilbenzolun çıxımı 17,2-21,4 küt %-i təşkil edir. Alınan nəticələrdən görünür ki, modifikatorun təbiəti etilbenzolun çevrilmə istiqamətinə mühüm dərəcədə təsir edir. HİQBM-i La, Ho, Gd və Lu-ilə modifikasiya etdikdə etilbenzol selektiv disproporsiolaşmaya, Pr və Yb ilə modifikasiya etdikdə isə etilbenzol 2 istiqamətdə (disproporsiolaşma və izomerləşmə) çevrilməyə məruz qalır.

HİQBM və İQBH seolitləri NTE-ilə modifikasiya olunduqda ona məxsus olan qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin miqdarı mühüm dərəcədə azalır. Pr və Yb–dan fərqli olaraq pentasilər La, Ho, Gd və Lu ilə modifikasiya olunduqda daha artıq dərəcədə qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı azalır və bu zaman termodesorbsiya əyrisində turşu mərkəzlərinə uyğun olan hər iki pik daha aşağı temperatur oblastına sürüşür.

Bundan başqa butilaminlə seolitlərin xarici səthinin tədqiqi göstərir ki, NTE ilə modifikasiya olunduqda onların xarici səthində müxtəlif təbiətli orta qüvvəyə malik olan turşu mərkəzləri əmələ gəlir və qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin azalır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, pentasilər NTE ilə modifikasiya olunduqda yeni L-mərkəzlər yaranır.



**Şəkil 2.İQBМ-də 1448(1453)sm⁻¹ udma zolağının nisbi intensivliyini I/I⁰ piridin desorbsiya temperaturundan asılılığı:
1- HİQBM ; 2- LaHİQBM ;
3- HoHİQBM ; 4- PrHİQBM ;
5- YbHİQBM**

Pt və Pd pentasil katalizatorlarının fiziki-kimyəvi, m-ksilolun və etilbenzolun izomerləşməsi reaksiyasında katalitik xassələrinin tədqiqində

müəyyən olunmuşdur ki, m-ksilolun izomerləşməsində HİBM aşağı seçicilik (87,1-83,8%) göstərir. Bundan başqa PK/OK nisbəti 1-dən az olur. HİBM-in tərkibinə hopdurma üsulu ilə heksaxlorplatinat turşusu vasitəsi ilə 0,5 küt.%-i Pt daxil etdikdə onun katalitik xassəsi mühüm dərəcə dəyişir: transalkilləşmə reaksiyasının sürətinin azalması səbəbindən izomerləşmə seçiciliyi 91,7%-ə qədər, PK/OK nisbəti isə 0,98-dən 1,14-ə qədər artır. Pt və Pd-un daxil edilmə mühitini dəyişdikdə, yəni HİBM-in tərkibinə ion mübadilə üsulu ilə platin tetraamikat məhlulu (pH=9-10) vasitəsilə 0,5 küt.%-i Pt daxil etdikdə transalkilləşmə reaksiyasının sürəti kəskin aşağı düşür və 350- 380 °C temperatur intervalında əlavə məhsulların miqdarı cəmi 0,7-1,8 küt%-i təşkil edir. Bu səbəbdən həmin temperatur intervalında izomerləşmə seçiciliyi daha yüksək olur (94,7-97,7%).

HİBM-in tərkibinə ion mübadiləsi üsulu ilə Pt daxil etdikdə PK/OK nisbəti artaraq 1,3-1,5 olur. İon mübadiləsi üsulu ilə hazırlanan 0,5 % Pd HİBM katalizatoru katalitik xassələrinə görə 0,5 % Pt HİBM –dən çox az fərqlənir.

Pt-nin daxil edilmə üsulunun HİBM-in katalitik xassələrinə müxtəlif təsirini katalizatorların turşu xassələrinin dəyişməsilə izah etmək olar.

HİBM və Pt-HİBM seolitlərinin turşu xassələrinin müqayisəsi göstərir ki, HİBM daha qüvvətli turşu mərkəzlərinə malikdir (542 mkmol·q⁻¹) HİBM-ə hopdurma üsulu ilə heksaxlorplatinat turşusu vasitəsilə 0,5 küt%-i Pt daxil etdikdə seolit qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı xeyli azalır və 347 mkmol·q⁻¹ təşkil edir

HİBM seolitinin tərkibinə ion mübadiləsi üsulu ilə platin tetraamikat məhlulu vasitəsi ilə 0,5% Pt daxil etdikdə isə onun qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin azalır və 103 mkmol·q⁻¹ təşkil edir və bunun nəticəsində həmin nümunə daha yüksək izomerləşmə seçiciliyi göstərir.

Müəyyən olunmuşdur ki, HİBM-in tərkibində Pt-nin miqdarını 0,5 küt%-dən 1,0 küt%-ə qədər artırıqda isə izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti az dəyişir. İzomerləşmə seçiciliyi 97%-ə qədər, PK/OK nisbəti isə 1,4-ə qədər artır.

Beləliklə, Pt və Pd-un seolitə daxil edilmə üsulu onun turşu və katalitik xassələrinə müxtəlif təsir edir. HİBM Pt ilə modifikasiya olunduqda izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti artır. HİBM platin tetraammiakat məhlulu ilə modifikasiya olunduqda o seolit səthində yerləşən qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarının kəskin azalması nəticəsində transalkilləşmə reaksiyasının qarşısı alınır və bu səbəbdən m-ksilolun p- və o- ksilollara izomerləşmə seçiciliyi yüksəlir.

Sənaye ksilol qarışığının tərkibində 12-18,0 küt%-i etilbenzolun olmasını nəzərə alaraq Pt-H-pentasil katalizatorlarının hazırlanma üsulunun etilbenzolun çevrilməsində katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

Pt-H-pentasil katalizatorları etilbenzol disproporsiyalaşma və izomerləşmə istiqamətində çevrilir. 300°C-də ksilolların çıxımı 15,8 küt%-i, dietilbenzolların çıxımı isə 6,2 küt%-i təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 350°C-yə qaldırıqda ksilolların və dietilbenzolların çıxımı artaraq 21,2% və 10,3% təşkil edir.

HİQBM seolitini turş mühitdə Pt ilə modifikasiya etdikdə etilbenzolun izomerləşməsi baş verir və disproporsiyalaşma reaksiyasının sürətinin azalması hesabına DEB-nin çıxımı azalır. HİQBM seolitini əsasi mühitdə platintetrammiakat məhlulu ilə modifikasiya etdikdə isə etilbenzolun konversiyası aşağı düşür, lakin bu zaman etilbenzol əsasən izomerləşmə istiqamətində çevrilir.

Reaksiya məhsullarının tərkibində dietilbenzollar aşkar olunmur. Reaksiya məhsulların tərkibində TMB-nin alınması 380°C-də müşahidə olunur və onun miqdarı 1,0 küt% -dən artıq olmur. Reaksiyanın temperaturunu 400°C-dən yuxarı qaldırıqda əlavə məhsulların (benzol, toluol, TMB) miqdarı artır və izomerləşmə seçiciliyi aşağı düşür.

380-400°C-də ksilolların çıxımı daha yüksək olaraq 17,8-18,5 küt%-i təşkil edir. Bu temperaturda izomerləşmə seçiciliyi 92,5-95,0% təşkil edir. Hopdurma və ion mübadiləsi üsulu ilə hazırlanmış 0,5% Pt/HİQBM katalizatorun iştirakında etilbenzolun çevrilməsindən alınmış ksilolların tərkibini müqaisə etdikdə məlum olur ki, ion mübadilə üsulu ilə hazırlanmış katalizatorun iştirakında alınan ksilol qarışığında p-ksilolun miqdarı daha yüksək olur (34,5%) və termodinamik tarazlıqdan (24%) xeyli yüksək olur.

Beləliklə, ion mübadilə üsulu ilə hazırlanmış katalizator iştirakında etilbenzolun ksilollara izomerləşməsi seçici gedir və həmin qarışıqda p-ksilolun miqdarı daha yüksək olur.

V fəsildə bimetallik seolit katalizatorlarının fiziki-kimyəvi və m-ksilolun etilbenzolun izomerləşməsində və katalitik xassələri öyrənilmişdir.

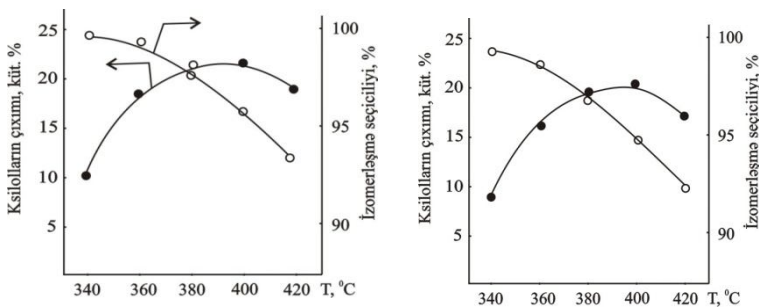
Pt-nin ion-mübadiləsi üsulu ilə pentasillərin tərkibinə daxil edilməsi onların izomerləşmə seçiciliyinə müsbət təsir etdiyini nəzərə alaraq Zn, Ga və NTE metalları ilə modifikasiya olunmuş pentasillərin tərkibinə həmin üsul ilə platin daxil edilmiş və sintez olunan bimetallik (Pt-Zn; Pt-Ga; Pt-NTE) katalizatorların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri tədqiq olunmuşdur.

Alınmış nəticələrdən müəyyən olunur ki, tərkibində 3,0 küt.%-i Zn və La olan pentasilləri 0,5 küt%-i Pt ilə modifikasiya etdikdə onun katalitik xassələri mühüm dərəcədə dəyişir: m-ksilolun konversiyası aşağı düşür, lakin izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti yüksəlir.

Zn/LİBM, La/LİBM və Pt/HİİBM katalizatorları ilə bimetallik katalizatorları müqayisə etdikdə məlum olur ki, onların iştirakında m-ksilolun izomerləşmə seçiciliyi yüksək olur. Optimal temperaturda (380°C) bimetallik katalizatorların iştirakında izomerləşmə seçiciliyi 95,4-96%, monometallik katalizatorların iştirakında isə izomerləşmə seçiciliyi 91,0-94,7% təşkil edir. Monometallik katalizatorlardan fərqli olaraq bimetallik katalizatorlar daha yüksək para-seçicilik göstərilir.

H-pentasillər ardıcıl olaraq Zn, Ga, NTE və Pt birləşmələri ilə modifikasiya olunduqda onun səthində və kanallarında yerləşən qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin azalır, orta qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı artır və bunların nəticəsində m-ksilolun izomerləşmə seçiciliyi yüksəlir. Bimetallik katalizatorların daha yüksək para-seçiciliyə malik olmasını modifikasiya nəticəsində seolitın kanallarının və çıxış pəncərələrinin dəyişməsi ilə izah etmək olar. Modifikasiya nəticəsində pentasillərin m-və o-ksilollara görə sorbsiya tutumunun dəyişməsi bunu təsdiq edir.

Bimetallik (şək.3) 0,5% Pt, 3,0% Zn HİİBM və 0,5% Pt 3,0% La HİİBM katalizatorlar 380°C-də yüksək izomerləşmə aktivliyi və seçiciliyi göstərilir. Həmin temperaturda ksilolların çıxımı 19,2-21,5 küt%-i təşkil edir, seçicilik isə 96,5-97,5% olur. Alınmış nəticələr göstərir ki, bimetallik katalizatorların iştirakında etilbenzol əsasən izomerləşmə istiqamətində çevrilir və bu səbəbdən onlar yüksək seçiciliyə malik olurlar.



Şəkil 3. 0,5% Pt-Zn-HİİBM (a) və 0,5% Pt-La HİİBM iştirakında etilbenzolun izomerləşməsindən alınan ksilolların çıxımının və izomerləşmə seçiciliyinin temperaturdan asılılığı

Bu katalizatorlar Pt/HİİBM katalizatoru ilə müqayisədə də yüksək aktivlik və seçicilik göstərilir. Qeyd etmək vacibdir ki, bifunksional xassəyə malik bimetallik seolit katalizatorları iştirakında etilbenzolun izomerləşmə reaksiyası nəticəsində alınmış ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarı m-və o-ksilollardan daha yüksək olur.

Bimetaliseolit katalizatorları iştirakında ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarı 48,0-54,0% təşkil edir. Pt-ZnHİİBM və Pt-ZnHİİBH seolitləri daha yüksək para seçicilik göstərilir.

Beləliklə, etilbenzolun ksilollara seçici izomerləşməsi üçün bifunksional katalizator tələb olunur. İzomerləşmə prosesinin getməsi üçün hidrodehidrogenləşdirici metallik və turşu mərkəzləri müəyyən optimal nisbətə olmalıdır. Həmin optimal nisbət monometallik katalizatorları qələvi mühitdə platintetraammiakarla modifikasiya etdikdə yaranır.

Pentasilin H-formalarının iştirakında ksilollar və etilbenzolun disproporsionalaşması reaksiyaları nəticəsində benzo, toluol, trimetil, metiletil- və dietilbenzollar alınır və bu səbəbdən izomerləşmə seçici getmir. Alınmış məhsulların tərkibində C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərinin miqdarı 7.1-9.3 kütl.%-i təşkil edir. Qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin miqdarı daha çox olan HİİBM-in iştirakında əlavə məhsulların miqdarı H-ultrasil və HİİBH seolitləri ilə müqayisədə bir qədər çox olur. Pentasil seolitlərinin H-formaları Zn, Ga, NTE metalları ilə modifikasiya olunduqda ksilolların və etilbenzolun disproporsionalaşma sürəti azalır və bu səbəbdən əlavə məhsulların çıxımı mühüm dərəcədə azalır (cədv.4).

Cədvəl 4

Me-seolit katalizatorları iştirakında ksilollar və etilbenzol qarışığının çevrilməsi (V=1,0saat⁻¹, H₂/xammal=5 mol)

Xammalın tərkibi	Xammalda miqdarı kütl.%-i	HUS*		5% La-HUS		5% Zn-HUS		5% Ga-HUS	
		350°C	380°C	350°C	380°C	350°C	380°C	350°C	380°C
C ₆ -C ₈ , qeyri-aromatik – k/h, benzo	1,6	5,2	4,1	3,0	3,4	2,8	3,0	3,3	3,6
toluol	1,8	2,6	3,7	2,4	2,9	2,2	2,5	2,6	3,0
etilbenzo	18,7	10,1	8,3	13,2	11,4	12,8	12,4	12,8	11,2
m-ksilol	55,9	37,7	32,4	45,2	41,9	44,7	40,8	42,0	38,9
p-ksilol	10,7	17,5	19,1	17,9	17,5	19,5	19,3	18,4	18,6
o-ksilol	11,3	18,7	22,3	14,2	17,0	19,1	17,8	16,6	18,4
Aromatik-k/h:C ₉ -C ₁₀	-	8,2	10,1	4,1	5,9	2,9	4,2	4,3	6,3

C ₉	-	3,3	4,7	1,7	2,8	1,2	1,9	1,8	3,0
C ₁₀	-	4,9	5,4	2,4	3,1	1,7	2,3	2,5	3,3

*.-HUS-H-ultrasil

Metalseolit katalizatorların iştirakında 350-380⁰C temperatur intervalında C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 3,2-6,3 küt.% -i təşkil edir. Bu katalizatorların arasında daha yüksək izomerləşmə seçiciliyi Zn ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlar göstərilir. 5,0% Zn/H-ultrasil iştirakında C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 2,9-4,2 küt.%-i təşkil edir.

Qeyd etmək vacibdir ki, pentasil seolitlərinin H-formaları Zn, Ga, və La vasitəsilə modifikasiya olunduqda katalizatorların para-seçiciliyi yüksəlir.

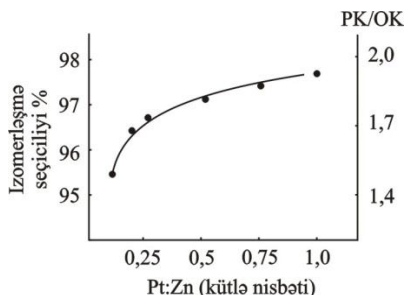
Monometalseolit katalizatorlardan fərqli olaraq bimetalseolit katalizatorları iştirakında ksilollar və etilbenzol qarışığı selektiv izomerləşməyə uğrayır. Zn və La ilə modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsi yalnız 380⁰C-də müşahidə olunur və onların çıxımı cəmi 0,3-0,4 küt.%-i təşkil edir. Pt-Ga-H-ultrasilin iştirakında C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərinin çıxımı 0,9 küt.%-i təşkil edir (cəđ.5). Bundan başqa bimetalseolit katalizatorları iştirakında PK/OK nisbəti 1,5-ə qədər yüksəlir.

Cəđvəl 5

Bimetalseolit katalizatorları iştirakında ksilollar və etilbenzol qarışığının izomerləşməsi (V=1,0saat⁻¹, H₂/xammal=5 mol)

Xammalın tərkibi	Xammalda miqdarı, küt.%-i	0.5%Pt3%Zn-HUS		0.5%Pt 3.0%La-HUS		0.5%Pt 3.0%Ga-HUS	
		350 ⁰ C	380 ⁰ C	350 ⁰ C	380 ⁰ C	350 ⁰ C	380 ⁰ C
C ₆ -C ₈ qeyri aromatik k/h, benzol	1,6	2,4	2,6	2,5	2,8	2,7	3,0
toluol	1,8	1,9	2,2	2,2	2,3	2,4	2,7
etilbenzol	18,7	15,6	12,8	15,4	12,6	14,9	12,3
m-ksilol	55,9	49,0	45,2	48,2	45,3	47,0	44,9
p-ksilol	10,7	18,3	21,8	18,5	21,7	19,1	21,1
o-ksilol	11,3	12,8	14,5	13,2	14,8	13,6	15,2
C ₉ -C ₁₀ aromatik k/h	-	-	0,3	-	0,5	0,3	0,9

Pt-Zn-H-pentasil katalizatoru daha yüksək izomerləşmə seçiciliyi göstərdiyi üçün Pt:Zn nisbətinin katalizatorun katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.



Şəkil 4. İzomerləşmə seçiciliyinin və PK/OK nisbətinin H-ultrasilin tərkibində Pt/Zn kütlə nisbətindən asılılığı.
Şərait: $T=380^{\circ}\text{C}$, $V=1,0$ saat, $\text{H}_2/\text{xammal}=5(\text{mol})$

Şəkildən görünür ki, Pt-Zn-H- ultrasil sistemində Pt: Zn nisbətini 0,1-dən 0,5-ə qədər artırırdıqda izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti xeyli yüksəlir. İzomerləşmə seçiciliyi 95,0 %-dən 97,0%-ə qədər, PK/OK nisbəti isə 1,4-dən 1,6-ya qədər yüksəlir. Həmin sistemdə Pt: Zn nisbəti 0,5-dən 1,0-a qədər artdıqda isə izomerləşmə seçiciliyi və PK/OK nisbəti çox az dəyişir. Alınmış nəticələrdən görünür ki, Pt: Zn nisbəti 0.25- 0.5 olduqda izomerləşmə seçiciliyi 96,5- 97,0 %, PK/OK nisbəti isə 1,6 -1,65 olur. Bu nəticələri nəzərə alaraq Pt-Zn- H-ultrasil sistemində optimal Pt: Zn nisbətini 0,25-0,5 götürmək olar.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə sisteməlik olaraq m-kislolun və C_8 -aromatik karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsində pentasillərin fosfor, kadmiyum, sink, qallium, platin, palladium və NTE-nin birləşmələri ilə modifikasiyasının seolit kristal qəfəsinin davamlılığına, sorbsiya qabiliyyətinə, metalik və turşu mərkəzlərinin təbiətinə, qüvvəsinə, qatılığına, paylanmasına və katalizatorun para-selektivliyinə təsiri öyrənilmişdir.

2. Göstərilmişdir ki, H-pentasilərin metallarla modifikasiyası turşu mərkəzlərinin ümumi miqdarını azaldır, qüvvətli Brønsted turşu mərkəzlərini zəiflətməklə orta qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarını artırır və seolit səthində daha qüvvətli aproton mərkəzləri formalaşdırır,

sonuncular isə proton və metallik mərkəzlərlə birlikdə mürəkkəb izomerləşmə aktiv mərkəzləri əmələ gətirir.

3. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikator pentasillərin sorbsiya xassələrinə təsir edir, bu isə seolitin giriş pəncərələrinin və məsamələrinin kiçilməsinə və katalizatorun para-seçiciliyinin artmasına səbəb olur. Modifikatorun və modifikasiya üsulunun təsiri ilə formalaşan aktiv mərkəzlərin və adsorbsiya mərkəzlərinin təbiəti və onların yenidən paylanması ilə katalizatorun para-seçiciliyi arasında əlaqə müəyyənləşdirilmişdir.

4. Göstərilmişdir ki, bimetallik seolit katalizatorlarının katalitik xassələri seolitin mikroməsamələrində paylanan aktiv mərkəzlərin növündən, qatılığından və müxtəlif aktiv mərkəzlərin balansından əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. C₈-aromatik karbohidrogenlərinin izomerləşməsi reaksiyalarında modifikasiya olunmuş bimetalseolit katalizatorlarının katalitik təsirinin əsas qanunauyğunluqları müəyyən edilmiş və ümumiləşdirilmişdir.

5. İlk dəfə olaraq m-ksilolun və C₈-aromatik karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsi prosesləri üçün optimal turşuluğa, məsaməliliyə, adsorbsiya qabiliyyətinə malik olan və yüksək para-seçiciliyi təmin edən yeni Pd-Zn, Pt-Zn, Pt-Ga-pentasil bimetallik katalitik sistemləri işlənmişdir.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə ifadə edilmişdir:

1. Нурмамедов Э.Б., Азмамедова Х.М. Изомеризация м-ксилола на НСВК модифицированном магнием. Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri, III Respublika elmi konfransın materialları, Bakı-2007, 17-18 may.
2. Нурмамедов Э.Б., Кахраманов Т.О., Азмамедова Х.М. Изомеризация м-ксилола на катализаторах, содержащих высококремнеземный цеолит. Azərbaycan Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, Bakı-2007, səh.290.
3. Мамедов С.Э., Кахраманов Т.О., Азмамедова Х.М. Исследование физико-химических свойств природного морденита в изомеризации м-ксилола. Azərbaycan Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, Bakı-2007, səh.294.

4. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керimli Ф.Ш., Азмамедова Х.М. Изомеризация м-ксилола на цеолитах ультрасила, модифицированных кадмием и цинком. *Kimya Problemləri Jurnalı*, №2, 2008, səh.272-273.
5. Кахраманов Т.О., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Керimli Ф.Ш., Азмамедова Х.М. Влияние способа модифицирования на физико-химические и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении насыщенных и алкилароматических углеводородов. «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы» Тезисы докладов 5-ой Всероссийской цеолитной конференции, Звенигород, 8-11 июня, 2008, стр.172-173.
6. Ахмедов Э.И., Алиева И.А., Керimli Ф.Ш., Мамедов С.Э., Азмамедова Х.М. Влияние концентрации лантана на кислотные и каталитические свойства Н-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола. *Журнал прикладной химии*, 2009, Т.82, вып. 5, стр.862-863.
7. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керimli Ф.Ш., Исмаилова С.Б., Азмамедова Х.М. Превращение смеси ксилолов и этилбензола на модифицированных ультрасилах. *Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов*, №3, март 2009, г. Курск, стр. 116-117.
8. Исмаилова С.Б., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Азмамедова Х.М. Закономерности превращения м-ксилола и этилбензола на Н-ультрасилах. *Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Azərbaycan Texniki Universiteti elmi əsərlər fundamental elmlər*, №1 c. VIII (29), Bakı 2009, s. 120-122.
9. Исмаилова С.Б., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Азмамедова Х.М. Молекулярно-ситовой эффект в превращении м-ксилола и этилбензола в присутствии модифицированных пентасилов. *Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri. Respublika elmi konfransının materialları*. Sumqayıt, 2009, s. 78.
10. Əhmədov E.İ., Ənnağıyev M.X., Kərimli F.Ş., Quliyeva G.E., Əzməmmədova X.M. Kadmiumun miqdarının H-pentasillərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Bakı-2009, 22-23 may, səh.109-110.
11. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Керimli Ф.Ш., Азмамедова Х.М. Изомеризация смеси ксилолов и этилбензола на модифицированных ультрасилах. *Нефтепереработка и нефтехимия* №2, 2009, стр.36-38.

12. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Керimli Ф.Ш., Мамедов Э.С., Азмамедова Х.М. Природа активных центров La-содержащих цеолитных катализаторов изомеризации м-ксилола и алкилирования толуола метанолом. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları, Təbiət elmələri seriyası, 2009, səh.330-331.
13. Исмаилова С.Б., Мамедов С.Э., Азмамедова Х.М. Влияние температуры предварительной обработки на физико-химические и каталитические свойства пентасила в превращении м-ксилола и этилбензола. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Bakı-2009, 22-23 may, səh.170-171.
14. Ахмедов Э.М., Азмамедова Х.М. Изомеризация ароматических углеводородов C₈ на биметаллическом цеолитном катализаторе. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 26-27 may, 2010, s. 30-31.
15. Мамедов С.Э., Дадашева Н.Р., Махмудова Н.И., Азмамедова Х.М. Влияние химического модифицирования на физико-химические и каталитические свойства пентасилов в реакции изомеризации и алкилирования ароматических углеводородов. Материалы всероссийской с международным участием очно-заочной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии и методики преподавания химии», г.Саранск, 12 мая, 2011 г.стр.88-89.
16. Мамедов Э.С., Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И., Ахмедова Н.Ф., Азмамедова Х.М. Селективная изомеризация и алкилирование ароматических углеводородов на модифицированных пентасилах. 6^{ая} Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы», Звенигород, 14-16 июня 2011 г. стр. 186-187.
17. Kərimli F.Ş., Həşimova N.Q., Məmmədov S.E., Əhmədov E.İ., Əzməmmədova X.M. Bimetallik Pt-Zn-pentasil katalizatorların fiziki-kimyəvi və m-ksilolun izomerləşməsində katalitik xassələri. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VII Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 02-03 may, 2013, s.6.
18. Kərimli F.Ş., Musayeva A.Ə., Əhmədov E.İ., Məmmədov S.E., Əzməmmədova X.M. Modifikasiya olunmuş pentasillərin iştirakında

ksilolların və etilbenzol qarışığının izomerləşməsi. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VII Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 02-03 may, 2013, s.60.

19. Musayeva A.Ə., Kərimli F.Ş., Məmmədov S.E., Mustafayeva A.L., Əzməmmədova X.M. Etilbenzolun izomerləşməsi reaksiyasında metal və bimetal seolit katalizatorların katalitik xassələri. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VII Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 02-03 may, 2013, s.60.
20. Əzməmmədova X.M., Kərimli F.Ş., Məmmədov S.E., Əhmədov E.İ. Pt və Pd pentasil katalizatorların fiziki-kimyəvi və m-ksilolun izomerləşmə reaksiyasında katalitik xassələri. Kimya Problemləri Jurnalı, №3, 2013, səh.372-375.

Х.М.АЗМАМЕДОВА

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ м-КСИЛОЛА И ФРАКЦИИ C₈-
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РИФОРМИНГА
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ**

РЕЗЮМЕ

Впервые систематически изучены физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов модифицированных фосфором, цинком, кадмием, галлием, платиной, палладием и РЗЭ на термостабильность, сорбционную способность, природу, силу и распределение кислотных центров, а также на параселективность катализаторов в реакции изомеризации м-ксилола и смеси ароматических углеводородов C₈.

Показано, что введение металла в цеолит сопровождается взаимодействием металла с кислотным центром и переносом протона бренстедовского центра цеолита на частицу металла, в результате частицы металла стабилизируются в каналах цеолита в виде наночастиц, а кислотность подавляется.

Показано, что каталитические свойства биметаллических катализаторов существенным образом зависят от концентрации и типа активных центров, распределенных в микропористой структуре цеолита и баланса между разными типами активных центров. Установлены основные закономерности каталитического действия биметаллических катализаторов в реакции изомеризации м-ксилола и смеси ароматических углеводородов C₈.

Впервые для процесса изомеризации м-ксилола и смеси ароматических углеводородов разработаны новые биметаллические системы (Pd-Zn, Pt-Zn, Pt-Ga-пентасил), обладающие оптимальной кислотностью, пористостью и адсорбционной способностью и обеспечивающие высокую пара-селективность.

IZOMERATION OF m-XYLOL AND REFORMING'S C₈ AROMATIC FRACTION BY THE PRESENCE OF MODIFIED PENTASILS

SUMMARY

For the first time during the izomeration of m-xylol and C₈- aromatic hydrocarbons mixture systematically studied the influence of modification of pentasils with phosphorus, cadmium, zinc, gallium, platinum, palladium and NTE compounds to zeolite's crystalline cage stability, sorption capacity, the nature of the metal and acid centers, power, density, distribution and catalyst para-selection capacity .

Mentioned that, by the inclusion of metal to zeolite, interacts with its acid centers and the protons of zeolite's Brønsted centers transfers to metals particle, as a result in the channels of zeolite metal is located as a nanoparticles shape and becomes stable, Brønsted acid centers power is reduced.

Determined that, modifier affects pentasils sorption properties, So it causes of reduction of zeolite's entry windows and pores and increasing of catalyst para-selectivity. Identified the connection between the catalysts para-selectivity and active centers forming by the influence of modifiers and modification method and the nature of adsorption centers and with their re-distribution.

Determined that, catalytic properties of bimetallic zeolite catalysts significantly depends on types of active centers of zeolite distributed in micropores, coagulation and balance of different active centers. By the izomerations reactions of C₈- aromatic hydrocarbons, the catalytic effects of modified bimetalzeolite catalysts main regularities defined and summarized.

For the first time for izomeration procedures of m-xylol and C₈- aromatic hydrocarbons have been developed new Pd-Zn, Pt-Zn, Pt-Ga- pentasil bimetallic catalytic systems with mixture optimum acidity, porosity, with adsorption capacity which provides a high para-selectivity.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ХУРАМАН МОВЛУД кызы АЗМАМЕДОВА

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ м-КСИЛОЛА И ФРАКЦИИ C₈ -
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РИФОРМИНГА
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ**

2307.01 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ-2013