

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akad. M. NAĞIYEV adına KATALİZ və**  
**QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU**

*Əlyazması hüququnda*

**SƏNƏM FƏXRAD qızı EMİNOVA**

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ PENTASİL SEOLİTLƏRİ**  
**İŞTİRAKINDA ETİLBENZOLUN METANOLLA**  
**SELEKTİV ALKİLLƏŞMƏSİ**

İxtisas: 2316.01- Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKI-2018**

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin “Fiziki və kolloid kimya” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbərlər:** k.ü.e.d., prof. **Sabit Eyyub oğlu Məmmədov**  
k.ü.e.d., prof. **Eldar İsa oğlu Əhmədov**

**Rəsmi opponətlər:** k.ü.e.d., prof. **Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**  
k.ü.f.d., dos. **Pərviz Abduləli oğlu Nadirov**

**Aparıcı təşkilat:** Sumqayıt Dövlət Universiteti,  
“Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrası”

Dissertasiyanın müdafiəsi «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018-ci il saat «\_\_\_»-da M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdindəki D.01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: *AZ-1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr.113*  
*e-mail: kqki@kqki.science.az*

Dissertasiya ilə AMEA-nın akad. M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018- ci il tarixində paylanmışdır.

**D.01.021 Dissertasiya Şurasının**  
**elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**



*Sevər Ələkbər qızı Əliyeva*

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**İşin aktuallığı:** Katalitik sistemlərin seçiciliyinin tənzimlənməsi katalizin ən mühüm məsələlərindən biridir. Hal-hazırda üzvi katalizdə alkilaromatik karbohidrogenlərin alkilləşmə, disproporsionlaşma və izomerləşmə prosesləri üçün reğiosektiv katalizatorların işlənməsi ən mühüm istiqamətdir. Etilbenzolun metilləşməsi və toluolun etilləşməsi məhsulları olan p- və m- etiltoluollar (ET) metilstirolların alınmasında istifadə olunur. Onların əsasında istehsal olunan polimerlər polistirol ilə müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malikdir: daha aşağı sıxlığa, daha yüksək şüşələşmə temperaturuna və s.

Sənayedə alkilaromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsi proseslərində istifadə olunan ənənəvi  $AlCl_3.HCl$  növlü turşu katalizatorları mühüm çatışmamazlıqlara malikdir: avadanlığın korroziyası, katalizatorun izafi sərfi, bərpa olunmaması, ətraf mühitin çirklənməsi və s. Bu növ katalizatorlardan istifadə olunduqda çoxlu miqdarda (~11%) arzuolunmayan o-ET əmələ gəlir.

Son zamanlar üzvi katalizdə aromatik karbohidrogenlərin alkilləşmə, disproporsionlaşma və izomerləşmə prosesləri üçün ZSM seoliti əsasında para-seçici katalizatorların işlənməsi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılır. ZSM-5 seolitinin 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 çətinlik yaradır. Məsamələrin nanoölçülü olması katalizatorun stabil işləməsinə imkan verir.

Eyni zamanda ZSM-5 növlü seolit analoqu olan pentasil seolitlərinin modifikasiya olunmuş formalarının etilbenzolun metilləşməsi və toluolun etilləşməsi proseslərində katalitik xassələri az öyrənilmiş, metal, qeyri-metal və bimetallik ZSM-5 seolit sistemləri haqqında məlumatlar məhduddur. Bu səbəbdən etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkilləşməsi prosesləri üçün ZSM-5 ailəsinə mənsub olan seolitlər əsasında p-etiltoluolun yüksək seçiciliyini təmin edən katalizatorların işlənməsi mühüm elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

**İşin məqsədi.** Modifikasiya üsulunun, modifikatorların təbiətinin, miqdarının pentasil seolitlərin fiziki-kimyəvi xarakteristikalarına, katalitik aktivlik və seçiciliyinə təsirini tədqiq etməklə etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkilləşməsi prosesləri üçün yüksək para-seçiciliyə malik

olan effektiv bimetalseolit katalizatorlarının işlənməsi üçün əsas məqsədi olmuşdur.

Bu məqsəd üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

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

–modifikatorların təbiəti və qatılığının seolitə termostabilliyinə, turşu mərkəzlərinin qüvvəsinə görə paylanmasına və tekstur göstəricilərinə təsirinin öyrənilməsi;

–seolitlərin modifikasiya olunmuş formalarının turşu, əsasi və elektronakseptor mərkəzlərinin molekulyar zondların: ammoniyak, piridin və butilaminin adsorbsiyası ilə tədqiqi;

–aktiv mərkəzlərin təbiətinin və katalizatorun yüksək seçiciliyini təmin edən Brensted və Lyuis turşu mərkəzlərinin optimal nisbətində müəyyənləşdirilməsi;

–modifikatorun miqdarının seolitə xüsusi səthində, məsələlərin ümumi həcmində təsirinin və katalizatorun para-seçiciliyi ilə məsələlərin ümumi həcmi arasında asılılığın müəyyənləşdirilməsi;

–bimetalik seolit katalizatorlarının sintezi, onların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin tədqiqi və aktiv mərkəzlərin təbiətinin müəyyənləşdirilməsi;

–modifikasiya olunmuş pentasil seolitlər əsasında etilbenzolun metanolla alkiləşməsi prosesləri üçün yüksək para-seçiciliyə malik olan katalizatorların sintezi;

–optimal bimetalik İn-La-P-HİQB katalizatoru iştirakında etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkiləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi.

**Elmi yenilik.** İlk dəfə sistematik olaraq etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkiləşməsi prosesləri üçün istifadə olunan pentasillərin B, P, Zn, Cd, Ti, Zr, Sc, Y, İn, Ga və NTE-nin birləşmələri ilə modifikasiyasının seolitə kristal qəfəsinin davamlılığına, tekstur xassələrinə, turşu mərkəzlərinin təbiətinə, qatılığına, qüvvəsinə görə paylanmasına və katalizatorun para-seçiciliyinə təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilmişdir ki, modifikator pentasillərin tekstur xassələrinə təsir edir, bu isə seolitə giriş pəncərələrinin, məsələlərinin 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.

Etilbenzolun metanolla alkilləşməsi reaksiyasının optimal bimetalik İn-La-P-HİQBМ katalizatoru iştirakında kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunmuş, ehtimal olunan mərhələli mexanizm təklif olunmuş və reaksiyanın mexanizminə əsasən kinetik model tərtib edilmişdir, təklif olunmuş kinetik model təcrübi nəticələri adekvat təsvir etmişdir.

Etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkilləşməsi reaksiyasında seolitlərin aktivliyinin və stabilliyinin artırılmasının elmi əsaslandırılmış yanaşmaları təklif olunmuşdur.

İlk dəfə olaraq yüksək seçiciliklə p-etiltoluolun etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkilləşmə prosesləri ilə alınması üçün optimal turşuluğa, məsələliliyə, adsorbsiya qabiliyyətinə malik olan və yüksək para-seçiciliyi təmin edən yeni bimetalik İn-NTE-P-pentasil və Ga-NTE-P-pentasil katalitik sistemləri işlənmişdir.

**İşin praktiki əhəmiyyəti** ondan ibarətdir ki, alınmış fiziki-kimyəvi tədqiqatların nəticələri və seolitlərin modifikasiya üsulları alkilaromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, alkilləşmə və izomerləşmə prosesləri üçün yüksək para-selektiv katalizatorların hazırlanmasında istifadə oluna bilər. İşdə sənaye üçün yeni perspektivli bimetalik katalizatorlar təklif olunmuş və göstərilmişdir ki, onları sənayedə etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkilləşməsi proseslərində tətbiq etməklə praktiki əhəmiyyəti geniş olan para-etiltoluolun istehsalını artırmaq olar.

**İşin aprobeiasyası.** Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstərilmiş elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur: Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 90, 91, 92, 93 illik yubileylərinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, 2014, 2015, 2016; Тезисы докладов 7-ая Всероссийская Цеолитная Конференция, Звенигород, 2015; Материалы Международной заочной научно-практической конференции «Актуальные проблемы естественных наук», Тамбов, 2015; Материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 60-летию филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета, г.Салават, 2016; V-ая Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, 2016; Proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N.Kurina, Tomsk, 2016; «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии» Сборник материалов международной

конференции, Казань, 2017; Материалы II Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», Плөс-Иваново, 2017; Сборник материалов IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 220-летию ФГБОУ ВО, Санкт-Петербург, 2017.

**Nəşr edilмә.** Dissertasiya işinin nəticələri üzrə 6 məqalə və 12 məruzə tezisi olmaqla 18 elmi əsər dərc edilmişdir.

**Dissertasiyanın quruluşu və həcmi.** Dissertasiyanın quruluşu girişdən, 4 fəsilədən, yekundan, nəticələrdən, istifadə olunmuş 138 ədəbiyyat siyahısından, həcmi isə 136 səhifədən, o cümlədən 24 cədvəl və 38 şəkilədən ibarətdir.

**Dissertasiyanın giriş hissəsində** mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, alınmış nəticələrin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti qiymətləndirilmiş və işin məqsədi müəyyən olunmuşdur.

**I fəsil** ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Bu fəsildə aromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsində seolitlərin quruluşu, fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri müzakirə olunmuşdur. Ədəbiyyat icmalına əsasən hazırlanma və modifikasiya üsullarını dəyişməklə seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin nizamlanmasının mümkün olması qənaətinə gəlinmişdir.

**II fəsildə** katalitik qurğu təsvir olunmuş, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, seolit katalizatorlarının hazırlanma üsulları, onların fiziki-kimyəvi tədqiqi metodları və təcrübələrin aparılması metodikaları verilmişdir.

**III fəsildə** etilbenzolun metilləşməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş yüksəksiliumlu seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin tədqiqindən alınmış nəticələr verilmişdir.

**IV fəsildə** etilbenzolun metilləşməsi və toluolun etilləşməsi reaksiyalarında metal və qeyri-metalların birgə modifikasiyasının H-pentasiliumların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsirinin nəticələri müzakirə olunmuşdur.

**Sonda** aparılan tədqiqatların yekunu və nəticələr verilmişdir.

## **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

### **MODİFİKASIYANIN YÜKSƏKSİLİSIUMLU SEOLİTLƏRİN ETİLBENZOLUN METİLLƏŞMƏ REAKSIYASINDA KATALİTİK VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİNİN TƏDQIQI**

#### **Qələvi torpaq, keçid metal və nadir torpaq kationları ilə modifikasiya olunmuş seolit katalizatorlarının etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında katalitik və fiziki-kimyəvi xassələri**

Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında ultrasil və İQBМ seolitlərinin H-formaları ilə yanaşı müxtəlif  $M^{n+}$ - kation formalı modifikasiyaları da katalitik aktivlik göstərilir. Eyni şəraitdə  $M^{2+}$ - kation formalardan  $M^{3+}$ -kation formalara keçdikdə pentasillərin aktivliyi artır. H-formadan fərqli olaraq, seolitın kation formaları p-ET-ə görə daha yüksək seçicilik göstərir.

Katalitik aktivliyin azalmasına görə seolitlər aşağıdakı sıra üzrə düzülür: NTE-ultrasil>Zn-ultrasil>Sr-ultrasil>Ba-ultrasil

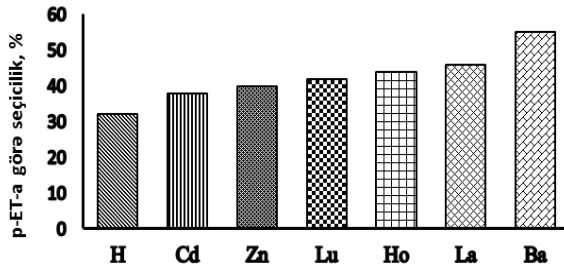
Kiçik ölçülü kationlu  $M^{2+}$ -ultrasil və  $M^{3+}$ -ultrasildən daha böyük ölçülü kationlara  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  keçdikdə kation formalarının aktivliyi azalır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, daha böyük ölçülü kationlar ilə modifikasiya olunan nümunələr daha yüksək para-seçicilik göstərir.  $M^{n+}$ -seolitın para-seçiciliyi daha yüksək olur.  $M^{n+}$ -ultrasillər para-seçiciliyin azalmasına görə aşağıdakı sıra üzrə düzülür: Ba-ultrasil> Sr-ultrasil >Zn-ultrasil> NTE-ultrasil

H-ultrasillərin iki və üç yüklü kationlar ilə modifikasiya olunması kənar məhsulların çıxımını aşağı salır. Kənar məhsulların çıxımının azalması ən çox seolitın Sr və Ba-formalarında müşahidə olunur. Lakin ultrasilin Sr- və Ba-formaları aşağı aktivlik göstərir. Hətta 400 °C temperaturda onların iştirakında etilbenzolun çevrilməsi aşağı olur və cəmi 13.5-17.4 küt.%-i təşkil edir. Əksinə La-ultrasilin iştirakında etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi daha yüksək olur. 300-400°C temperatur intervalında La-ultrasilin iştirakında etilbenzolun çevrilməsi 32.3-44.5 küt.%-i təşkil edir. 300°C-də İQBМ-in La-forması iştirakında p-ET-a görə seçicilik 52.5%-ə çatır. Alkilləşmə reaksiyasının temperaturunu artırıdıda isə p-ET-a görə seçicilik aşağı düşür. Məsələn, reaksiyanın temperaturunu 350 °C-ə qədər artırıdıda p-ET-a görə seçicilik 52.2%-dən 46.2%-ə qədər aşağı düşür. Ultrasil seolitə analogi olaraq, ən yüksək para-seçicilik İQBМ seolitinin Ba-formasında nail olunur. Ba-İQBМ-in iştirakında 300°C-də p-ET-a görə

seçicilik 61.8% təşkil edir. Lakin bu temperaturda etilbenzolun çevrilməsi çox aşağı olur və cəmi 8.3 küt.%-i təşkil edir.

NTE<sup>3+</sup> kationları ilə modifikasiya olunmuş İBM seolitləri Ba-İBM seolitinə nisbətən aşağı seçicilik göstərilir. Lakin onların iştirakında etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi 2.5-3.0 dəfə yüksək olur. NTE<sup>3+</sup> kationları ilə modifikasiya olunmuş İBM seolitləri aktivliklərinə görə bir-birindən az fərqlənirlər.

Etilbenzolun çevrilməsində nisbətən yüksək aktivlik İBM seolitinin Lu-forması göstərir. Lakin La- İBM seoliti daha yüksək para-seçicilik göstərir. 300<sup>0</sup>C-də La və Lu- İBM seolitlərin iştirakında p-ET-a görə seçicilik uyğun olaraq, 52.1% və 47.2% təşkil edir. Bu halda da ölçüsü böyük olan kationla modifikasiya olunmuş seolit daha yüksək para-seçicilik göstərir. NTE-kationları arasında La<sup>3+</sup> kationun ölçüsü daha böyük olduğundan bu kationlar ilə modifikasiya olunmuş İBM seoliti daha yüksək para-seçicilik göstərir.



İBM-seolitinin kation formaları.  
Şərait: T=350<sup>0</sup>C, EB/M=2:1, P=1 atm, V=2 saat<sup>-1</sup>

Şəkil 1. İBM-seolitinin tərkibindəki kationun təbiətinin p-ET-a görə seçiciliyə təsiri

Çoxyüklü kationların rolu, ehtimal ki, mübadilə nəticəsində onların seolitinin karkasındakı “körpücük” hidrosil qruplarının protonunun bir hissəsini əvəz etməklə kənar proseslərin- disproporsionlaşma və izomerləşmənin getməsinə səbəb olan daha qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin azalmasına səbəb olmasıdır. Qəfəsin kompensəedici kationları rolunu yerinə yetirən hidratlaşmış çoxyüklü kationlar dehidroksilləşmə zamanı zəif Lyuis turşu mərkəzləri olan koordinasiya-doymamış qəfəs xarici kationlara çevrilir və buna görə alkülləşmə



reaksiyasının getməsində Brensted turşu mərkəzləri ilə yanaşı Lyuis turşu mərkəzlərinin də iştirakını ehtimal etməyə əsas verir.

Cədvəl 1

Müxtəlif modifikatorlarla modifikasiya olunmuş seolitlərin turşu mərkəzlərinin  $\text{NH}_3$ -ün adsorbsiyasının aktivləşmə enerjisinin (E, kC/mol) qiymətinə görə paylanması

Nümunə	$E < 95$ , kC/mol	$95 \leq E < 130$ , kC/mol	$E > 130$ , kC/mol	$130 < E < (160-175)$ , kC/mol
HYC	625	213,5	314,5	-
HİİBM	620	215,7	316,3	-
0,69 Zn-YC	190,2	228,3	194,2	118,4
0,73 La-YC	196,2	237,4	170,2	110,3
0,77 Ho-YC	194,3	234,8	172,9	112,1
0,71 Zn-İİBM	188,8	226,1	197,4	120,7
0,77 Sr-YC	350,2	217,3	17,5	-
0,83 Ba-YC	364,5	210,4	12,1	-

Həqiqətən cədv.1-in nəticələrindən görünür ki, seolit H-forması qüvvətli turşu mərkəzlərinə malikdir. Seolitdə  $\text{Na}^+$  kationları çoxyüklü kationlar ( $\text{NTE}^{3+}$ ,  $\text{QTE}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ilə əvəz olunduqda da qüvvətli turşu mərkəzləri əmələ gəlir, lakin bu kation formalarında qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı H-forma ilə müqayisədə xeyli aşağı olur.

Seolit NTE-formasında qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığı Zn-forma ilə müqayisədə bir qədər yüksək olur. Əksinə seolit QTE-formaları (Ba- və Sr-forma) qüvvətli turşu mərkəzlərinə malik olmur. Seolit bu formaları yalnız zəif və orta qüvvətli turşu mərkəzlərinə malik olur.

Seolit kation formalarının ümumi katalitik aktivliklərinin turşu mərkəzlərinin spektrləri ilə müqayisəsi göstərir ki, mühüm dərəcədə qüvvətli turşu mərkəzlərinə malik olan Zn- və NTE-formaların iştirakında etilbenzolun metilləşməsi ilə yanaşı kənar reaksiyalar da gedir, yəni metilləşmə seçici getmir. Bu səbəbdən seolitlərin Zn- və NTE-formaları Sr- və Ba-formaları ilə müqayisədə p-ET-a görə nisbətən aşağı seçicilik göstərir. Lakin seolit H-forması ilə müqayisədə kation formalarında etiltoluolların qarışığında p-ET-un miqdarı tarazlıqdan yuxarı olur, yəni p-ET-a görə seçiciliyin artması müşahidə olunur. Qüvvətli turşu mərkəzlərinə malik olmayan Sr və Ba-formaların iştirakında etilbenzolun metilləşməsi etilbenzolun və metilləşmə məhsullarının disproporsionlaşma və izomerləşmə reaksiyaları ilə müşayiət olunmur. Bu səbəbdən seolit Sr- və

Ba-formaları çox aşağı aktivlik və yüksək seçicilik göstərir.

Sr- və Ba-formaların iştirakında etiltoluolların əmələ gəlməsi yalnız yüksək temperaturda  $T \geq 400^{\circ}\text{C}$  müşahidə olunur. Məsələn,  $400^{\circ}\text{C}$ -də ultrasil və İQBМ seolitlərinin Sr- və Ba-formalarının iştirakında etilbenzolun konversiyası 13.8-18.6 küt.%-i təşkil edir. Bu temperaturda etiltoluol qarışığında p-ET-un miqdarı 43.5-45.8% təşkil edir.

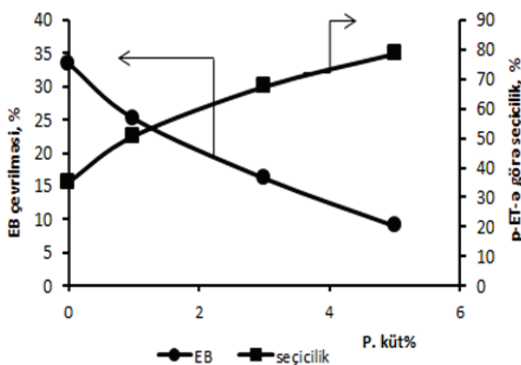
Beləliklə, etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında ultrasil və pentasil seolitlərinin kation formalarının aktivliyi və para-seçiciliyi  $M^{n+}$  kationlarının təbiətindən, yükündən, ölçüsündən və seolitın turşu mərkəzlərinin spektrindən asılı olur. Ultrasil və pentasillərin çoxyükülü kation ( $\text{NTE}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) formalarında para-seçiciliyin azalması kənar reaksiyaların getməsi ilə müşahidə olunur; Sr- və Ba-formalarında isə para-seçiciliyin artması aktivliyin kəskin azalması ilə müşahidə olunur.

### **Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında bor və fosforun ZSM-5 növlü seolitlərin katalitik və fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirinin tədqiqi**

Seolitlərin molekulyar-ələk və katalitik xassələrini dəyişməsinə onların tərkibinə B və P daxil etməklə nail olmaq olar. Pentasillərin H formalarının iştirakında etilbenzolun metilləşmə reaksiyası seçici getmir. Onların iştirakında  $300^{\circ}\text{C}$ -də p-ET-ə görə seçicilik 35.2-36.1% təşkil edir. Etiltoluollar qarışığında m-ET üstünlük təşkil edir.  $300-400^{\circ}\text{C}$  temperatur intervalında m-ET-un miqdarı 56.7-59.4 küt.%-i təşkil edir. Temperaturu artırıdıda reaksiya məhsulların tərkibində benzol, toluol, ksilolların və o-ksilolun miqdarının artması müşahidə olunur. Reaksiyanın temperaturunu  $300^{\circ}\text{C}$ -dən  $400^{\circ}\text{C}$ -ə qədər artırıdıda p-ET-a görə seçicilik 35.2-36.1%-dən 29.3-29.7%-ə qədər aşağı düşür.

H-İQBМ, H-ultrasil və H-İQBH-ın tərkibinə B daxil etdikdə onun katalitik xassələri mühüm dərəcədə dəyişir. Onların tərkibində borun miqdarını 1.0 küt.%-dən 5.0 küt.%-ə qədər artırıdıda  $300^{\circ}\text{C}$ -də p-ET-a görə seçicilik 72.7-73.6%-ə qədər yüksəlir. Reaksiyanın temperaturunu  $350^{\circ}\text{C}$ -ə qədər artırıdıda isə p-ET-a görə seçicilik 67.8-68.5%-ə qədər azalır. Seolitləri müqayisə etdikdə İQBH seoliti p-ET-a görə bir qədər yüksək seçicilik göstərir. Beləliklə, pentasillərin tərkibində borun miqdarını 5.0 küt.%-nə qədər artırıdıda kənar reaksiyaların sürəti azalır və p-ET-a görə seçicilik isə mühüm dərəcədə artır. Pentasillərin tərkibində fosforun miqdarını 1.0 küt.%-dən 4.0 küt.%-nə qədər artırıdıda etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi aşağı düşür, p-ET-a görə seçicilik isə artır. Bundan fərqli

olaraq, H-İQBМ və H-ultrasil seolitləri 3.0 küt.%-i fosforla modifikasiya olunduqda p-ET-a görə daha yüksək seçicilik göstərir. 300<sup>0</sup>C-də 3.0%P-H-ultrasil və 3.0%P-H-İQBМ seolitinin iştirakında p-ET-a görə seçicilik 67.5-69.2%-ə qədər yüksəlir. Seolitinin tərkibində fosforun miqdarını 5.0 küt.%-nə qədər artırıqda isə p-ET-a görə seçicilik 78.5%-ə qədər yüksəlir. Lakin bu zaman etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi kəskin olaraq azalır və cəmi 8.5-9.0küt.%-i təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 350<sup>0</sup>C-yə qədər artırıqda etilbenzolun çevrilməsi 15,2-15,7%-ə qədər yüksəlir, katalizatorun p-ET-a görə seçiciliyi 70.5-71.7%-ə qədər azalır (şək.2).



Şəkil 2. Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında H-İQBМ-in tərkibində fosforun miqdarının EB-un çevrilməsinə və p-ET-un seçiciliyinə təsiri ( $v=2 \text{ saat}^{-1}$ ,  $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{EB}/\text{M}=2:1$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$ )

Beləliklə, p-ET-a görə seçicilik reaksiyanın temperaturundan, modifikatorun təbiətindən və miqdarından asılı olur. Tərkibində 3.0 küt.%-i fosfor olan nümunələr 300<sup>0</sup>C-də p-ET-a görə daha yüksək seçicilik göstərir. Onların iştirakında etilbenzolun çevrilməsi 17.1-18.2 küt.%, p-ET-a görə seçicilik isə 67.5-69.2% təşkil edir.

### **Bor və fosforla modifikasiya olunmuş H-pentasillərin turşu xassələrinin tədqiqi**

Bor və fosfor tərkibli pentasillərin yüksək para-seçicilik göstərməsi modifikasiya nəticəsində Brensted və Lyuis mərkəzlərinin miqdarının və məsələrin ölçülərinin dəyişməsi ilə əlaqədar ola bilər. Həqiqətən, modifikasiya modifikatorun seolit ilə kimyəvi qarşılıqlı təsiri ilə müşahidə

olunur və nəticədə modifikator seolitın kanallarının ölçülərinin dəyişməsinə səbəb olur. Seolitın tərkibində modifikatorun miqdarının artması ilə onun n-heptan və benzola görə sorbsiya tutumunun azalması bunu təsdiq edir.

H-ultrasil və HİİBM-in tərkibində B və fosforun miqdarının artması nəticəsində n-heptan və benzola görə adsorbsiya tutumları azalır. Məsələn, H-ultrasilin tərkibində borun miqdarını 1.0 küt.%-dən 5.0 küt.%-ə qədər artırıqda n-heptana və benzola görə adsorbsiya tutumları uyğun olaraq  $0.172 \text{ sm}^3/\text{q}$ -dan  $0.074 \text{ sm}^3/\text{q}$  –a və  $0.073 \text{ sm}^3/\text{q}$ -dan  $0.054 \text{ sm}^3/\text{q}$ -a qədər azalır. H-ultrasilin tərkibində fosforun miqdarını 1.0 küt.%-dən 5.0 küt.%-ə qədər artırıqda n-heptan və benzola görə adsorbsiya tutumları  $0.172 \text{ sm}^3/\text{q}$ -dan  $0.071 \text{ sm}^3/\text{q}$ -a və  $0.073 \text{ sm}^3/\text{q}$ -dan  $0.051 \text{ sm}^3/\text{q}$ -a qədər azalır.

Cədvəl 2

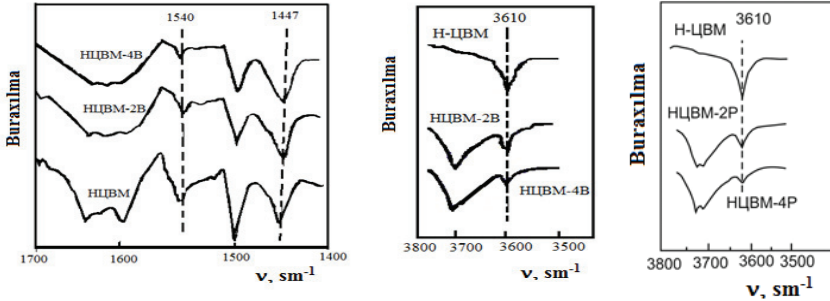
B və fosforla modifikasiya olunmuş H-pentasillərin turşu xassələri

Katalizator	NH <sub>3</sub> -ün desorbsiya pikinin maksimumunun temperaturu, T <sub>max</sub> , C		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol·q <sup>-1</sup>	
	I forma	II forma	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
H-İİBM	195	408	620	528
1% B-HYC	188	336	302	197
3% B-HYC	176	294	198	165
5% B-HYC	172	257	151	84
3%B-İİBM	180	308	210	122
5%B-İİBM	175	263	164	97
1% P-HYC	186	325	297	186
3% P-HYC	172	272	174	89
4% P-HYC	169	256	146	68
5% P-HYC	167	252	135	62

Cədv.2-dən görünür ki, H-pentasillərin tərkibində bor və fosforun miqdarlarını artırıqda qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı kəskin olaraq aşağı düşür. Məsələn, H-ultrasilin tərkibində borun miqdarını 5.0 küt.%-ə qədər artırıqda qüvvətli turşu mərkəzlərinin miqdarı  $528 \text{ mkmol}\cdot\text{q}^{-1}$ -dən  $84 \text{ mkmol}\cdot\text{q}^{-1}$ -ə qədər azalır, fosforun miqdarını 5.0 küt.%-ə qədər artırıqda isə  $62 \text{ mkmol}\cdot\text{q}^{-1}$ -ə qədər azalır.

Modifikasiya nəticəsində turşu mərkəzlərinin təbiətini və qüvvəsini öyrənmək üçün nümunələr İQ-spektroskopiya metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Qüvvətli turşu xassələri göstərən OH qruplarının valent rəqsləri oblastında müşahidə olunan  $3610 \text{ sm}^{-1}$  zolağı bütün nümunələrdə saxlanılır,

onun intensivliyi isə nümunədə B-un və P-un miqdarının artması ilə nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Seoliddə B-un və P-un miqdarının 4,0 küt.%-nə qədər artması qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının kəskin azalmasına gətirir (şək.3). Modifikasiya olunmuş seolitlərin spektrində seolit qüvvətli turşu OH qruplarının azalması, həmçinin yox olması onu təsdiq edir ki, modifikasiya zamanı modifikatorun seolitlə kimyəvi qarşılıqlı təsiri baş verir. Qüvvətli B- mərkəzlərinin qatılığının azalması L-və B- mərkəzlərinin nisbətinin artmasına səbəb olur. Bu isə, ehtimal ki, B və P ilə modifikasiya olunmuş seolitlərin katalitik xassələrinin dəyişməsinin səbəblərindən biridir.



Şəkil 3. Bor və fosforla modifikasiya olunmuş seolitlərin İQ-spektrləri

### Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında Ti, Zr, Sc və Y ilə modifikasiya olunmuş H-pentasilin katalitik və fiziki-kimyəvi xassələri

Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında Ti, Zr, Sc və Y ilə modifikasiya olunmuş H-pentasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, Zr-H-ultrasil Ti-H-ultrasillə müqayisədə p-ET-a görə bir qədər yüksək seçicilik göstərir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, Ti-H-ultrasillərdən fərqli olaraq, Zr-H-ultrasilin iştirakında kənar reaksiya olan EB-un izomerləşmə reaksiyası daha sürətlə gedir. Məsələn, 350<sup>0</sup>C-də 2.0% Zr-H-ultrasil və 2.0% Ti-H-ultrasillərin iştirakında alınan katalizatda ksilolların miqdarı uyğun olaraq, 6.4 küt.%-i və 3.2 küt.%-i təşkil edir. H-ultrasilin tərkibində sirkoniumun miqdarını 4.0 küt.%-nə qaldırıqda isə ksilolların miqdarı 11.2 küt.%-nə qədər artır. Həmin şəraitdə tərkibində 4.0 küt.%-i Ti olan nümunənin iştirakında ksilolların miqdarı 4.0 küt.%-dən artıq olur. H-ultrasilin tərkibində Sc və Y-un miqdarını 5.0 küt.%-nə qədər artırıqda isə EB-un çevrilməsi kəskin

azalır və uyğun olaraq, cəmi 13.5 küt.%-i və 12.2 küt.%-i təşkil edir. Lakin bu halda p-ET-a görə seçicilik mühüm dərəcədə artaraq 68.2-69.3% təşkil edir. H-ultrasilin tərkibinə Sc və Y daxil etdikdə kənar reaksiyaların sürəti azalır. H-ultrasilin tərkibində modifikatorun miqdarını 5.0 küt.%-nə qədər artırıdıda kənar məhsulların çıxımı 15.6 küt.%-dən 5.2 küt.%-nə qədər azalır.

Beləliklə, modifikatorun təbiəti və miqdarı mühüm dərəcədə H-ultrasilin katalitik xassələrinə təsir edir: onun miqdarı artırıdıda EB-un çevrilməsi və kənar aromatik karbohidrogenlərin çıxımı azalır, p-ET-a görə seçicilik isə artır.

Ti, Zr, Sc və Y ilə modifikasiya olunmuş ultrasillərin para-seçicilik və fərqli katalitik aktivlik göstərmələri seolit kristallarının daxili və xarici səthində müxtəlif katalitik mərkəzlərin əmələ gəlməsi, onun məsələlərinin dəyişməsi və turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması ilə əlaqədardır.

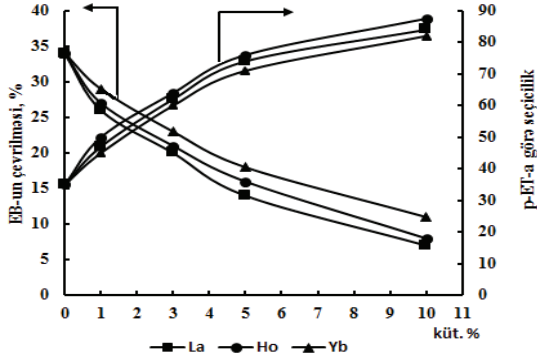
H-ultrasil Ti, Zr, Sc və Y ilə modifikasiya olunduqda onun fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri dəyişir. Modifikasiya nəticəsində seolit səthində və daxilində yerləşən qüvvətli turşu mərkəzlərinin qüvvəsi və qatılığının azalması və kanalların diametrinin daralması, bu səbəbdən kanallardan m-ET-un diffuziyasının çətinləşməsi, p-ET-un molekullarının diffuziyasının isə asanlaşması baş verir. Bütün bu faktorlar katalizatorun p-ET-a görə seçiciliyinin artmasına səbəb olur.

### **Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında NTE-nin təbiəti və miqdarının pentasil seolitlərinin katalitik və fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri**

Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında NTE-nin təbiətinin və miqdarının pentasil seolitlərinin katalitik xassələrinə təsirinin tədqiqi göstərdi ki, La və Ho ilə modifikasiya olunmuş seolitlər, Yb ilə modifikasiya olunmuş seolit ilə müqayisədə p-ET-a görə daha yüksək seçicilik göstərir (şəx.4).

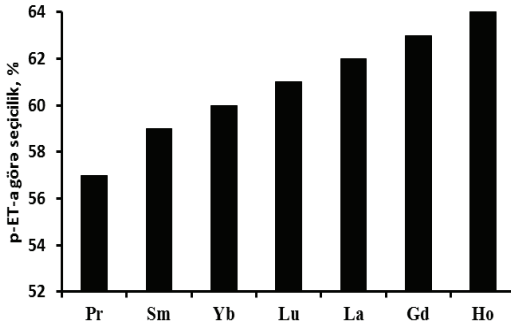
NTE-nin təbiəti və miqdarı etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında para-seçiciliyə və reaksiyanın istiqamətinə təsir edir. La-, Sm-, Gd-, Ho-, Lu-pentasilərin iştirakında etilbenzolun metilləşməsi seçici gedir və tərkibində həmin metalların miqdarı 5.0 küt.%-i olduqda p-ET-a görə seçicilik 66.8-76.1% təşkil edir. Bunlardan fərqli olaraq, Pr- və Yb-HİQBМ-in iştirakında etilbenzolun metilləşməsi seçici getmir: alkilləşmə ilə yanaşı etilbenzolun ksillərə çevrilməsi baş verir. 5.0 küt.% Pr- və 5.0 küt.% Yb-HİQBМ-in iştirakında p-ET-a görə seçicilik 64.2-66.3%, etilbenzolun

izomerləşməsindən alınan ksilolların çıxımı isə temperaturdan asılı olaraq, 3.4 küt.%-dən 16.0 küt.%-nə qədər artır.



Şəkil 4. EB-un çevrilməsinin və p-ET-a görə seçiciliyinin NTE-nin təbiəti və miqdarından asılılığı ( $T=300^{\circ}\text{C}$ , EB/M=2:1)

p-ET-un seçiciliyinə təsirinə görə NTE-lər təbiətə bir qədər fərqlənir. Onların arasında p-ET-a görə daha yüksək seçicilik La, Gd və Ho ilə modifikasiya olunmuş seolitlər göstərir. Tərkibində 3.0küt.%-i olan La-, Gd- və Ho-HİQBМ-in iştirakında p-ET-a görə seçicilik 62.5-64.3% təşkil edir. Nisbətən aşağı seçicilik Pr, Sm və Yb ilə modifikasiya olunmuş seolitlər göstərir. Onların iştirakında p-ET-a görə seçicilik 57.2-60.1% təşkil edir. Tərkibində 5.0 küt.%-i NTE olan pentasil seolitləri arasında p-ET-a görə daha yüksək seçicilik İQBH seoliti göstərir (şəkl.5).



Şəkil 5. HİQBМ-in tərkibində NTE-nin təbiətinin p-ET-a görə seçiciliyə təsiri; metalın miqdarı 3.0 küt.%-i ( $T=300^{\circ}\text{C}$ , EB/spirt=2:1 mol)

NTE metallarının miqdarının və təbiətinin pentasil seolitlərinin turşu xassələrinə təsiri və məsamələrinin quruluşlarının tədqiqi göstərdi ki, H-ultrasilin tərkibinə 1.0 küt%-i La daxil etdikdə onun tekstur xarakteristikası qismən dəyişir. Məsələn, modifikasiya zamanı seolitın səthi 288.2 sm<sup>2</sup>/q-dan 280.1 sm<sup>2</sup>/q-a qədər azalır, məsamələr praktiki olaraq dəyişmir. Mühüm dərəcədə dəyişiklik seolitın tərkibinə 3.0 küt.-%i La daxil etdikdə müşahidə olunur. Bu halda səthin sahəsi 288.2 sm<sup>2</sup>/q-dan 243.5 sm<sup>2</sup>/q-a qədər, məsamələrin həcmi 0.24 sm<sup>3</sup>/q-dan 0.20 sm<sup>3</sup>/q-a; məsamələrin ölçüləri 36.3 Å-dən 32.1 Å-ə qədər dəyişir.

Cədvəl 3

La-la modifikasiya olunmuş pentasillərin tekstur xarakteristikası  
(BET metoduna əsasən)

Katalizator	La miqdarı, küt. %	La <sup>x</sup> atom, küt %	S, m <sup>2</sup> /q	V <sub>por</sub> , sm <sup>3</sup> /q	D, Å
HYC	-	-	288.2	0.24	36.3
La- HYC	1.0	0.91	280.1	0.23	35.8
La- HYC	3.0	2.88	243.5	0.20	32.1
La- HYC	5.0	4.86	229.3	0.17	27.8
La- HYC	10.0	9.77	216.7	0.15	21.8

x-Atom -adsorbsion metod ilə La-ın miqdarının təyini

H-ultrasilin tərkibində La-ın miqdarını 10.0 küt.-%-nə qədər artırırdıqda isə daha kəskin dəyişiklər baş verir: səthin sahəsi 216,7 sm<sup>2</sup>/q-a qədər, məsamələrin həcmi 0.15 sm<sup>3</sup>/q-a qədər, mezoməsamələrin ölçüləri isə 21.8 Å-ə qədər azalır. Modifikatorun təbiəti və seolitın struktur quruluşu seolitın səth sahəsinə, məsamələrin həcminə və mezoməsamələrin ölçülərinə təsir etməklə seolitın səthinin sahəsini və məsamələrin həcmi azaldır. H-ultrasilin tərkibində La-ın miqdarını 1,0 küt %-dən 10.0 küt%-nə qədər artırırdıqda onun sorbsiya tutumu kəskin azalır: n-heptana görə 0.127 sm<sup>3</sup>/q-dan 0.094 sm<sup>3</sup>/q-a qədər, benzola görə isə 0.080 sm<sup>3</sup>/q-dan 0.056 sm<sup>3</sup>/q-a qədər azalır. NTE-nin miqdarı pentasillərin turşu mərkəzlərinin qüvvəsinə görə də paylanmasına mühüm dərəcədə təsir edir. NTE-nin miqdarının dəyişməsi pentasillərin turşu mərkəzlərinin qüvvəyə görə nizamlanmasına imkan verir.

Alınmış nəticələr təsdiq edir ki, həqiqətən kimyəvi modifikasiya nəticəsində seolitın quruluşunda məsamələrin daralması, turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması, qüvvətli turşu mərkəzlərinin azalması



ilə yanaşı yeni aktiv mərkəzlər yaranır və bu səbəbdən etilbenzolun metanolla və toluolun etanolla alkülləşməsi reaksiyalarında katalizatorun para-seçiciliyi yüksəlir. NTE ilə modifikasiya nəticəsində seolitdə aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsini aşağıdakı kimi izah etmək olar: NTE duzları məhlulları ilə H-pentasilər hopturma üsulu ilə emal olunduqda  $H^+$  ionlarının müəyyən hissəsi  $NTE^{3+}$ ,  $NTE(OH)^+$  və  $NTE(OH)_2^{2+}$  ionlarına mübadilə olunur. Modifikasiya olunmuş pentasil seolitini  $500^{\circ}C$ -də qızdırdıqda isə mübadilə olunmuş  $NTE(OH)^+$  və  $NTE(OH)_2^{2+}$ -nin bir hissəsi parçalanaraq əsasi xassəyə malik  $NTE_2O_3$  əmələ gətirir və bu oksidlərin bir hissəsi seolitə Brensted mərkəzləri ilə qarşılıqlı təsirdə olur və yeni Lyuis mərkəzləri ( $NTE^{3+}$ ) əmələ gətirir.

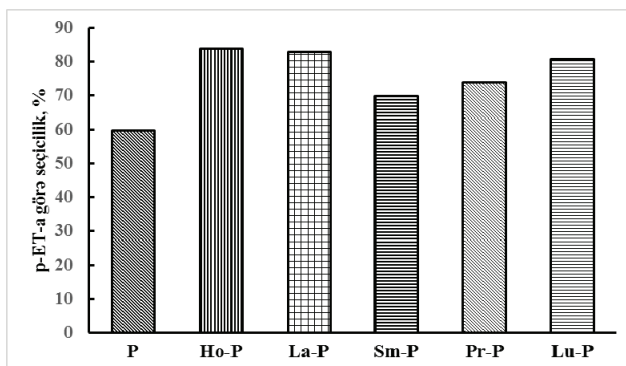
Seolitə tərkibinə NTE daxil etdikdə B-mərkəzlərinin sayının azalması daha qüvvətli turşu xassəli OH-qruplarının (Brensted turşu mərkəzləri),  $NTE^{3+}$ , yaxud  $NTE(OH)^+$  və  $NTE(OH)_2^{2+}$  ionları ilə əvəz olunması ilə əlaqədardır. NTE oksidin qalan hissəsi isə seolitə kanallarında və səthində yerləşərək, kanalların, məsamələrin və çıxış pəncərələrinin ölçülərini dəyişə bilər.

NTE ilə modifikasiya olunmuş pentasilərin etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında p-ET-a görə yüksək seçicilik göstərdiyini nəzərə olaraq, onların katalitik xassələri praktiki cəhətdən böyük maraq kəsb edən toluolun etilləşməsi reaksiyasında da tədqiq olunmuşdur. Tərkibində 5.0 kütl.%-i NTE olan H-pentasilərin katalitik xassələri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, etilbenzolun alkülləşməsində olduğu kimi Pr və Yb-pentasilər p-ET-a görə daha aşağı seçicilik göstərir (62.2-63.5%). p-ET-a görə daha yüksək para-seçicilik Ho və La pentasilərin iştirakında müşahidə olunur.

### **Metal və qeyri-metalların birgə modifikasiyasının H-pentasilərin katalitik xassələrinə təsiri**

Katalizatorun para-seçiciliyini artırmaq üçün və etilbenzolun izomerləşməsinin qarşısını almaq üçün etilbenzolun metilləşməsi və toluolun etilləşməsi reaksiyalarında metal- və qeyri-metallarla birgə modifikasiyanın H-pentasilərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, NTE, P və ya B ilə birgə modifikasiya olunmuş pentasilər ayrı-ayrılıqda NTE-pentasil, P-H-pentasil və B-H-pentasil katalizatorlarından p-ET-a görə daha yüksək para-seçiciliyə malik olur. p-ET-a görə seçicilik NTE-nin təbiətindən asılı olur

və daha yüksək para-seçicilik La və Ho-la modifikasiya olunmuş seolitlərdə müşahidə olunur (şək.6).



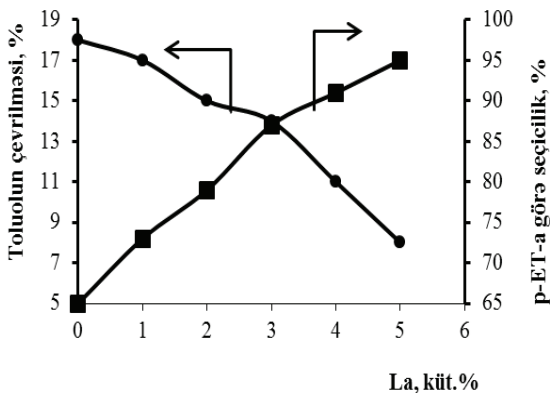
Şəkil 6. p-ET-a görə seçiciliyin 4.0%NTE 3%P-H-ultrasillərin tərkibindəki NTE-nin təbiətindən asılılığı (T=350<sup>0</sup>C, EB/CH<sub>3</sub>OH=2:1; v=1,0 saat<sup>-1</sup>)

NTE-P-pentasil və NTE-B-pentasil katalizatorları p-ET-a görə yüksək seçicilik göstərsə də, onların iştirakında etilbenzol qismən izomerləşməyə və disproporsionlaşmaya məruz qalır və nəticədə etiltoluollar qarışığında 3.5-4.0 küt.%-i ksilollar, 1.2-1.8 küt.%-i dietilbenzollar olur.

NTE- və fosforla modifikasiya olunmuş pentasilərin iştirakında toluolun etanolla alkiləşməsində 3% P-H-ultrasil seoliti La-la modifikasiya olunduqda onun p-ET-a görə seçiciliyi artır. Nümunədə La-ın miqdarını 1.0 küt.%-ə qədər artırırdıqda p-ET-a görə seçicilik 73.5 %-ə qədər yüksəlir. Lantanın miqdarını 3.0 küt.%-nə qədər artırırdıqda p-ET-a görə seçicilik 87.4%-ə qədər yüksəlir. Bu halda toluolun çevrilməsi 17.7 %-dən 14.2%-ə qədər azalır.

Lantanın miqdarını 5.0 küt.%-nə qədər artırırdıqda isə p-ET-a görə seçicilik 95.3%-ə qədər artır, lakin bu zaman toluolun çevrilməsi kəskin aşağı düşür və cəmi 7.5% təşkil edir (şək.7).

Tərkibində La, Gd, Ho və Lu ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlar p-ET-a görə yüksək paraseçicilik göstərir. Onların iştirakında p-ET-a görə seçicilik 84-88% təşkil edir.



Şəkil 7. Toluolun çevrilməsinin və p-ET-a görə seçiciliyin La-3%P-H-ultrasil seolitinin tərkibində La-ın miqdarından asılılığı (T=350<sup>0</sup>C, v=1 saat<sup>-1</sup>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=2:1, H<sub>2</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>=2:1)

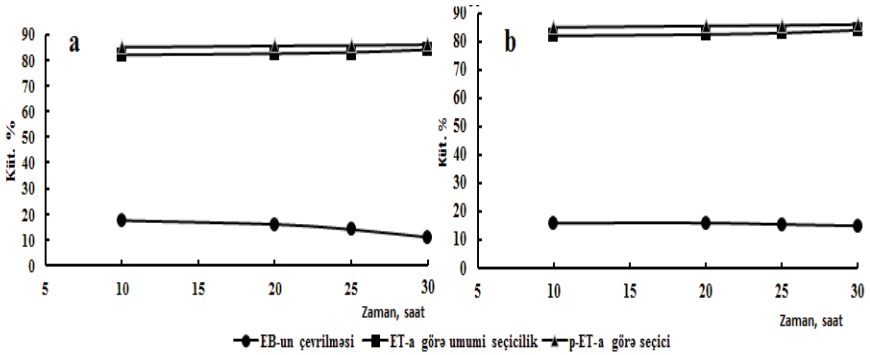
### Bimetallik pentasil seolitləri iştirakında etilbenzolun alkilləşməsi

Arzuolunmayan ksilolların əmələgəlməsinin qarşısını almaq üçün optimal olan 4.0%NTE-3%P-pentasil və 5.0%NTE-3%B-pentasil katalizatorları p-elementləri (Ga və İn) ilə modifikasiya olunmuş və onların miqdarının katalizatorların katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Modifikasiyaedici metalların miqdarının artması ilə ksilolların miqdarının azalması müşahidə olunur. Katalizatorda indiumun miqdarını 0,5 küt.%-nə qədər artırıqda ksilolların miqdarı 10 dəfə azalır (4.0 küt.%-dən 0.4 küt.%-nə qədər). Katalizatorun tərkibində indiumun miqdarının 0.6 küt.%-nə qədər artırılması isə etilbenzolun izomerləşməsinin qarşısını alır. Katalizatorun tərkibində qalliumun miqdarını 0.7 küt.%-nə qədər artırıqda etilbenzolun izomerləşməsi baş vermir. Həmin qanunauyğunluq 5%La-3%B-HYC-in tərkibində modifikatorun miqdarını 0.6-0.7 küt.%-nə qədər artırıqda müşahidə olunur.

Beləliklə, bimetallik sistemlərdə: İn-La-P-pentasil, Ga-La-P-pentasil, İn-La-B-pentasil və Ga-La-B-pentasil katalizatorları iştirakında etilbenzolun izomerləşməsi prosesinin qarşısı alınır və alkilləşmə daha yüksək seçiciliklə gedir.

Reaksiyanın aparılma müddətinin mono- və bimetallik katalizatorların aktivliyinə tədqiqi öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, monometallik (4%La 3%P-HYC) katalizatorlar 20 saat müddətinə qədər

aktivliyini praktiki olaraq dəyişmir: etilbenzolun çevrilməsi 17.2-16.3%, seçicilik isə 82.2-82.8% təşkil edir. 20 saatdan başlayaraq katalizatorun aktivliyi tədricən azalır və 30 saat müddətində etilbenzolun çevrilməsi 6.0% azalaraq 11.2%, seçicilik isə bir qədər artaraq 84.2% təşkil edir. Monometallik katalizatorlardan fərqli olaraq, bimetallik (0.6%In 4%La 3%P-HYC) katalizatorlar 30 saat işləmə müddətində praktiki olaraq aktivliyini dəyişmir (şək. 8).



Şəkil 8. EB-un çevrilməsinin və p-ET-a görə seçiciliyinin reaksiya müddətindən asılılığı:  $T=350^{\circ}\text{C}$ ,  $v=2.0$  saat<sup>-1</sup>, EB:metanol=2:1,  $\text{H}_2/\text{EB}=2:1$   
a) - 4% La 3% P-HYC; b) - 0.6% In 4%La3% P-HYC

Modifikasiya olunmuş İQBM növlü seolit iştirakında etilbenzolun metanolla alkülləşməsi reaksiyasının kinetikasi öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 300-350<sup>0</sup>C temperatur intervalında kontakt müddətini 30 q·saat/mol-a qədər artırıqda etilbenzolun çevrilməsinin yüksəlməsi müşahidə olunur. Nəzəri olaraq, etilbenzolun alkülləşməsinin ilkin məhsulları p- və o-etiltoluollar ola bilər. Lakin təcrübənin nəticələri alkülləşmə reaksiyasının ilkin məhsulunun p-etiltoluolun (p-ET) olmasını təsdiq edir. o- və m-ET-lar isə p-ET-un seolitə sətəhində izomerləşməsi nəticəsində alınır. Lenqmür-Xinşelvdun iki mərkəzli mexanizminə əsasən kinetik model tərtib edilmiş və onun sabitlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur, həcmi sürət və reagentlərin mol nisbətindən tədqiq edilmiş diapazonunda təklif olunmuş kinetik model təcrübə nəticələri adekvat təsvir edir.

## NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq etilbenzol-metanol və toluol-etanol sistemlərindən p-etiltoluolun selektiv alınması reaksiyalarında B, P, Zn, Cd, Ti, Zr, Sc, Y, İn, Ga və NTE (La, Gd, Ho, Lu, Pr, Sm, Yb) ilə modifikasiya olunmuş pentasillərin katalitik və fiziki-kimyəvi xassələri sistematik olaraq tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemlərin aktivliyi və seçiciliyi modifikatorun turşu mərkəzlərinin təbiəti, qatılığı və seolitın məsaməli quruluşundan asılıdır.
2. RFA, AAS, İQ-spektroskopiya, BET və BJH, NH<sub>3</sub>-ün TPD və DTA metodlarının nəticələrinə əsasən göstərilmişdir ki, seolit modifikasiya olunduqda modifikator yeni aktiv mərkəzlər əmələ gətirməklə onun kristal qəfəsi ilə kimyəvi birləşir və bunun nəticəsində turşu mərkəzlərinin qüvvələrinə görə yenidən paylanması, məsamələrin quruluşunun dəyişməsi və katalizatorun para-seçiciliyinin yüksəlməsi baş verir.
3. Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında pentasil seolitlərinin kation formalarının aktivliyi və para-seçiciliyinin M<sup>n+</sup> kationlarının təbiəti, yükü, ölçüsündən və seolitın turşu mərkəzlərinin spektrindən asılı olduğu göstərilmişdir. Pentasillərin kation formaları iştirakında etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi 32.3-44.5%, p-etiltoluola görə seçicilik isə 38.5-52.5% olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, orta və qüvvətli turşu mərkəzlərinə malik olan pentasillərin çoxyükü kation (La<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) formalarında para-seçiciliyin artması, kənar reaksiyaların getməsi, zəif və orta qüvvətli turşu mərkəzlərinə malik olan Ba- və Sr- formalarında isə para-seçiciliyin artması, aktivliyin kəskin azalması müşahidə olunur.
4. Etilbenzolun metilləşmə reaksiyasında NTE-nin təbiəti və miqdarının para-seçiciliyə və reaksiyanın istiqamətinə təsiri aşkar edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, La-, Sm-, Gd-, Ho-, Lu- ilə modifikasiya olunmuş pentasillərin iştirakında etilbenzolun metilləşməsi seçici gedir və metalların miqdarı 5 küt.% olduqda p-ET-a görə seçicilik 66.8-76.1% olur. Pr və Yb ilə modifikasiya olunmuş pentasillərin iştirakında isə etilbenzolun metilləşməsi ilə yanaşı etilbenzolun mühüm dərəcədə ksilollara izomerləşməsi baş verir. Belə ki, p-ET-a görə seçicilik 64.2-66.3%, ksilolların çıxımı isə temperaturdan asılı olaraq, 3.4-15.4 küt.% təşkil edir.

5. H-pentasillərin bor, fosfor və metallarla modifikasiyası nəticəsində seolitdə yeni L-mərkəzləri yaranır və onlar B-mərkəzləri ilə uzlaşaraq aproton mərkəzlərin elektronakseptor xassələri hesabına spirt və aromatik karbohidrogen molekullarının aktivləşməsinə və alkülləşmə seçiciliyinin yüksəlməsinə malik olur. Ehtimal olunur ki, aromatik karbohidrogen-spirt qarışığının alkülləşməsində alkülləşdirici-karbokation spirtin turşu mərkəzlərində adsorbsiya olunmuş molekullarından əmələ gəlir və karbokation adsorbsiya olunmuş etilbenzol və ya toluolun molekulları ilə seolit boşluqlarında qarşılıqlı əlaqədə olaraq, ilk öncə p-etiltoluolu əmələ gətirir, sonuncunun izomerləşməsi nəticəsində isə etiltoluol izomerlərinin tarazlıq qarışığı əmələ gəlir; onların desorbsiyası isə məsamələrin ölçüləri ilə təyin olunur.
6. Müəyyən olunmuşdur ki, monometallik seolit katalizatorlarının 0.6 küt.% İn və 0.7 küt.% Ga ilə modifikasiyası etilbenzolun metanolla alkülləşməsi reaksiyasının seçiciliyini və katalizatorun stabil işləmə müddətini artırır.
7. İlk dəfə olaraq etilbenzolun metilləşməsi və toluolun etilləşməsi prosesləri üçün optimal turşuluğa, məsaməliliyə malik olan və p-etiltoluola görə yüksək seçiciliyi (86.5%) təmin edən yeni bimetalik sistemlər (In-NTE-P-pentasil və Ga-NTE-P-pentasil) işlənmişdir.
8. p-Etiltoluola görə seçiciliklə etilbenzolun konversiyası arasında asılılığa əsasən alkülləşmənin ilkin məhsulunun p-etiltoluolun olması müəyyən olunmuş, buna əsasən reaksiyanın mərhələli mexanizmi təklif edilmişdir. Lenqmür-Xinşelvudun iki mərkəzli mexanizminə əsasən kinetik model tərtib edilmiş və onun sabitlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur, həcmi sürət və reagentlərin mol nisbətinin tədqiq edilmiş diapazonunda təklif olunmuş kinetik model təcrübi nəticələri adekvat təsvir edir.

### **Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur**

1. Эминова С.Ф., Мустафаева Р.М., Мамедов С.Э. Каталитические и физико-химические свойства модифицированных пентасилов в реакции алкилирования этилбензола метанолом // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual

- problemləri” VII Respublika elmi konfransının materialları. Bakı-2013, s.145-146
2. Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Эминова С.Ф., Ахмедов Э.И. Влияние концентрации цинка и кадмия на физико-химические и каталитические свойства пентасилов в реакции этилирования толуола // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika elmi konfransının materialları. Bakı- 2014, s.16-17
  3. Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Эминова С.Ф., Ахмедов Э.И., Халилова Э.Ф. Влияние концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства пентасилов в реакции этилирования толуола и этилбензола // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” IX Respublika elmi konfransının materialları. Bakı- 2015, s.73-74
  4. Гахраманов Т.О., Мамедов Э.С., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Эминова С.Ф. Каталитические свойства ультрасилов, модифицированных фосфором и титаном в реакции этилирования этилбензола // Цеолиты и Мезопористые Материалы: Достижения и перспективы. Тезисы докладов 7-ая Всероссийская Цеолитная Конференция. Звенигород, 16-18 июня 2015, с.189-190
  5. Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Эминова С.Ф. Физико-химические и каталитические свойства ультрасилов, модифицированных бором и фосфором в реакции этилирования толуола // Актуальные проблемы естественных наук. Материалы Международной заочной научно-практической конференции. Тамбов- 2015, с.115-120
  6. Асадова А.С., Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Эминова С.Ф. Влияние содержания Cd и Zn на физико-химические и каталитические свойства пентасилов в реакции этилирования этилбензола // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” X Respublika elmi konfransının materialları. Bakı- 2016, s.71-72
  7. Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Эминова С.Ф. Влияние природы и концентрации редкоземельных элементов на

- физико-химические и каталитические свойства H-ультрасила в реакции этилирования толуола // Сборник статей. «Материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 60-летию филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета». Салават- 13.05.2016, с.189-192
8. Maharramov A.M., Gakhramanov T.O., Fedosov D.A., Eminova S.F., Mamedov S.E., Akhmedov E.I. Alkylation of Toluene by Ethanol on La-Modified HZSM-5 Zeolite Catalysts // Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology. An International Peer Review E-3 Journal of Sciences and Technology. Jecet; June-August 2016; Sec.A; Vol.5, No.3, p.540-545
  9. Эминова С.Ф., Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Влияние содержания бора и фосфора на физико-химические и каталитические свойства H-ультрасила в реакции этилирования этилбензола // Международный научный журнал «Молодой ученый». Казань, 2016, № 13 (117), с.102-105
  10. Гахраманов Т.О., Эминова С.Ф., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Физико-химические и каталитические свойства цеолитов ZSM-5, модифицированных редкоземельными металлами в реакции этилирования толуола и этилбензола // V Российская конференция (с международным участием) Актуальные проблемы нефтехимии. Посвящена памяти академика В.Н. Ипатьева. Звенигород, 18-21 октября 2016 года, с.272-273
  11. Эминова С.Ф., Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Физико-химические и каталитические свойства модифицированных ультрасилов в реакции метилирования этилбензола // Kimya Problemləri Jurnalı. Bakı, 2016, № 4, s.435-439
  12. Maharramov A.M., Gakhramanov T.O., Mamedov S.E., Akhmedov E.I., Eminova S.F. Ethylation of toluene on La-modified HZSM-5 zeolite catalysts // CATALYSIS: from science to industry. Proceedings of IV International scientific school- conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina. Tomsk- October 23-27, 2016, p.110
  13. Керимли Ф.Ш., Мирзалиева С.Э., Эминова С.Ф., Велиева Г.Х., Искендерова А.А., Мамедов С.Э. Превращение парафиновых и ароматических углеводородов на би- и полиметаллических цеолитных катализаторах // II Международная конференция «Современные решения научных и производственных задач в химии и



- нефтехимии» Сборник материалов международной конференции. Казань, апрель-май 2017 года, с.83-86
14. Гахраманов Т.О., Эминова С.Ф., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Физико-химические и каталитические свойства модифицированных высококремнеземных цеолитов в реакции этилирования бензола и этилбензола // Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Плётс-Иваново, 28-30 июня 2017 года, с.239
  15. Эминова С.Ф., Гахраманов Т.О., Махмудова Н.И., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Эффект модифицирования цеолита типа пентасила бором в реакции метилирования этилбензола // Международный научный журнал «Молодой ученый». Казань, 2017, № 9 (143), с.113-116
  16. Искендерова А.А., Гахраманов Т.О., Эминова С.Ф., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Влияние модифицирования на кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов в реакции этилирования бензола и этилбензола // Химия и химическое образование XXI века. Сборник материалов IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 220-летию ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена». Санкт-Петербург– 2017, с.80
  17. Эминова С.Ф., Гахраманов Т.О., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Влияние модифицирования на кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов в реакции метилирования этилбензола // *Kimya Problemləri Jurnalı. Bakı*, 2017, № 3, s.309-313
  18. Гахраманов Т.О., Эминова С.Ф., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Кинетика алкилирования этилбензола метанолом на биметаллическом катализаторе на основе цеолита типа ЦВМ // Международный научный журнал «Молодой ученый». Казань, 2017, № 38 (172), с.7-10

**Селективное алкилирование этилбензола метанолом  
на модифицированных пентасилах  
Санам Фахрад кызы Эминова  
РЕЗЮМЕ**

Впервые систематически изучены физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов модифицированных соединениями В, Р, Zn, Cd, Ti, Zr, Sc, Y, In, Ga и PЗЭ в реакции алкилирования этилбензола метанолом. Выявлено, что модифицирование существенно влияет на термостабильность, текстурные свойства, природу, силу и распределение кислотных центров, а также на пара-селективность катализатора.

Показано, что модифицирование сопровождается взаимодействием металла с кислотным центром и переносом протона брэнстедовского центра цеолита на частицу металла, в результате чего частица металла, стабилизируется в каналах цеолита в виде наночастиц, уменьшается сила брэнстедовских кислотных центров и происходит образования новых более сильных кислотных центров.

На основании данных полученные методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, ВЕТ и ВJН, ТПД аммиака и дериватографии показано, что в процессе химического модифицирования цеолита происходит перераспределение кислотных центров и изменение удельной поверхности, пористой структуры и пара-селективности катализаторов. Предположено, что алкилирующая частица образуется из адсорбированных молекул на кислотных центрах, который взаимодействует с адсорбированным этилбензолом в каналах цеолита и образует равновесную смесь этилтолуолов; десорбция, которых определяется размерами каналов цеолита.

На оптимальном катализаторе In-La-P-пентасил исследованы кинетические закономерности реакции алкилирования этилбензола метанолом и предложен вероятный стадийный механизм процесса на основе которого разработана теоретически обоснованная кинетическая модель реакции.

Впервые для процесса метилирования этилбензола разработаны новые биметаллические системы (In-PЗЭ-P-пентасил и Ga-PЗЭ-P-пентасил), обладающие оптимальной кислотностью, пористостью и обеспечивающую высокую селективность по отношению к п-этилтолуолу (86.5%).

## **Selective alkylation of ethylbenzene with methanol in the presence of modified pentasils**

**Sanam Faxrad Eminova**  
**SUMMARY**

For the first time during the alkylation of ethylbenzene with methanol mixture systematically studied the influence of modification of pentasils with B, P, Zn, Cd, Ti, Zr, Sc, Y, In, Ga and rare earth elements (REE) compounds to zeolite's crystalline cage stability, texture, properties and the nature of the metal, also and acid centers, power denisty, distribution and catalyst shape-selectivity capacity.

Mentioned that, by the inclusion of metal to zeolite, interacts with its acid centers and the protons of zeolites Brensted centers transfers to metals particle, as a result in the channels of zeolite metal is located as a nanoparticles shape and became stable, Brensted acid centers power is reduced and occurred the formation of new stronger Lewis acidic centers.

On the basis of obtained data (IR-spectroscopy, X-ray analysis, BET and BJH, ammonia TPD and thermal analysis) were shown that in zeolites modification a modifier is chemically bonded with crystal framework of zeolite that leads to redistribution of acidic centers and pore structure and shape-selectivity changing of catalysts.

Kinetic regularities of ethylbenzene alkylation with methanol on to optimal In-La-P-pentasil catalyst were investigated and theoretically grounded reaction model was elaborated on the basis of proposed probable stage process mechanism.

For the first time the novel bimetallic catalytic systems (In-REE-P-pentasil and La-REE-P-pentasil) for toluene and ethylbenzene ethylation have been elaborated. These systems have an optimal acidity, porosity and adsorption ability that provide the high selectivity towards p-ethyltoluene (86.5%).









*Kağız formatı 60x84 1/16. Sayı 100.*  

---

*«Bakı Universiteti Nəşriyyatı», Bakı, AZ 1148, Z.Xəlilov, 23.*

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМЕНИ акад. М. НАГИЕВА**

---

---

*На правах рукописи*

**САНАМ ФАХРАД кызы ЭМИНОВА**

**СЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА  
МЕТАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНТАСИЛАХ**

Специальность: 2316.01– Химическая кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химическим наукам

**БАКУ-2018**