

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

MODİFİKASIYA OLUNMUŞ HZSM-5 SEOLİT KATALİZATORLARI İŞTİRAKINDA BENZOLUN ETANOLLA SELEKTİV ALKİLLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2316.01 Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Aynur İsgəndərova Əbülfət qızı**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2023

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

Elmi rəhbərlər: kimya elmləri doktoru, professor
Sabit Eyyub oğlu Məmmədov

kimya elmləri doktoru, professor
Eldar İsa oğlu Əhmədov

Rəsmi opponətlər: kimya elmləri doktoru, akademik
Adil Abdulkalıq oğlu Qəribov

kimya elmləri doktoru, professor
Vaqif Laçın oğlu Bağıyev

kimya üzrə fəlsəfə doktoru
Elmir Məqsəd oğlu Babayev

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya
şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Arif Cavanşir oğlu Əfəndi

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Aromatik karbohidrogenlərin alkilləşməsi neft-kimya sintezinin çox tonnajlı prosesidir. Əsas sənaye alkilləşmə proseslərindən biri sintetik qətranların və plastik kütlələrin istehsalında istifadə olunan stiroulun alınması üçün ilkin xammal olan etilbenzolun sintezidir. Sənayedə etilbenzol Fridel-Krafts katalizatoru iştirakında maye fazada, seolit tərkibli katalizatorlar iştirakında maye və qaz fazada benzolun etilenlə alkilləşməsi prosesi ilə istehsal olunur. Fridel-Krafts katalizatorunun əsasında proseslər çoxlu sayda çatışmazlıqlara malikdirlər: katalizatorun tez bir zamanda dezaktivləşməsi, reaksiya məhsullarında həll olması və bu səbəbdən regenerasiya oluna bilməməsi, katalizatorun utilləşməsində turş şlamların yığılması, külli miqdarda tullantı sularının alınması, avadanlıqların korroziyası. Hal-hazırda istifadə olunan homogen aqressiv Fridel-Krafts turşu katalizatorları onlara xas olan çatışmazlıqlara görə tədricən seolit katalizatorları ilə əvəz olunur.

Mövcud texnoloji problemlərin və aromatik karbohidrogenlərin alkilləşmə proseslərinin çatışmazlıqlarını aradan qaldırılması üçün heterogen seolit katalizatorlarına keçid perspektiv həll yolu ola bilər. Hal-hazırda etilbenzolun istehsalında istismar olunan 70 qurğudan 8-ində benzolun etilenlə alkilləşməsi reaksiyası qaz faza rejimində seolit katalizatorları iştirakında aparılır. Qaz fazada benzolun etilenlə alkilləşməsi prosesində yüksəksilisiumlu ZSM-5 seoliti əsasında hazırlanmış katalizatorlardan istifadə olunur. Dünyada istehsal olunan qiymətli etilenin 10 %-i benzolun alkilləşməsinə sərf olunur. Lakin son illər neft-kimya sintezində ənənəvi karbohidrogen xammalına alternativ olan qeyri-neft xammalları olan təbii qaz, sintez qaz, səmt qazları, metanol və biokütlədən alınan bioetanoldan istifadə olunması iqtisadi və ekoloji cəhətdən daha perspektivli hesab olunur. Hal-hazırda bioetanolun katalitik çevrilməsindən yüksək oktanlı motor yanacağı və xeyli sayda qiymətli üzvi maddələr istehsal olunur. Bu səbəbdən etilbenzolun alınmasında alkilləşdirici agent kimi istifadə olunan etilenin bioetanolla əvəzlənməsi və həmin proses üçün effektiv katalizatorların işlənməsi prioritet istiqamətlərdən biridir. Buna görə

benzolun etanolla alkiləşməsi reaksiyası üçün üçölçülü quruluşa və nano ölçülü kanallara malik olan modifikasiya olunmuş katalizatorların fiziki-kimyəvi, katalitik xassələrini və onların iştirakında alkiləşmə prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi yolu ilə yüksək effektiv katalitik sistemlərin işlənməsi bu gün və elmin inkişafı perspektivində olduqca aktualdır.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektləri benzol, etanol və onların alkiləşmə məhsulları (etilbenzol, ksilollar, dietilbenzollar və trimetilbenzollar), predmeti isə Sc, Y, Ln elementləri (La, Yb, Ho, Gd), B və P-nin birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorlardır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Bu işin əsas məqsədi modifikasiya olunmuş metal seolit katalizatorları iştirakında benzolun etanolla alkiləşməsinin qanunauyğunluqlarının tədqiqi, MFI (ZSM-5) quruluş tipli seolit katalizatorlarının fiziki-kimyəvi, turşu, tekstur xassələri ilə onların katalitik aktivliyi, seçiciliyi və stabilliyi arasında qarşılıqlı əlaqənin öyrənilməsi və alkiləşmə prosesi üçün optimal effektiv katalizatorların seçilməsidir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli qarşıya qoyulmuşdur:

- ZSM-5 seolitlərinin modifikasiya olunmuş formalarının hazırlanması;
- benzolun etanolla alkiləşməsi reaksiyasında modifikatorların təbiətinin və qatılığının seolit katalizatorların katalitik xassələrinə, etilbenzola görə seçiciliyinə və onların stabil işləməsinə təsiri;
- modifikasiya olunmuş seolitlərin fiziki-kimyəvi, turşu və tekstur xassələrinin öyrənilməsi və həmin xassələr ilə etilbenzolun əmələgəlmə seçiciliyi arasında qarşılıqlı əlaqənin təyin edilməsi;
- modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında hazırlanmış katalizatorların iştirakında benzolun etanolla alkiləşməsi reaksiyasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi;
- benzolun etanolla alkiləşməsi prosesi üçün yüksək seçiciliyə və stabilliyə malik optimal katalizatorların seçilməsi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində aşağıdakı fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə olunmuşdur: rentgen-faza analizi, qaz-maye xromatoqrafiyası, azotun aşağı temperaturu

adsorbsiyası, ammoniyakın termoproqramlaşdırılmış desorbsiyası, İQ-spektroskopiya.

Müdafiyə çıxarılan əsas müddəalar:

- benzolun etanolla alkülləşməsi reaksiyasında modifikatorun təbiətinin və miqdarının ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə təsiri;

- modifikasiyanın katalizatorun fiziki-kimyəvi, turşu və tekstur xassələrinə təsiri;

- ZSM-5 seoliti əsasında modifikasiya olunmuş katalizatorların turşu, tekstur və katalitik xassələri arasında əlaqəni təsdiq edən nəticələr;

- modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolit katalizatorları iştirakında benzolun etanolla alkülləşmə reaksiyasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

İlk dəfə olaraq qaz fazada benzolun etanolla alkülləşməsi reaksiyasında Mg, Sc, Y, La, Gd, Ho, Yb-nin birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş MFI quruluş növlü seolitlər əsasında katalizatorların xüsusiyyətləri sistematik tədqiq olunmuşdur. Modifikasiyanın katalizatorların etilbenzola görə seçiciliyinə, tekstur, turşu və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmiş və onlar arasında qarşılıqlı əlaqə aşkar olunmuşdur.

Rentgen-faza analizi, rentgen struktur analizi, azotun aşağı temperaturlu adsorbsiyası və İQ spektroskopiya üsulları ilə sintez olunmuş katalizatorların tekstur və turşu xassələrinin tədqiqinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, onların tərkibində modifikatorların miqdarı artdıqca xüsusi səthi, məsamələrin həcmi azalır, turşu mərkəzlərin paylanması dəyişir, orta qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı artır və bu dəyişikliklər katalizatorların etilbenzola görə yüksək seçiciliyini və stabil işləməsini təmin edir.

İlk dəfə olaraq qaz fazada benzolun etanolla alkülləşməsi prosesi üçün arzuolunmayan o- və m- ksilolların əmələgəlməsinin qarşısını alan etilbenzola görə yüksək seçiciliyə (69-75 %) malik Me-B-ZSM-5 və Me-P-ZSM-5 katalitik sistemlər işlənmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. İşin nəzəri əhəmiyyəti modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolit katalizatorları

iştirakında benzolun etanolla alkülləşməsi ilə etilbenzolun seçici alınmasının elmi əsaslandırılmasından ibarət olmasıdır. ZSM-5 seolitinə modifikasiyaedici əlavələrin: IIIB qrup elementləri (Sc, Y, La, Gd, Ho, Yb), P və B- birləşmələrinin daxil edilməsi katalizatorların benzolun etanolla alkülləşməsi reaksiyasında aktivliyinin və etilbenzola görə seçiciliyinin artmasına imkan verir. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikatorun təbiəti və miqdarı katalizatorların mühüm praktiki xassələri olan stabilliyinə, seçiciliyinə və regenerasiya olunma qabiliyyətinə təsir edir. Katalizatorların sintezi zamanı müəyyən edilmiş qanunauyğunluqlardan alkilaromatik karbohidrogenlərin olefinlər, spirtlər ilə alkülləşməsi prosesləri üçün yüksək seçici metalseolit katalizatorlarının məqsədli sintezində istifadə oluna bilər. Benzolun etanolla alkülləşməsi reaksiyası üçün etilbenzola görə yüksək seçiciliyə və stabilliyə malik Me-B-ZSM-5 və Me-P-ZSM-5 katalitik sistemlər təklif olunmuşdur.

Aprobasiyası və tətbiqi. İşin əsas nəticələri Beynəlxalq səviyyəli elmi konfranslarda müzakirə və məruzə edilmişdir: Сборник материалов IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 2017; XII Международная конференция Молодых ученых по нефтехимии. Сборник тезисов, г. Звенигород, 2018; II International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, Vinnytsia, 2019; XXI Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии Том 4. Сборник тезисов в 6 томах, Санкт-Петербург, 2019; VI Всероссийская конференции с международным участием, посвященная 85-летию со дня рождения чл-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000). Сборник тезисов докладов, Пермь, 2019; Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. Сборник материалов VIII Всероссийской конференции, Чебоксары, 2020; XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2021" (ХКЧ'21). Тези доповідей, Харків, 2021; 9-ая Всероссийская цеолитная конференция. Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы. Тезисы докладов, Грозный, 2021; Кластер Конференций. Тезисы докладов, Иваново, Россия,

2021; XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с Международным участием). Тезисы докладов, Нижний Новгород, 2022; Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 93-cü, 94-cü, 95-ci və 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfranslarının materialları, Bakı, 2016, 2017, 2018, 2019.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Kimya fakültəsinin “Fiziki və kolloid kimya” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi giriş (9592 işarə), dörd fəsil (I fəsil-57224, II fəsil-20095, III fəsil-36617, IV fəsil-41285 işarə), nəticələr (2622 işarə) və 149 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işinin həcmi kompüter çapı ilə 145 səhifədən ibarətdir. İşdə 39 şəkil və 34 cədvəl vardır.

Dissertasiya işinin materialları üzrə 9 məqalə (onlardan 4-ü Beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə) və 16 məruzənin tezisləri çap olunmuşdur.

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Dissertasiya işinin müəllifi işin məqsədi və məsələnin qoyuluşunda, katalizatorların hazırlanmasında, onların katalitik xassələrinin öyrənilməsində, alınmış xromatoqramların, fiziki-kimyəvi nəticələrin təhlilində, əldə edilmiş nəticələrin interpretasiyasında, müxtəlif səviyyəli konfranslarda nəticələrin təqdimatında və elmi məqalələrin çapa hazırlanmasında şəxsən iştirak etmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın girişində tədqiqat mövzusunun aktuallığı, əldə edilmiş nəticələrin elmi yeniliyi və praktik əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə maye fazada turşu və seolit katalizatorları iştirakında benzolun alkilləşməsi sahəsindəki tədqiqatların müasir vəziyyətinə baxılmış və eyni zamanda benzolun metanolla və etanolla buxar fazada seolit katalizatorları iştirakında alkilləşməsi prosesinin daha perspektivli olmasının öyrənilməsinə həsr olunmuş ədəbiyyat icmalı əsasında analizi verilmişdir.

İkinci fəsildə keçid və Ln elementləri ilə modifikasiya olunmuş

pentasil əsasında katalizatorlarının hazırlanma metodları, onların fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları, reaksiya məhsullarının analizi, prosesin aparıldığı axın tipli laboratoriya təcrübə qurğusu təsvir olunmuş və təcrübələrin aparılması metodikası verilmişdir.

Üçüncü fəsildə benzolun etanolla alkiləşməsində metallar (Mg, Sc, Y və Ln elementləri) və qeyri metallarla (bor və fosfor) modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolitlərinin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Dördüncü fəsildə metal və qeyri-metalla birgə modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti (Me-B-ZSM-5, Me-P-ZSM-5) iştirakında benzolun etanolla alkiləşməsinin qanunauyğunluqları öyrənilmiş və alkiləşmə prosesinin mexanizmi verilmişdir.

Sonda aparılan tədqiqatların nəticələri ümumiləşdirilmişdir.

Dissertasiya nəticələr, istifadə olunan ədəbiyyat siyahısı və ixtisarlara siyahısı ilə tamamlanır.

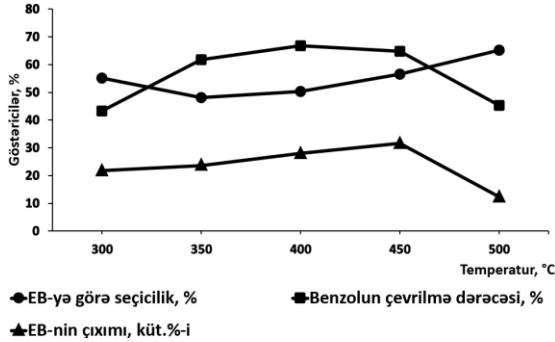
Üçüncü fəsildə aparılmış müzakirənin qısa icmalı

Benzolun etanolla alkiləşməsi reaksiyasında bor və fosforla modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolitinin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri

Bor və fosforla modifikasiyanın HZSM-5 seolitinin katalitik və fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirini öyrənmək üçün ion mübadilə üsulu ilə ZSM-5 seolitinin analogları olan ultrasil ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=38-200$) və İQBМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$) seolitlərinin H-forması alınmış, ortoborat turşusunun və $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ duzunun məhlullarından istifadə etməklə hopdurulma üsulu ilə tərkibində 2,0-5,0 küt.%-i modifikator olan B/HZSM-5 və P/HZSM-5 katalizatorları hazırlanmışdır. Katalitik təcrübələr axın tipli qurğuda azot və ya hidrogen qazı axınında aparılmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, HZSM-5 seolit katalizatoru iştirakında alkiləşmə reaksiyası bir sıra paralel reaksiyaların getməsi ilə müşahidə olunur və məhsulların tərkibi məqsədli məhsul olan etilbenzol ilə yanaşı kifayət miqdarda kənar məhsullardan- toluol, ksilollar, dietilbenzollar (DEB), trietilbenzollar (TEB) və digər C_{9+} aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olur (sxem 1).

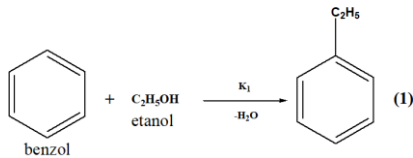
Şəkil 1-dən görünür ki, 300-400 °C temperatur intervalında H-ultrasil iştirakında alkilləşmə seçici getmir (50,3-55,2 %) və EB-nin çıxımını aşağı olaraq 21,8-28,1 küt.%-i təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 450 °C-yə qədər artırıdıda etilbenzolun çıxımı 31,7 küt.%-nə qədər artır, lakin seçicilik aşağı olur (56,5 %).



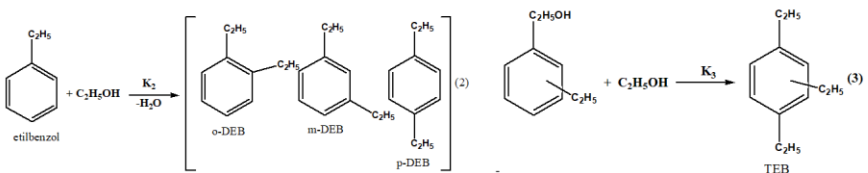
Şəkil 1. H-ultrasil seoliti iştirakında benzolun etanolla alkilləşməsində temperaturun EB-yə görə seçiciliyə və EB-nin çıxımına təsiri (benzol/etanol=2:1)

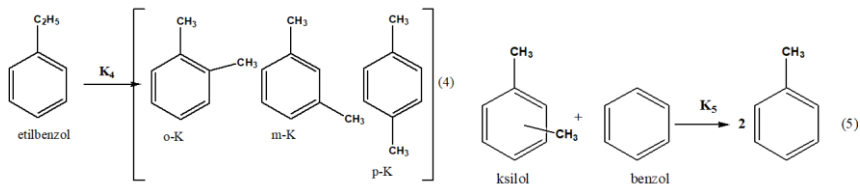
Temperatur 500 °C-yə qədər artırıldıqda isə etilbenzola görə seçiciliyin 65,2 %-ə qədər yüksəlməsinə baxmayaraq seolitin səthində koklaşma məhsullarının yığılması səbəbindən EB-nin çıxımı kəskin aşağı düşür (12,4 küt.%-i).

Əsas reaksiya:



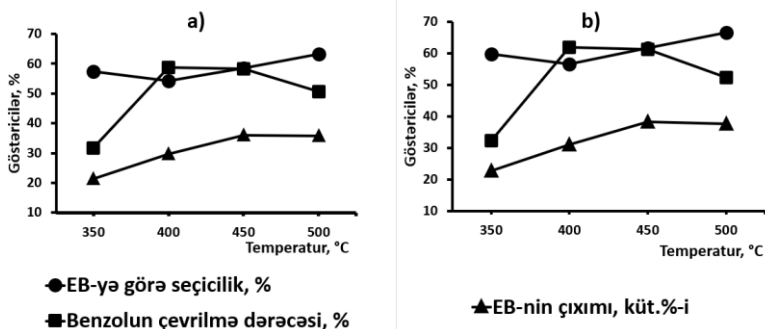
Əlavə reaksiyalar:





Sxem 1. Benzolun etanolla alkiləşməsi prosesində əsas və kənar reaksiyaların ehtimal olunan sxemi

Şəkil 2-dən görünür ki, H-ultrasil seolitinin tərkibinə 2,0-4,0 küt.%-i borun daxil edilməsi kənar məhsulların çıxımının azalmasına, EB-yə görə seçiciliyin və çıxımın artmasına səbəb olur. H-ultrasil ilə müqayisədə onun tərkibinə 2,0 küt.%-i bor daxil etdikdə 450-500 °C temperatur intervalında EB-nin çıxımı 35,8-36,1 küt.%-nə qədər artır, EB-yə görə seçicilik isə 58,6-63,3 % təşkil edir. Katalizator da borun miqdarını 4,0 küt.%-nə qədər artırırdıqda kənar məhsulların miqdarı kəskin azalır və EB-nin çıxımı 37,6-38,6 küt.%-nə qədər, seçicilik isə 61,7-66,5 %-ə qədər artır. Seolitinin tərkibində borun miqdarını 5,0 küt.%-nə qədər artırırdıqda benzolun çevrilmə dərəcəsi və EB-nin çıxımı bir qədər aşağı düşür, lakin EB-yə görə seçicilik 68,1 %-ə qədər artır. Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, H-ultrasilin tərkibinə 4,0-5,0 küt.%-i modifikator daxil edilməsi arzu olunmayan m- və o- ksilolların əmələ gəlməsinin qarşısını alır.



Şəkil 2. Benzolun etanolla alkiləşmə reaksiyasında borla modifikasiyanın (a) 2% B-H-ultrasil, b) 4% B-H-ultrasil) və temperaturun EB-yə görə seçiciliyə, EB-nin çıxımına təsiri (benzol/etanol=2:1)

Bu qanunauyğunluq HİQBМ seoliti ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$) fosforla modifikasiya olunduqda da müşahidə olunur. Modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında EB-yə görə yüksək seçicilik və çıxım 450-500 °C temperatur intervalında müşahidə olunur. HİQBМ ilə müqayisədə onun tərkibinə 4,0 küt.%-i fosfor daxil etdikdə 450 °C-də EB-nin çıxımı 31,2 küt.%-dən 39,3 küt.%-nə, EB-yə görə seçicilik 54,6 %-dən 61,8 %-ə qədər yüksəlir. HİQBМ seoliti 4,0 küt.%-i fosforla modifikasiya olunduqda katalizatın tərkibində arzu olunmayan m- və o- ksilolların olması müşahidə olunmur. Beləliklə, benzolun alkiləşməsində bor və fosfor HZSM-5 növlü seolitlərin katalitik xassələrinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir.

Bor və fosforun HZSM-5 seolitinin katalitik xassələrinə təsirini modifikasiya nəticəsində onun turşu xassələrinin və seolitın məsaməli quruluşunun dəyişməsi ilə izah etmək olur. HZSM-5-də borun miqdarını artırıdıda onun su buxarına, benzola və n-heptana görə sorbsiya tutumları azalır. Məsələn, HZSM-5 seolitinin tərkibində borun miqdarını 1,0 küt.%-nə qədər artırıdıda n-heptana və benzola görə sorbsiya tutumları uyğun olaraq 0,164-dən 0,148 sm^3/q -yə, və 0,080-dən 0,066 sm^3/q -yə qədər azalır.

Seolitın tərkibində borun miqdarını 5 küt.%-nə qədər artırıdıda isə n-heptana və benzola görə sorbsiya tutumu mühüm dərəcədə azalaraq 0,086 və 0,059 sm^3/q -yə qədər azalır. Analoji olaraq HZSM-5 seolitın tərkibində fosforun miqdarı artdıqca su buxarına, benzola və n-heptana qarşı sorbsiya tutumunun azalması müşahidə olunur. Məsələlərin daralması böyük ölçülü o-, m-ksilolların, DEB və TEB molekullarının diffuziyasında sterik çətinlik yaradır. Kiçik ölçülü EB molekulları seolit kanallarından asan diffuziya edir. Modifikasiya olunmuş seolitlərdə Eb-nin əmləgəlmə seçiciliyinin artması bununla izah olunur.

Modifikasiya nəticəsində HZSM-5 seolitinin turşu mərkəzlərinin qatılığı və qüvvəsi dəyişir. HZSM-5 seolitinin tərkibində borun miqdarını 2,0 küt.%-nə qədər artırıdıda qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılığı 528 mkmol/q -dən 151 mkmol/q -yə qədər aşağı düşür. Katalizatorada borun miqdarını 4,0-5,0 küt.%-nə qədər artırıdıda isə qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığı

kəskin azalır və 87-110 mkmol/q təşkil edir. Seolitin tərkibində borun miqdarını 5,0 küt.%-nə qədər artırıqda zəif turşu mərkəzlərinin (C_1) qatılığının qüvvətli turşu mərkəzlərinə (C_2) nisbəti mühüm dərəcədə azalaraq 1,9-a bərabər olur. Fosforun miqdarı HZSM-5 (33) seolitinin turşu mərkəzlərinin qüvvəsinə və qatılığına mühüm dərəcədə təsir edir. HZSM-5-in tərkibində fosforun miqdarını artırıqca qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərini xarakterizə edən ammoniyakın desorbsiyası pikinin maksimumu aşağı temperaturlu oblastlara sürüşür və bu qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin qüvvəsinin və qatılığının azalmasını göstərir. H- pentasilin tərkibinə 4,0 küt.%-i fosfor daxil etdikdə qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığı 542 mkmol/q-dən 104 mkmol/q-yə qədər azalır. Modifikasiya nəticəsində zəif turşu mərkəzlərinin (C_1) qüvvətli turşu mərkəzlərinə (C_2) nisbəti 1,15- dən 1,7- yə qədər artır. Orta qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının çoxluq təşkil etməsi kənar məhsulların alınmasının qarşısını alır və etilbenzola görə seçiciliyi artırır.

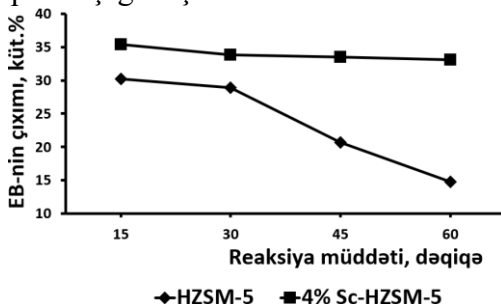
Skandiumla modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolit katalizatorlarının iştirakında benzolun etanolla alkilləşməsinin qanunauyğunluqları

EB-nin çıxımı və seçiciliyi Sc-nin miqdarından və temperaturdan asılı olur. HZSM-5 seolitinin tərkibində Sc-nin miqdarını 4,0 küt.%-nə qədər artırıqda 400-450 °C temperatur intervalında EB-nin çıxımı (25,7-27,1 küt.%-dən 31,8-34,1 küt.%-nə qədər) və seçiciliyinin (45,6-48,2 %-dən 52,2-54,8 %-ə qədər) artımı müşahidə olunur.

Reaksiyanın temperaturunu 500 °C-yə qədər qaldırıqda EB-nin çıxımı cüzi olaraq azalır (33,8 küt.%-i). Modifikatorun miqdarını 5,0 küt.%-nə qədər artırıqda benzolun çevrilmə dərəcəsi və EB-nin çıxımı bir qədər azalır, kənar məhsulların çıxımının azalması hesabına seçicilik qismən artır.

Reaksiyanın ilk 30 dəqiqəsi müddətində HZSM-5 seoliti iştirakında 500 °C-də etilbenzolun çıxımı 28,9 küt.%-i təşkil edir. Lakin reaksiyanın müddəti artdıqca katalizatorun səthində koksun miqdarı artır. Reaksiyanın müddəti 1,0 saata çatdıqda koksun miqdarı

təxminən 2 dəfə artaraq 8,8 küt.%-i təşkil edir. Etilbenzolun çıxımı isə 14,8 küt.%-nə qədər aşağı düşür.



Şəkil 3. Etilbenzolun çıxımının reaksiyanın müddətindən asılılığı (şərait: $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1$)

HZSM-5-dən ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$) fərqli olaraq 4,0 % Sc-HZSM-5 katalizatoru 1,0 saat müddətində işlədikdən sonra EB-nin çıxımı cəmi 2,3 küt.%-i azalır (şəkil 3).

Koklaşma nəticəsində alkilləşmə reaksiyasına cavabdeh olan qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılığı kəskin azalır və seolitin məsələlərinin çox hissəsi koksla bloklanır. HZSM-5 seoliti 4,0 küt.%-i skandiumla modifikasiya olunduqda onun qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığı 542 mkmol/q-dən 243 mkmol/q-yə qədər aşağı düşür (cədvəl 1). Bu katalizator 60 dəqiqə müddətində stabil işləyir.

Cədvəl 1.

Reaksiyadan öncə və sonra HZSM-5 və 4% Sc-HZSM-5 katalizatorlarının turşu xarakteristikaları

Nümunə	Reaksiyanın müddəti, dəqiqə	NH ₃ -ün desorbsiyasının maksimumları, T ^o C		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol/ q	
		Forma I	Forma II	c ₁	c ₂
HZSM-5	-	198	418	628	542
	30	171	294	287	189
	60	164	270	234	32
4% Sc-HZSM-5	-	193	319	369	243
	60	191	317	373	239

Bu katalizatorun həmin müddətdə zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının dəyişməməsi ilə əlaqədardır.

Reaksiyanın müddəti artdıqca HZSM-5 seolitinin xüsusi səthi və məsamələrin ümumi həcmnin azalması baş verir (cədvəl 2). Alınmış nəticələrdən aydın olur ki, koklaşma prosesində HZSM-5 seolitinin aktiv mərkəzləri dezaktivləşir, məsamələri isə koksla bloklanır. Bu faktorların nəticəsində HZSM-5 seoliti stabil işləmir (şəkil 3).

Reaksiyadan əvvəl və reaksiyadan sonra HZSM-5 və 4 % Sc-HZSM-5 katalizatorlarının tekstur xassələrinə dair alınmış nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir. Əksinə modifikasiya olunmuş nümunə 60 dəqiqə işlədikdən sonra onun turşu mərkəzlərinin qatılığı (243 mkmol/q-dən 239 mkmol/q-yə qədər) artır (cədvəl 1) və xüsusi səthi (242,1 m²/q-dən 239,6 m²/q-yə), məsamələrin ümumi həcmnin (0,21 sm³/q-dən 0,20 sm³/q-yə) cüzi dəyişməsi səbəbindən katalitik aktivliyini saxlayır (cədvəl 2).

Cədvəl 2

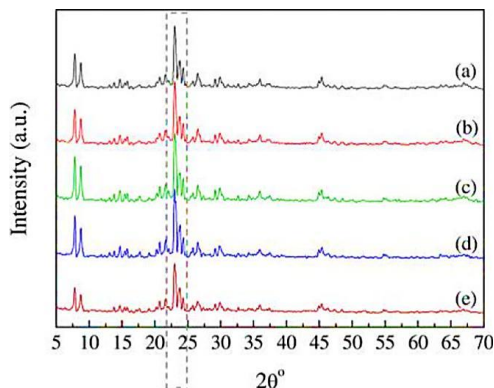
Reaksiyadan öncə və sonra HZSM-5 və 4% Sc-HZSM-5 katalizatorlarının tekstur xassələri

Nümunə	Reaksiyanın müddəti, dəqiqə	S (m ² /q)	V _{məs.} (sm ³ /q)	Koksun miqdarı, küt.%-i
HZSM-5	-	288,5	0,24	-
	30	192,6	0,13	4,6
	60	82,7	0,09	8,8
4% Sc-HZSM-5	-	242,1	0,21	-
	60	239,6	0,20	0,6

Beləliklə, HZSM-5 seolitinin Sc ilə modifikasiya olunması benzolun etanolla alkülləşməsi (marşrut 1) və etilbenzolun etanolla alkülləşməsi (marşrut 2) istiqamətlərini sürətləndirir, digər marşrutların (4,5) sürətlərini azaldır (sxem 1) və bu səbəbdən EB-yə görə seçicilik artır. 4,0 - 5,0 küt.%-i Sc ilə modifikasiya olunan katalizatorlar daha yüksək çıxım və seçicilik göstərir. Onların iştirakında 450-500 °C-də etilbenzolun çıxımı 33,8 - 35,9 küt.%-i, seçicilik isə 54,8 - 58,3% təşkil edir.

Benzolun etanolla alkiləşməsində metal modifikatorun təbiətinin (Sc, Y,La, Gd, Yb, Ho) yüksək silisiumlu seolitlərin xassələrinə təsiri

Metallarla modifikasiyanın HZSM-5 seolitinin (HİBM) quruluşuna və katalitik xassələrinə təsiri tədqiq olunmuşdur. İlkin H-İBM və Sc, La, Gd, Yb ilə modifikasiya olunmuş nümunələrin rentgenoqramları göstərir ki, modifikasiyadan sonra seolit quruluşu praktiki olaraq dəyişmir (şəkil 4). 4% Me-HİBM katalizatorlarının difraksiya pikləri H-İBM seolitinin difraksiya piklərinə uyğun gəlir ($2\theta=7,8; 8,7; 23,0; 24,2$). Digər tərəfdən ilkin H-İBM ilə müqayisədə 4% Me- H-İBM katalizatorlarında $2\theta=23,2$ və $23,6$ -də yeni piklər yaranır, lakin $24,2$ -dəki pik qismən azalır.



Şəkil 4. Katalizatorların rentgenoqramları: (a) 4.0 küt. %-i La/H-İBM, (b) 4.0 küt. %-i Yb/ H-İBM, (c) 4.0 küt. %-i Gd/ H-İBM, (d) 4.0 küt. %-i Sc/H-İBM, (e) H-İBM

Modifikasiya olunmuş H-İBM seolitində etilbenzolun çıxımının temperaturdan asılılığı şəkil 5a-da verilmişdir. 350-500 °C temperatur intervalında HİBM iştirakında etanolun və benzolun çevrilmə dərəcəsi uyğun olaraq 85,4-91,2 və 66,2-68 təşkil edir. Benzolun etanolla alkiləşməsində H-İBM aşağı aktivlik və seçicilik göstərir. 450 °C-də etilbenzolun maksimal çıxımı 27,8 küt. %-i təşkil edir, 500 °C-də onun çıxımı kəskin azalaraq 14,5 küt. %-ə bərabər olur (şəkil 5a). Seolit metal ilə

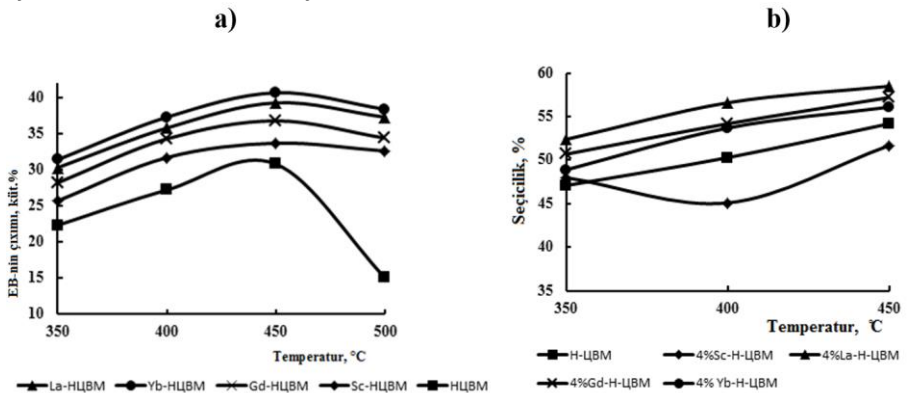
modifikasiyası onun aktivliyi və seçiciliyinə mühüm dərəcədə təsir edir. H-İQBМ seolitinin 4,0 küt.%-i miqdarda metal ilə modifikasiyası mühüm dərəcədə kənar məhsulların çıxımını azaldır, etilbenzola görə seçiciliyi isə artırır. Reaksiyanın temperaturunun 350 °C-dən 450 °C-yə qədər artması etilbenzolun çıxımının və seçiciliyinin artmasına səbəb olur. Yb ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlarda etilbenzolun maksimal çıxımı (40,7 küt.%-i) müşahidə olunur (şəkil 5a). Etilbenzolun çıxımına görə katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə düzülürlər:

Yb-İQBМ>La-İQBМ>Gd-İQBМ>Sc-İQBМ>İQBМ

Alkülləşmə prosesinin etilbenzola görə seçiciliyi də modifikatorun təbiətindən asılı olur. Etilbenzola görə daha yüksək seçicilik La-la modifikasiya olunmuş İQBМ katalizatorunda müşahidə olunur və 59,5 % təşkil edir (şəkil 5b). Modifikasiyaedici metalın təbiətindən asılı olaraq katalizatorlar etilbenzolun seçiciliyinə görə aşağıdakı sıra üzrə yerləşir:

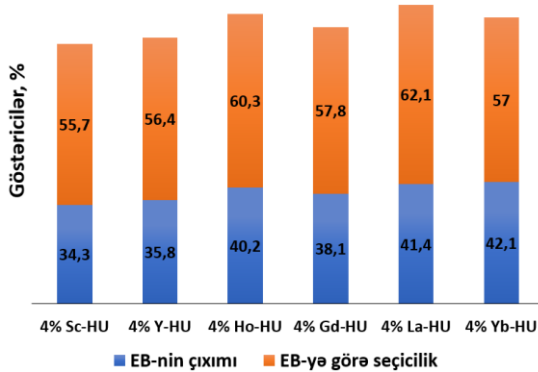
La-İQBМ> Gd-İQBМ> Yb-İQBМ>Sc-İQBМ

La ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlarda müşahidə olunan seçicilik, etilbenzolun maksimal çıxımı alınan itterbium tərkibli katalizatorlardan xeyli yüksək olur. Etilbenzola görə maksimal seçicilik La- İQBМ katalizatorunda 59,5 %, Yb-İQBМ katalizatoru iştirakında isə 56,1 % təşkil edir.



Şəkil 5. Modifikasiya olunmuş pentasillər iştirakında a) EB-nin çıxımının (a) və seçiciliyinin (b) temperaturdan asılılığı

La və Gd ilə modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında alınan məhsullarda ksilolların olmaması katalizatorların etilbenzola görə seçiciliyini xeyli artırır. Həmin qanunauyğunluq H-ultrasil seoliti ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$) Sc, Y və lantanoidlər (La, Yb, Gd, Ho) ilə modifikasiya olunduqda da müşahidə olunur (şəkil 6).

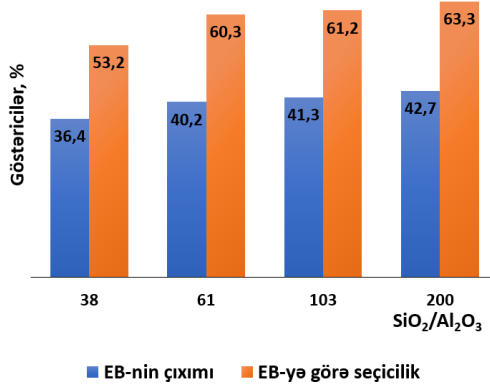


Şəkil 6. 4% Me-ultrasil katalizatorlarında Sc, Y və lantanoidlərin təbiətinin EB-nin çıxımına və seçiciliyinə təsiri (şərait: 450°C , $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2:1$)

Görünür ki, EB-yə görə seçicilik və çıxım mühüm dərəcədə metalın təbiətindən asılı olur. Ən aşağı seçicilik Sc (55,7 %) ilə modifikasiya olunan nümunə, ən yüksək seçicilik isə La (62,1 %) ilə modifikasiya olunmuş nümunə göstərir.

Silikat modulunun EB-nin çıxımına və seçiciliyinə təsiri modifikasiya olunmuş ultrasil seolitinin iştirakında öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorada seolit silikat modulu 38-dən 200-ə qədər artdıqda EB-yə görə seçicilik və çıxım tədricən artır. Daha yüksək seçicilik (63,3 %) silikat modulu 200 olan 4% Ho-H-ultrasil seolit katalizatoru iştirakında nail olunur.

Modifikasiyanın və modifikatorların təbiətinin seolit katalizatorunun aktivliyinə və seçiciliyinə təsiri modifikasiya nəticəsində seolitdə turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması və katalizatorların tekstur xassələrinin dəyişməsinə səbəb ola bilər (cədvəl 3).



Şəkil 7. 4% Ho-H-ultrasil katalizatorlarında seolitin silikat modulunun EB-nin çıxımına və seçiciliyinə təsiri (şərait: 450°C, C₆H₆:C₂H₅OH=2:1)

HİQBМ seoliti daha çox sayda qüvvətli turşu mərkəzlərinə malikdir. HİQBМ lantanla modifikasiya olunduqda qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığı daha çox azalır. HİQBМ seoliti 4,0 küt.%-i lantanla modifikasiya olunduqda qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığı 542 mkmol/q-dən 145 mkmol/q-yə qədər azalır. Seolit katalizatorlarının turşu və katalitik xassələrini müqayisə etdikdə məlum olur ki, turşu mərkəzlərinin ümumi sayının azalması etilbenzola görə seçiciliyin artmasına səbəb olur və bu zaman orta və qüvvətli turşu mərkəzlərinin nisbəti əsas rol oynayır.

Cədvəl 3. Modifikasiya olunmuş katalizatorların turşu xarakteristikaları

Katalizaotr	NH ₃ -ün desorbsiyasının maksimumları, T°C		Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol/ q		c ₁ /c ₂
	I forma	II forma	c ₁	c ₂	
HİQBМ	198	418	628	542	1.16
4% Sc-HİQBМ	193	319	369	243	1.51
4% Cd-HİQBМ	189	302	253	158	1.60
4% La-HİQBМ	188	296	249	145	1.71
4% Yb-HİQBМ	191	316	364	236	1.54

c₁* və c_{II}* – uyğun olaraq I və II formalı turşu mərkəzlərinin qatılığı

Daha yaxşı nəticələri orta qüvvətli turşu mərkəzləri təmin edir. Məsələn, orta və qüvvətli turşu mərkəzlərinin $c_1/c_2=1,71$ nisbətində malik olan 4% La-HİQB seoliti etilbenzola görə daha yüksək seçicilik göstərir.

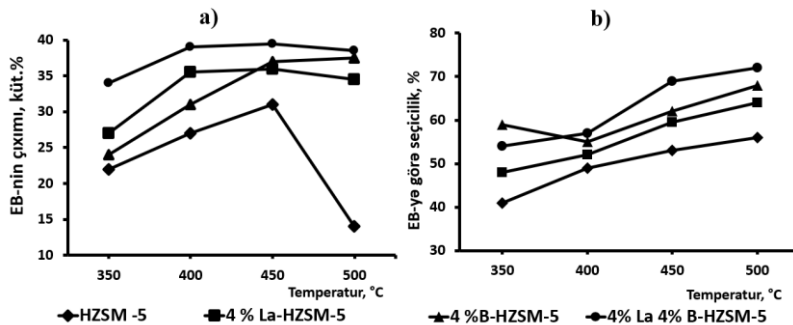
Katalizatorların tekstur xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, HİQB seoliti modifikasiya olunduqda onun xüsusi səthi, məsamələrinin həcmi və radiusu azalır. Bu onunla izah olunur ki, kimyəvi modifikasiya nəticəsində H^+ ionlarının bir hissəsinin metal kationlarla əvəz olunması və bundan başqa nanohissəcik halda olan metal oksidləri seolit səthində və kanallarında lokallaşaraq onun turşu xassələrinin və seolit karkasının həndəsəsinin dəyişməsinə səbəb olur. Bu dəyişikliklər ilə seolit sistemlərin aktivliyi və seçiciliyi sıx əlaqədədir.

Beləliklə, hopdurma yolu ilə Sc, La, Gd və Yb-nin nitrat məhlullarından istifadə etməklə HZSM-5 seolitinin modifikasiyası katalizatorların mühüm dərəcədə tekstur və turşu xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Sc, La, Gd və Yb-nin modifikasiyaedici effekti qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması, seolit səthində orta qüvvətli turşu mərkəzlərinin yaranması və onun məsaməli quruluşunun dəyişməsi ilə əlaqədardır. Metalın təbiəti seolit katalizatorunun katalitik aktivliyi və seçiciliyində mühüm rol oynayır.

Dördüncü fəsilə aparılmış müzakirənin qısa icmalı

Benzolun etanolla alkilləşməsində lantan və borla birgə modifikasiyanın ZSM-5 seolitinin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri

Lantan və borla modifikasiya olunmuş HZSM-5 seoliti iştirakında etilbenzolun maksimal çıxımına 450°C-də nail olunur və uyğun olaraq 36,2 və 37,3 küt.%-i etilbenzola görə seçicilik isə 59,6 və 62,1 küt.%-i təşkil edir.



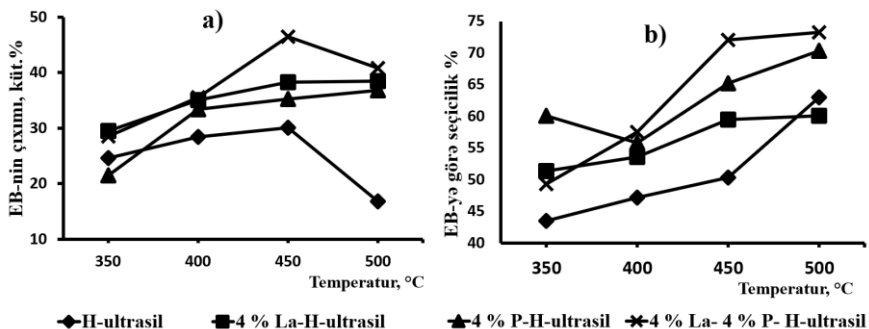
Şəkil 8. Modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında EB-nin çıxımının (a) və EB-yə görə seçiciliyin (b) temperaturdan asılılığı (şərait: C₆H₆:C₂H₅OH=2:1)

Reaksiya temperaturunun 500°C-yə qədər qaldırılması etilbenzolun çıxımına az təsir edir, lakin etilbenzola görə seçicilik 64,1-68,2%-ə qədər yüksəlir. HZSM-5 seolitindən fərqli olaraq 400-500°C temperatur intervalında modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında alkilatın tərkibində ksilollar olur.

HZSM-5 seolitinin aktivliyinə və seçiciliyinə onun tərkibinə iki modifikatorun (B, La) daxil edilməsi daha yüksək promotorlaşdırıcı təsir göstərir. Reaksiyanın temperaturunu 450°C-yə qədər artırıqda etilbenzolun çıxımının artması müşahidə olunur (şəkil 8a).

Benzolun etanolla alkilləşməsində lantan və fosforla birgə modifikasiya olunmuş ultrasil seolitinin katalitik xassələri

Şəkil 9-da H-ultrasil, 4 % P-H-ultrasil, 4 % La-H-ultrasil və 4 % La- 4 % P- H-ultrasil seolit katalizatorları iştirakında benzolun etanolla alkilləşməsindən alınan etilbenzolun çıxımının temperaturdan asılılığı verilmişdir. Görünür ki, modifikasiya olunmamış H-ultrasil iştirakında 350-500°C temperatur intervalında etilbenzolun çıxımı 16,8-30,1 küt.%-i təşkil edir. Maksimal çıxım 450 °C-də 30,1 küt.%-i olur. H-ultrasil seoliti 4 % fosforla modifikasiya olduqda 350 °C-də etilbenzolun çıxımı 24,6 küt.%-dən 22,5 küt.%-nə qədər aşağı düşür, lakin temperaturu artırıqda etilbenzolun çıxımı artır və 450 °C-də 35,3 küt.%-i olur.

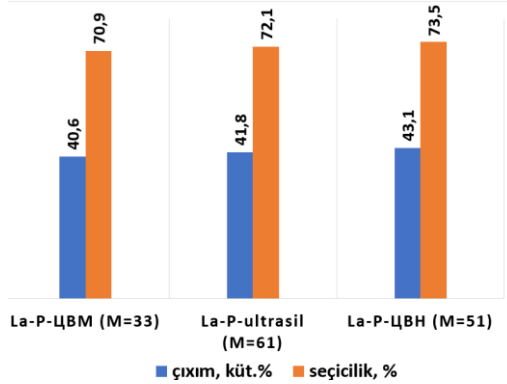


Şəkil 9. Etilbenzolun a) çıxımının b) seçiciliyinin temperaturdan asılılığı ($C_6H_6:C_2H_5OH=2:1$)

H-ultrasil seolitini 4,0 küt.-%i lantan ilə modifikasiya etdikdə etilbenzolun çıxımı bir qədər də artır və 450 °C-də 38,3 küt.-%i təşkil edir. Lakin etilbenzolun daha yüksək çıxımına 4,0 küt.-%i La və 4 küt.-%i P ilə modifikasiya olunmuş ultrasil seolit katalizatoru iştirakında nail olunur. 400-500 °C temperatur intervalında metal və qeyri-metalla birgə modifikasiya olunmuş katalizatorun iştirakında etilbenzolun çıxımı 35,6-40,8 küt.-%-nə qədər yüksəlir.

Şəkil 9b-də modifikasiya olunmamış fosforla, lantanla və lantan və fosforla (La-P) birgə modifikasiya olunmuş ultrasil seolitləri iştirakında benzolun etanolla alkiləşməsindən alınan etilbenzolun seçiciliyinin temperaturdan asılılığı verilmişdir. Şəkil 8b-dən görünür ki, H-ultrasil seoliti 350-450 °C-də etilbenzola görə aşağı seçicilik göstərir (43,5-50,3 %). 500 °C-də isə H-ultrasilin etilbenzola görə seçiciliyi daha yüksək olur (63 %), lakin bu zaman etilbenzolun çıxımı çox aşağı olaraq 16,8 küt.-%i təşkil edir. H-ultrasil seoliti 4,0 küt.-%i lantanla modifikasiya olunduqda etilbenzola görə seçicilik artır və 51,4-60,1 % təşkil edir. 4,0 küt.-%i fosforla modifikasiya olunan nümunə isə 4,0 küt.-%i lantan ilə modifikasiya olunan nümunəyə nisbətən etilbenzola görə daha yüksək seçicilik (60,1-70,4 %) göstərir.

Bu nümunələrin arasında etilbenzola görə ən yüksək seçiciliyə (72,1-73 %) 450-500 °C-də 4 % La 4 % P-H-ultrasil seoliti iştirakında nail olunur.



Şəkil 10. ζ BM, ultrasil, ζ BH seolitləri əsasında metal və qeyri-metalla birləşdirilmiş modifikasiya olunmuş katalizatorları (4 % La 4 % P-seolit) iştirakında 450 °C-də etilbenzolun çıxımı və seçiciliyi ($C_6H_6:C_2H_5OH=2:1$)

Beləliklə, ayrı-ayrılıqda lantan və fosforla modifikasiya olunmuş nümunələrdən fərqli olaraq metal və qeyri-metalla birləşdirilmiş modifikasiya olunmuş La-P-ultrasil katalizatoru benzolun etanolla alkiləşməsində benzolun daha yüksək çıxımını (40,5-40,8 küt.%-i) və seçiciliyini (72,1-73,3 %) təmin edir. ZSM-5 növünə aid müxtəlif yüksək silisiumlu (ζ BM, ultrasil, ζ BH) seolitləri əsasında birləşdirilmiş modifikasiya olunmuş katalizatorlar (4 % La 4 % P-seolit) bir-birinə yaxın aktivlik və seçicilik göstərir (şəkil 10).

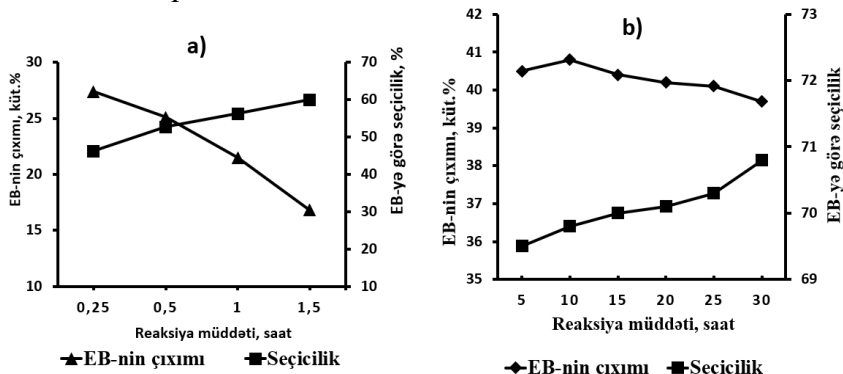
Lakin onların arasında etilbenzola görə bir qədər daha yüksək seçicilik (73,5%) ζ BH seoliti əsasında modifikasiya olunmuş katalizator göstərir.

Reaksiya müddətinin modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsaslı katalizatorların aktivliyinə və seçiciliyinə təsiri

Katalizatorun istismar göstəricilərindən ən vacibi onun uzun müddət stabil işləməsidir. Bu səbəbdən modifikasiyanın ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=61$) seolitinin stabil işləmə müddətinə təsiri öyrənilmişdir.

Şəkil 11a-dan görünür ki, HZSM-5 seolitinin yalnız 0,5 saat müddətində aktivliyi az dəyişir. EB-yə görə çıxım 27,4 küt.%-dən

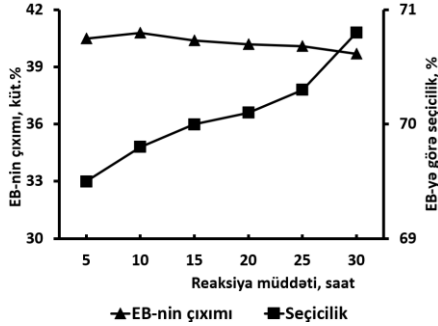
25,1 küt.%-nə qədər azalır.



Şəkil 11. a) HZSM-5 və b) 4 % La-HZSM-5 katalizatoru iştirakında EB-nin çıxımı və seçiciliyinin reaksiya müddətindən asılılığı; şərait: T=450 °C.

Reaksiyanın müddəti 1,0 saata çatdıqda etilbenzolun çıxımı mühüm dərəcə azalaraq 20,5 küt.%-i təşkil edir. Katalizatorun işləmə müddəti 1,5 saata çatdıqda isə onun aktivliyi kəskin azalır və EB-nin çıxımı 16,1 küt.%-nə qədər aşağı düşür. Bu müddət ərzində HZSM-5 seolitinin səthində koksun miqdarı 6,7 küt.%-nə qədər artır. Koklaşma nəticəsində kənar reaksiyaların sürətinin azalması səbəbindən EB-yə görə seçicilik 46,2 %-dən 60,0 %-ə qədər artır. Lakin lantanla modifikasiya HZSM-5 seolitinin stabil işləmə müddətinə mühüm dərəcədə təsiri edir (şəkil 11b).

Katalizator 15 saat işləmə müddətində aktivliyini saxlayır. Bu müddət ərzində EB-nin çıxımı cəmi 3,2 küt.%-i aşağı düşür. 20 saat işləmə müddətində etilbenzolun çıxımı 33,2 küt.%-nə qədər aşağı düşür. Lantan və borla birgə modifikasiya olunan katalizator (4%La-4%B-HZSM-5) monometallik (4%La-HZSM-5) katalizatorlardan fərqli olaraq daha stabil işləyir və tədqiq olunan 30 saat müddətində aktivliyini praktiki olaraq dəyişməmişdir. Bu müddət ərzində EB-nin çıxımı 39,7-40,5 küt.%-i, seçicilik isə 69,5-71,8 % təşkil edir (şəkil 12).



Şəkil 12. 4%La-4%B-HZSM-5 katalizatoru iştirakında EB-nin çıxımı və seçiciliyinin reaksiya müddətindən asılılığı. Şərait: T=450 °C.

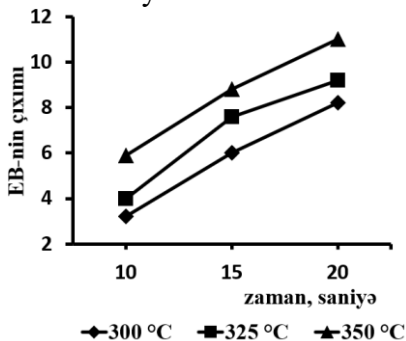
Aparılan tədqiqatların nəticələri metal və qeyri-metalla birgə modifikasiya olunmuş La-B-HZSM-5 və La-P-HZSM-5 katalizatorlarını etilbenzolun yeni alınma üsulu olan benzolun etanolla alkiləşməsi prosesi üçün təklif olunmasına əsas verir.

Modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti iştirakında benzolun etanolla alkiləşməsinin qanunauyğunluqlarının tədqiqi

Kinetik tədqiqatlar 4%La-4%B-HZSM-5 katalizatoru iştirakında atmosfer təzyiqində stasionar layda H₂ qazı axınında 300-350 °C temperatur intervalında aparılmışdır. Benzolun etanolla mol nisbəti 1:1, 2:1, 3:1 götürülmüşdür. H₂/benzol mol nisbəti 1:2 saxlanılmışdır.

Xarici diffuziya effektlərinin qiymətləndirilməsi üçün 1,0 q. və 2,0 q. kütləsi olan katalizator nümunələrinin iştirakında effektiv kontakt müddətini W/F_B (q·saat/mol) sabit saxlamaqla təcrübələr aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, hər iki seriya katalizator üçün effektiv kontakt müddətinin 25-40 q·saat/mol intervalında benzolun konversiyası praktiki olaraq dəyişmir. Daxili diffuziyanın da reaksiyanın sürətinə təsirini yoxlamaq üçün müxtəlif ölçülü (0,6, 1,0 və 1,3 mm) katalizator nümunələri ilə təcrübələr aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, sabit kontakt müddətində benzolun konversiyası katalizatorun ölçülərindən asılı olmur.

Müəyyən olunmuşdur ki, benzolun etanola 1:1, 2:1 və 3:1 mol nisbətlərində reaksiyanın temperaturunu və müddətini artırıqda benzolun konversiyası artır.



Şəkil 13. EB-nin çıxımının zamandan asılılığı, benzol:etanol=1:1

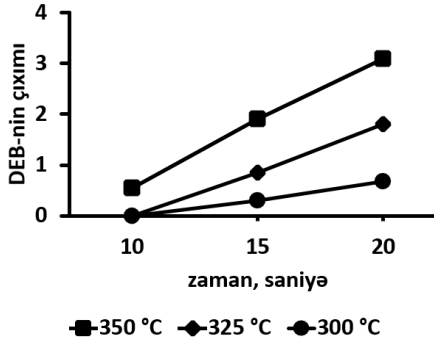
Daha yüksək artım benzolun etanola 1:1 və 2:1 mol nisbətində baş verir. Reaksiyanın müddətini 10 saniyədən 20 saniyəyə qədər artırıqda benzolun etanola mol nisbəti 1:1 və 2:1 olduqda benzolun konversiyası uyğun olaraq 6,4 %-dən 14,5 %-ə və 5,1%-dən 14,1 %-ə qədər artır. Hər bir tədqiq olunan temperaturda reaksiyanın müddəti artdıqca etilbenzolun çıxımı artır. Məsələn, benzolun etanola 1:1 mol nisbətində 350 °C-də reaksiyanın müddətini 10 saniyədən 20 saniyəyə qədər artırıqda etilbenzolun çıxımı 3,2 küt.%-dən 10,9 küt.%-nə qədər artır (şəkil 13).

Reaksiyanın ilk 10 saniyəsində DEB-nin alınması müşahidə olunmur. Benzolun çox aşağı konversiyasında (3,0-3,3 %) yalnız etilbenzol alınır. Dietilbenzolların əmələgəlməsi reaksiyanın 15-ci saniyəsində müşahidə olunur və temperatur artdıqca onların miqdarının artması müşahidə olunur. Reaksiyanın 15-ci saniyəsində 300 °C temperaturda benzolun etanol 1:1 və 2:1 mol nisbətlərində əsasən p-DEB alınır, m-DEB-nin miqdarı isə cüzi olur və 0,04-0,08 küt.%-i təşkil edir. Bu şəraitdə o-DEB alınmır. Reaksiyanın müddəti 20 saniyə olduqda p-DEB-nin çıxımı 2 dəfə, m-DEB-nin çıxımı 0,12-0,19

küt.%-nə qədər, o-DEB-nin çıxımı isə 0,02 küt.%-nə qədər artır. Reaksiyanın müddətini və temperaturunu 350 °C-yə qədər artırıqda p-DEB ilə yanaşı m- və o-DEB-lərin çıxımı bir qədər artır. o-DEB-nin əmələgəlməsi reaksiyanın müddəti və temperaturdan asılı olur.

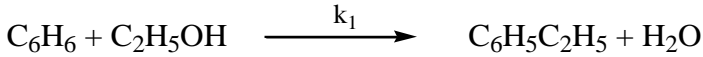
Benzolun etanola mol nisbəti artdıqca 350 °C temperaturda 20 saniyə müddətində benzolun konversiyası aşağı düşür, etilbenzola görə seçicilik artır. Məsələn, benzolun etanola mol nisbətini 3 dəfə artırıqda benzolun konversiyası 14,5 küt.%-dən 8,9 küt.%-nə qədər azalır, etilbenzola görə seçicilik 74,8 %-dən 82,6 %-ə qədər artır. Benzolun etanola mol nisbətindən dəyişməsi dietilbenzolların seçiciliyinə də təsir edir. Benzolun etanola mol nisbəti artdıqca dietilbenzollara görə seçicilik azalır. Benzolun etanola mol nisbətini 1-dən 3-ə qədər artırıqda dietilbenzollara görə seçicilik 25,2 %-dən 17,4 %-ə qədər aşağı düşür. Benzolun etanola mol nisbəti 3:1 olduqda benzolun konversiyası çox aşağı olduğunu nəzərə alaraq optimal mol nisbəti 2:1 müəyyən olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, p-DEB/o-DEB nisbəti zamandan asılı olaraq azalır. o-DEB-nin benzolun aşağı konversiyasında müşahidə olunmaması, məhsulların tərkibində isə reaksiyanın ilkin anında yalnız p-DEB-nin olması, onun transalkilləşmənin ilkin məhsulu olduğunu ehtimal etməyə imkan verir. Beləliklə, kinetik diametri ZSM-5 seolitinin kanallarının ölçüsünə uyğun olan p-DEB molekulu (~0,55 nm) katalizatorun kanallarında əmələ gəlir, kinetik diametri daha böyük olan m- və o- DEB (0,59-0,62 nm) molekulları seolitinin kanallarının kəsiyindən böyük olduğundan onların qaz fazasına desorbasiyası çətinləşir və onların əmələgəlməsi məsamələrdən səthə diffuziya olunan p-DEB-nin izomerləşməsi hesabına baş verir.



Şəkil 14. Müxtəlif temperaturlarda DEB-nin çıxımının zamandan asılılığı (benzol:etanol)= 1:1

Benzolun etanolla alkilləşməsi reaksiyasında benzolun aşağı konversiyasında əks reaksiyanın getməməsini, suyun adsorbsiya olunmamasını və DEB-nin əmələ gəlməməsini nəzərə alaraq alkilləşmə reaksiyasının getməsini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Benzolun etilbenzola çevrilmə sürəti Lənqimur-Xinşelvdun iki mərkəzli mexanizminə əsasən təyin olunmuş 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 adəkvat təsvir edir.

$$r_B = \frac{dX_B}{dt} = k_1 \cdot P_B \cdot P_{EtOH} / Z^2$$

$$\text{Burada } k_1 = k_B \cdot K_{EtOH}$$

$$Z = 1 + k_B P_B + K_{EtOH} \cdot P_{EtOH} + K_{EB} \cdot P_{EB}$$

$$K_B, K_{EtOH}, K_{EB} - \text{adsorbsion sabitləri}$$

$$r_B = \frac{k_1 P_B P_{EtOH}}{(1 + k_B P_B + K_{EtOH} P_{EtOH} + K_{EB} P_{EB})^2}$$

P- ümumi təzyiqdir, benzolun etanola mol nisbəti 1:1, hidrogenin benzola mol nisbəti isə 1:2 olmuşdur.

Tənlik dörd naməlum parametrlərlə- k, K_{EtOH} , K_B və K_{EB} ifadə olunmuşdur. Məlum olmayan kinetik parametrlər və adsorbsiya sabitləri hər bir temperatur üçün təcrübi nəticələrindən

qeyri-reqressiya proqramı üzrə qiymətləndirilmişdir. Tənliklərin inteqrallanması optimizasiya proqramı olan dörd tərtibli Runqe-Kutta proqramı vasitəsilə aparılmışdır.

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Burada n-nöqtələrin sayı, y_i və \hat{y}_i konversiyanın təcrübi və hesablanmış qiymətləridir.

Kinetik sabitin temperaturdan asılılığına əsasən aktivləşmə (E) enerjisi təyin olunmuşdur. Benzolun etanolla alkülləşməsinin aktivləşmə enerjisi 62,5 kC/mol təşkil edir. Benzolun konversiyasının nəzəri və eksperimental qiymətləri bir-biri ilə yaxşı uzlaşır.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq benzolun etanolla alkülləşməsi prosesinə selektiv katalizatorun seçilməsi üçün pentasil tipli ZSM-5 seolitləri əsasında metal (Mg, Sc, Y, Ln elementləri) və qeyri-metallarla (P, B) modifikasiya olunmuş katalizatorlar hazırlanmış, onların fiziki-kimyəvi, katalitik xassələri və benzolun etanolla alkülləşməsi prosesinin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

2. Etilbenzolun çıxımı və seçiciliyinin modifikatorun təbiətindən və qatılığından əhəmiyyətli dərəcə asılılığı, həmçinin katalizatorda modifikatorun optimal miqdarı (4,0 küt. %-i) müəyyən olunmuşdur. Yb ilə modifikasiya olunmuş pentasil seoliti etilbenzola görə yüksək çıxım, La-la modifikasiya olunmuş pentasil seoliti isə yüksək seçicilik göstərir. 4% La-HZSM-5 katalizatoru iştirakında etilbenzola görə maksimal seçiciliyə (59,5 %) 450 °C-də nail olunur.

3. RFA, azotun aşağı temperaturu adsorbsiyası, ammoniyakın TPD, aseton, butil amin, fenol, n-heptan, benzolun adsorbsiyası metodlarının və modifikasiya olunmuş katalizatorların katalitik xassələrinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, seolit kristal qəfəsi ilə kimyəvi əlaqədə olan modifikatorun bir hissəsi-lantan ionları onun "körpücük" hidroksil qruplarındakı protonu əvəz edir, modifikatorun digər hissəsi isə lantan oksidi nanohissəciyi şəklində

seolitin kanallarında və səthində yerləşərək turşu mərkəzlərin yenidən paylanmasına, mezoməsəmələrin artmasına, məsəmələrin həcmının azalmasına səbəb olur. Katalizatorun etilbenzola görə seçiciliyin artması bu faktorların təsiri ilə izah edilmişdir.

4. ZSM-5 növlü seolit əsasında modifikasiya olunmamış və modifikasiya olunmuş katalizatorlar üzərində benzolun etanolla alkülləşməsi prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi göstərmişdir ki, modifikasiya olunmamış HZSM-5 katalizatoru iştirakında məqsədli məhsulun-etilbenzolun bir hissəsi izomerləşərək yan məhsullar– o- və m-ksilollar əmələ gətirir. HZSM-5-in metal və qeyri-metalla birgə modifikasiyası (La-B-HZSM-5, La-P-HZSM-5 katalizatorları) isə etilbenzolun o- və m- ksilollara izomerləşməsinin qarşısını alır, katalizatorun etilbenzola görə seçiciliyinin yüksəlməsini və stabil işləməsini təmin edir.

5. Seolitin məsəmələrində benzolun etanolla alkülləşməsi reaksiyasının mexanizmi təklif edilmişdir. Göstərilmişdir ki, HZSM-5 seolitinin metal və qeyri-metalla birgə modifikasiyası nəticəsində əmələgələn orta qüvvətli Brensted və Lüs turşu mərkəzləri etanol və benzol molekullarını aktivləşdirir. Alkülləşdirici hissəcik-etoksonium ionu benzolla qarşılıqlı təsirdə olaraq benzolun alkülləşməsini təmin edir.

6. İlk dəfə olaraq benzolun etanolla alkülləşməsi prosesi üçün etilbenzolun yüksək çıxımını (40-45 %), seçiciliyini (75-80 %) və stabilliyini təmin edən optimal Brensted və Lüs turşu mərkəzlərinə, məsəməliliyə və adsorbsiya qabiliyyətinə malik olan metal və qeyri-metalla birgə modifikasiya olunmuş 4% La-4% B-HZSM-5, 4% La-4% P-HZSM-5 katalitik sistemlər işlənmişdir.

DISSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ÇAP OLUNMUŞDUR

1. Искендерова, А.А. Эффект модифицирования Н-пентасила фосфором в реакции алкилирования бензола этанолом / А.А.Искендерова, М.К.Махмудов, А.Л.Мустафаева [и др.] // Молодой ученый, - Москва: - 2017. №44, - с. 1-4
2. Искендерова, А.А. Алкилирование бензола этанолом на высококремнеземной цеолите типа ультрасил, модифицированном бором / А.А.Искендерова, С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова [и др.] // Мир нефтепродуктов, - Санкт-Петербург: - 2019. №2, - с. 22-25
3. Искендерова, А.А. Закономерности алкилирования бензола этанолом на модифицированных пентасилах / А.А.Искендерова, С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова [и др.] // Журнал Химическая технология, -Москва: - 2019. Т.20, №2, - с. 135-138
4. Iskenderova, A.A. The Influence of Modification on the Properties of High-Silica TsVM Zeolite in the Benzene Alkylation Reaction with Ethanol / A.A.Iskenderova, S.E.Mamedov, N.F.Akhmedova, E.S.Mamedov // Journal of Petroleum Chemistry, - 2020, 60 (8), - p. 950-956
5. Искендерова, А.А. Эффект модифицирования цеолита HZSM-5 иттрием в реакции алкилирования бензола этанолом / Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Мамедов, С.Э. [и др.] // Башкирский химический журнал, - Уфа: - 2021. Т.28, №1, - с. 45-50
6. Искендерова, А.А. Влияние модифицирования на свойства цеолита типа ZSM-5 в реакции алкилирования бензола этанолом // - Bakı: Bakı Universitetinin xəbərləri, “Təbiət elmləri” seriyası, - 2021. №4, - с.15-20
7. Искендерова, А.А. Влияние модифицирования и силикатного модуля на каталитические свойства высококремнеземного цеолита типа ультрасил в

- алкилировании бензола этанолом // - Gəncə: Xəbərlər məcmuəsi, “Təbiət və texnika elmləri” seriyası, - 2021. №4 (83), - с. 50-55
8. Искендерова, А.А. Влияние модифицирования на кислотные и каталитические свойства цеолита ЦВН в реакции алкилирования бензола этанолом // - Москва: Молодой ученый, Химические науки, - 2021. №38 (380), - с. 1-4
 9. Искендерова, А.А. Алкилирование бензола этанолом на цеолите типа ZSM-5 модифицированном гольмием // - Bakı: Bakı Universitetinin xəbərləri, “Təbiət elmləri” seriyası, - 2022. №1, - с.23-27
 10. Искендерова, А.А., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И., Махмудова, Н.И. Алкилирование бензола этанолом на модифицированных пентасилах // “Kimyanın Aktual Problemləri” X Respublika Elmi konfransının materialları, - Bakı: - 2016, - с. 54-55
 11. Искендерова, А.А., Махмудов, М.К., Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И. Алкилирование бензола этанолом на цеолите типа ZSM-5 модифицированном фосфором // “Kimyanın Aktual Problemləri” XI Respublika Elmi konfransının materialları, - Bakı: - 2017, - с. 12-13
 12. Искендерова, А.А., Махмудов, М.К., Оруджев, З.К., Мамедов, С.Э. Алкилирование бензола этанолом на модифицированных пентасилах // “Kimyanın Aktual Problemləri” XI Respublika Elmi konfransının materialları, - Bakı: - 2017, - с. 18-19
 13. Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Эминова, С.Ф. Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И. Влияние модифицирования на кислотные и каталитические свойства высококремеземных цеолитов в реакции этилирования бензола и этилбензола // 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
14. Искендерова, А.А., Махмудов, М.К., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И. Алкилирование бензола этанолом на НЦВМ модифицированном скандием // “Kimyanin Aktual Problemləri” XII Respublika Elmi konfransının materialları, - Bakı: - 2018, - с. 127-128
 15. Искендерова, А.А., Гусейнова, С.Э., Оруджев, З.К., Кулиева, Т.Т., Курбанов, Ф.Т., Махмудов, М.К., Керимли, Ф.Ш. ИК-Спектроскопическое исследование кислотно-основных центров катализаторов $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ // “Kimyanin Aktual Problemləri” XII Respublika Elmi konfransının materialları, - Bakı: - 2018, - с. 136-137
 16. Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Амирова, Н.М., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И. Физико-химические и каталитические свойства модифицированных высококремнеземных цеолитов в реакции алкилирования ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{-C}_7$ этанолом и изопропанолом // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии, - Звенигород: - 2018, - с. 440-441
 17. Искендерова, А.А., Ахмедова, Н.Ф., Мамедова, А.З., Мамедов, С.Э. Алкилирование бензола на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // Ukraine International (XII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists Current chemical problems, Vinnytsia: - 2019, - с.123
 18. Искендерова, А.А., Абдуллаева, Н.М., Воскресенский, Л.Г., Гахраманов, Т.О., Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э. Закономерности алкилирования ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{-C}_7$ одноатомными насыщенными спиртами $\text{C}_1\text{-C}_3$ на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора и редкоземельных металлов // XXI Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии, - Санкт-Петербург: - 2019, Т.4, - с. 128

19. Искендерова, А.А., Мамедова, А.З., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И., Ахмедова, Н.Ф. Селективное алкилирование бензола биоэтанолом на модифицированных пентасилах // VI Всероссийская конференции с международным участием, посвященная 85-летию со дня рождения чл-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000), - Пермь: -2019, - с. 130
20. Искендерова, А.А., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И., Азмамедова Х.М. Селективное алкилирование бензола этанолом на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // “Kimyanin Aktual Problemləri” XIII Respublika Elmi konfransının materialları, - Bakı: - 2019, - с. 64-65
21. Искендерова, А.А., Ахмедова, Н.Ф., Мамедова, А.З., Мамедов, С.Э. Алкилирование бензола этанолом на модифицированном цеолите типа ЦВМ // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, сборник материалов VIII Всероссийской конференции, - Чебоксары: - 2020, - с. 186
22. Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Мамедов, С.Э., Мамедов, Э.С., Ахмедов, Э.И. Алкилирование толуола этанолом на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання, - Харків: - 2021, - с. 117
23. Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Мамедов, Э.С., Ахмедов, Э.И. Влияние модифицирования на свойства цеолита типа ZSM-5 в реакции алкилирования ароматических углеводородов C₆-C₇ этанолом // 9-ая Всероссийская цеолитная конференция. Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы, - Грозный: - 2021, - с. 122
24. Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Мамедов, С.Э., Керимли, Ф.Ш., Мамедов, Э.С., Ахмедов, Э.И. Алкилирование ароматических углеводородов на модифицированных цеолитах типа пентасила // Кластер Конференций, -Иваново: - 2021, - с. 297

25. Искендерова, А.А., Гахраманов, Т.О., Мамедов, С.Э., Мамедов, Э.С. Каталитические свойства модифицированных высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 в алкилировании бензола этанолом // XXV всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с Международным участием), - Нижний Новгород: - 2022, - с. 315



Dissertasiyanın müdafiəsi 16 noyabr 2023-cü il tarixində saat 10:00-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında www.kqkiamea.az yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 12 oktyabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.10.2023

Kağızın formatı: A5

Həcmi: 37628

Tiraj: 100