

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

TOLUOLUN BENZOLA VƏ KSİLOLLARA DİSMUTASIYASI REAKSIYASI ÜÇÜN MODİFİKASIYA EDİLMİŞ SEOLİT ƏSASINDA KATALİZATORUN SEÇİLMƏSİ, KİNETİKA VƏ MEXANİZMİN ÖYRƏNİLMƏSİ

İxtisas: 2316.01 – «Kimyəvi kinetika və kataliz»

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: Vüsal Şəfahət oğlu Ağayev

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı–2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Murtuza Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Seolit katalizi" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi məsləhətçi: AMEA-nın həqiqi üzvi, professor
Ağadadaş Mahmud oğlu Əliyev

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
Eldar İsa oğlu Əhmədov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Kazım İslam oğlu Mətiyev
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Elvira Ənvərovna Hüseynova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA-nın akad. M.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. Aparılmış tədqiqatlar seolitlərin hərtərəfli öyrənilməsi, onların fiziki–kimyəvi və katalitik xassələrinin izahı üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Bu və ya digər məhsulun sənaye istehsalında texnoloji prosesinin sadələşdirilməsi, maliyyə xərclərinin azaldılması, həmçinin ekoloji problemlərin həll olunması praktiki olaraq əsas müddəalardandır.

Sintetik seolitlərin təbii xammallar əsasında alınması son illər geniş yayılmışdır. Bu xammallar həm yüksək təmizlik dərəcəsinə və dayanıqlı karkas struktura malik seolitlərin alınmasına görə ucuz və asan əldə olunan komponentlər olduğu üçün çox əlverişlidirlər.

Respublikamızın ərazisində təbii alümosilikatların, xüsusilə, bentonit gili yataqlarının geniş yayılmasını nəzərə alaraq, bu xammal əsasında seolitlərin sintezi və onların katalitik, eyni zamanda fiziki – kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi elmi–praktiki cəhətdən böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Sənayedə toluol benzol və ksilollara nisbətən daha çox alındığından və toluolun istifadə sahəsinin daha məhdud olduğundan onun dismutasiya metodu ilə benzol və ksilollara çevrilməsi aktual məsələlərdəndir.

Məlumdur ki, benzol sintetik kauçukların, süni liflərin, yuyucu vasitələrin, etilbenzolun, malein anhidridinin və boyaların alınmasında, eləcə də sənayedə həlledici kimi istifadə olunur. Ksilolların üç izomerlərindən ən əhəmiyyətlisi p–ksilol hesab olunur ki, o da poliefir liflərinin (lavsan) və plastik kütlələrin istehsalında təbii olunan tereftalat turşularının alınmasında istifadə olunur.

Bu baxımdan toluolun benzol və ksilollara çevrilməsi üçün modifikasiya olunmuş seolit katalizatorlarının seçilməsinə, bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının və ehtimal olunan getmə mexanizminin öyrənilməsinə həsr olunmuş dissertasiya işi dövrümüzün tələblərinə cavab verir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Tədqiqatın məqsədi toluolun benzol və ksilollara çevrilməsi reaksiyası üçün modifikasiya

olunmuş seolit katalizatorlarının sintezi və seçilməsindən, aktiv katalizator üzərində bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqindən, reaksiyanın getmə mexanizminin ehtimal olunan mərhələli sxeminin seçilməsindən və prosesin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modelinin işlənilib hazırlanmasından ibarətdir.

Tədqiqat işinin məqsədinə nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələr qarşıya qoyulmuşdur:

- Toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyası üçün seolit əsaslı katalizatorun seçilməsi;
- Seolit əsaslı katalizatorun təbii mənşəli minerallardan laborator şəraitdə sintez olunması və sintez olunmuş seolitlərin fiziki – kimyəvi və tekstur xassələrinin tədqiq edilməsi;
- Sintez olunmuş və analoji seolit katalizatorlarının modifikasiya olunması və əldə edilmiş katalizatorların aktivliklərinin tədqiq olunan prosesdə öyrənilməsi;
- Reaksiyanın getmə mexanizminin öyrənilməsi və kinetik modelinin hazırlanması.

Tədqiqat metodları. Sintez və modifikasiya edilmiş seolit katalizator nümunələrinin tərkib və fiziki–kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Bununla yanaşı istifadə olunan xammalın və prosedən əldə edilmiş katalizatın tərkibi ultrabənövşəyi şüalı spektrofotometr, infraqırmızı spektrofotometr kimi spektral, kütlə detektorlu və istilik keçirici detektorlu qaz xromatoqrafiya cihazları ilə hərtərəfli öyrənilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- Sintez edilmiş mordenit seoliti, təbii mordenit seoliti, bununla yanaşı sintetik Y, ZSM, mordenit tipli seolitlər dekatyonlaşdırılmış, dealüminiumlaşdırılmış, metal kationları (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Pd^{2+} , Nd^{3+} və Nb^{5+}) ilə modifikasiya edilmiş və buxar fazada toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasında onların aktivlikləri;
- Mordenit seolit katalizatorunun təbii minerallar əsasında laborator şəraitdə sintezi;

- Mordenit seolit katalizatorunun müxtəlif şəraitlərdə termiki emal olunması;
- Tədqiq olunan reaksiyanın Pd–HMordenit seolit katalizatoru üzərində ehtimal olunan getmə mexanizmi;
- Reaksiyanın kinetik modelinin hazırlanması.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Təbii və sintetik mordenit, eləcə də Y, ZSM tipli seolitlər və sintetik mordenitin modifikasiya olunmuş formaları üzərində buxar fazada toluolun benzol və ksilollara dismutasiya reaksiyasında katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, silikat modulu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$ və tərkibində 0.05% Pd^{2+} saxlayan sintetik mordenit seoliti baxılan reaksiyada yüksək katalitik aktivlik və selektivlik göstərir.

Pd–H–Mordenit aktiv metalseolit katalizatoru üzərində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları təcrübi tədqiq edilmişdir.

Reaksiyanın getmə mexanizminin ehtimal olunan mərhələli sxemi təklif olunmuş və prosesin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası prosesi üçün təklif olunmuş Pd–H–Mordenit metalseolit katalizatoru qeyd olunan prosesin sənayedə reallaşdırılması üçün istifadə oluna bilər. Prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik qanunauyğunluqları əsasında riyazi modelin işlənib hazırlanması, bu prosesin optimal layihələndirilməsində tətbiq oluna bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda qeyd olunmuş respublika və beynəlxalq konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir:

1. Республиканская Научная Конференция, посвященная 90–летию юбилею академика Тогрула Шахтагинского (Баку, 2015);
2. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri–üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2016)

3. Международная научно–техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100–летию юбилею академика Б.К. Зейналова (Баку, 2017)
4. XXI Mendeleev Congress on general and applied chemistry (Sankt Peterburg, 2019)
5. Международная научно–техническая конференция посвященная «150–летию Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева» «Альтернативные источники сырья и топлива» (Минск, 2019)

Toluolun benzola və ksilollara dismutasiyası reaksiyası üçün seçilmiş seolit əsaslı katalizator sözügedən prosesin aparıldığı sənaye müəssisələrində tətbiq edilə bilər. Bundan başqa prosesin optimal layihələndirilməsində nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış, kinetik qanunauyğunluqlar əsasında işlənilib hazırlanmış riyazi model tətbiq oluna bilər.

Tədqiqatın dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 12 elmi əsər dərc olunmuş və bir ixtiraya patent alınmışdır. Onlardan 7 məqalə, 5 məruzə tezisləridir. Məqalələrdən ikisi həmmüəllifsiz, ikisi isə beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA–nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri–üzvi Kimya İnstitutunun “Seolit katalizi” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi giriş (6918 iş.), 4 fəsil (I fəsil–49246 iş., II fəsil–52062 iş., III fəsil–45282 iş., IV fəsil–13608 iş.), nəticələr və istifadə edilmiş 185 ədəbiyyat siyahısından (21 s.) ibarətdir. 26 şəkil və 21 cədvəl də daxil olmaqla işin ümumi həcmi 163 kompyuter çap vərəqi, 167116 işarədən ibarətdir.

Dissertasiya işinin məqsədinin formulə edilməsi, onun həlli üçün metodoloji yanaşmanın işlənməsi, təcrübə tədqiqatların böyük

hissəsinin yerinə yetirilməsi və onların ümumiləşdirilməsi müəllifə məxsusdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Giriş hissəsində tədqiqat mövzusunun aktuallığına aydınlıq gətirilmiş, elmi yeniliyə və alınmış nəticələrin praktiki əhəmiyyətinə qiymət verilmiş, işin məqsədi müəyyənləşdirilmişdir.

Birinci fəsildə seolilərin müxtəlif sintez üsulları araşdırılmış, modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası sahəsindəki tədqiqatların müasir vəziyyətinə baxılmış, eyni zamanda benzol və ksilolların məlum olan əsas alınma üsulları verilmişdir. Bundan başqa prosesin kinetika və mexanizmi ilə bağlı məsələlərə toxunulmuş, ədəbiyyat icmalından çıxan nəticələr verilmiş və dissertasiya işinin məqsədinə uyğun məsələ qoyulmuşdur.

İkinci fəsildə təbii (bentonit gili, kaolinit) və sintetik alümosilikatlar əsasında seolitlərin sintez metodları və sintez edilmiş seolitlərin identifikasiyası, struktur–kimyəvi parametrlərinin tədqiqi, ilkin reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, katalizatorların hazırlanması, təcrübələrin metodikası, prosesin aparılması üçün laborator təcrübə qurğusunun təsviri verilmişdir.

Bunlarla yanaşı, işin bu hissəsində seolitlərin sintezi şəraitləri üçün aparılmış təcrübələrin nəticələri verilmiş və sintez olunmuş seolitlərdən katalizatorların hazırlanması məsələlərinə toxunulmuşdur. İon mübadilə üsulu ilə metal saxlayan seolit katalizatorlarının alınması prosesinə geniş yer verilmişdir.

Seolitlərin sintezi əsasən hidrotermal üsulla $\pm 2^{\circ}\text{C}$ temperatur fərqi ilə $80\text{--}240^{\circ}\text{C}$ -də, $\tau=24\text{--}256$ saat və $\text{pH}=8\text{--}12.5$ intervalında “MORİ” tipli avtoklavda aparılmışdır. Sintez bitdikdən sonra bərk faza filtr üzərində yığılmış, distillə suyu ilə yuyulduqdan sonra 18 saat 120°C temperaturda qurudulmuş və 500°C temperaturda 6–10 saat mufel sobasında termiki işlənmişdir. Bununla alınmış seolit silikat modulunun artırılmasına nail olunmuşdur.

Sintez prosesinin aparılması üçün 3.8 q NaOH 7.0 ml suda həll edilir. Həmçinin, 4.8 q silikagel və 6.0 q metakaolin qarışdırılaraq

üzərinə 8.0 ml distillə suyu əlavə edilir. Bu qarışığa pH=10 olana qədər distillə suyu əlavə olunur. Yekun qarışıq “Vortex” qarışdırıcısında 60 saniyə müddətində qarışdırılır və dərhal çöküntü əmələ gəlmədən avtoklava keçirilir. Kristallaşma prosesinin effektivliyini artırmaq üçün qarışıq prosesə daxil edilməzdən öncə 8 saat müddətində otaq temperaturunda saxlanılır ki, bu da inkubasiya dövrü kimi qiymətləndirilir. 8 saatlıq inkubasiya dövrünün kristallaşma dərəcəsinə müsbət təsir göstərdiyi müəyyən edilmişdir. Sintezdən əldə olunmuş qarışığın kimyəvi formulunu $4\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 26\text{SiO}_2\times 226\text{H}_2\text{O}$ kimi göstərmək olar.

Sintezdən sonra alınmış məhsullar filtr kağızından süzülür, 250 ml distillə suyu ilə yuyulur və 110°C temperaturda 3 saat müddətində qurudulur və fiziki–kimyəvi xüsusiyyətləri tədqiq edilir.

Kristallaşma prosesindən alınmış məhsulların identifikasiyası rentgen faza (RFA–BRUKER firmasına məxsus “D2 Phaser” markalı Rentgen Difraktometr), rentgen spektral (RSA cihaz CPM–18) və diferensial termiki (DTA– NETZSCH firmasına məxsus STA 449 F3 markalı Leading Thermal Analysis) analiz metodları ilə aparılmışdır. Qarışığın kristallaşması ilkin məhsulların müxtəlif mol nisbətində, temperatur, pH və sintez müddətinin geniş intervalında öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, temperatur 140°C , pH=9, sintez müddəti 12 saat olduqda ilkin komponentlərin $2.8\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 21\text{SiO}_2\times 190\text{H}_2\text{O}$ mol nisbətində kristallaşma zəif gedir, lakin temperatur 190°C , pH=10, sintez müddəti 36 saat, ilkin komponentlərin mol nisbəti $4.9\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 24\text{SiO}_2\times 274\text{H}_2\text{O}$ olduqda mordenitin kristallaşması 70–80% təşkil edir.

170°C temperatur, pH=10, sintez müddəti 24 saat şəraitində və ilkin komponentlərin $4\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 26\text{SiO}_2\times 243\text{H}_2\text{O}$ mol nisbətində kristallaşma prosesinin çıxımı Al_2O_3 -ə görə 100% təşkil edir (cədvəl1).

Sintez olunmuş seolitin tərkibi və kristalın ölçüsü ($\sim 5 \mu\text{m}^d$) RFA metodu ilə müəyyən edilərək mordenit seoliti üçün xarakterik ölçülər $d=3.48, 3.25, 3.97, 3.21, 4.02\text{Å}$ olmuşdur.

Qeyd olunan faza keçidləri aşağıdakı şəkildə cərəyan edir: məlumdur, ki seolitlər metastabil faza hesab olunurlar, qələvi mühit

şəraitində uzun müddət saxladıqda onlar dağılmağa və bununla da daha stabil fazaya keçid etməyə meyilli olurlar. Tərəfimizdən sintez olunmuş yüksək kristallaşmaya malik mordenit seoliti karkasın aşağı sıxlığına (1.70 sm^3) və açıq strukturuna görə qələvi mühit şəraitində davamlı deyil, bu da öz növbəsində tetraedrik quruluşlu SiO_4 -ün məhlula keçməsi ilə mordenitin quruluşunun tədricən dağılmasına gətirib çıxarır. Bu cür dağılma desilikatlaşma adlandırılır. Bu proses termodinamik cəhətdən daha davamlı, karkas sıxlığı 1.85 sm^3 olan, aşağı silikat modullu analsim seolitinin strukturunun əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır.

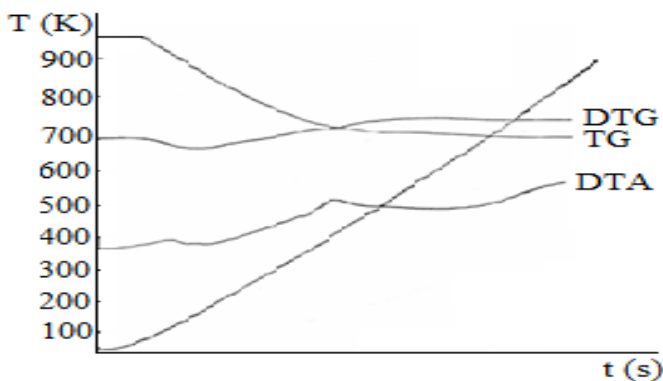
Cədvəl 1.

Sintez olunmuş mordenit seolitinin difraktometrik analizinin nəticələri

№	H	k	l	d, Å	I
1.	1	5	0	4.02	50
2.	2	4	1	3.48	20
3.	1	5	1	3.95	78
4.	3	5	0	3.43	84
5.	5	1	1	3.25	71
6.	2	6	1	3.24	26
7.	1	7	1	2.40	11
8.	0	8	0	2.52	8
9.	3	5	2	2.75	19
10.	6	4	1	2.15	18
11.	5	7	0	2.38	9

Təmiz mordenit seolitinin kimyəvi və mineraloji tərkibi Shimadzu firmasına məxsus EDX 7000 markalı cihazı vasitəsilə Rentgen Fluorescent metodu ilə dəqiqləşdirilmiş və göstərmişdir ki, sintez olunmuş mordenit $(\text{Na}_2\text{O})_4 \times (\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \times (\text{SiO}_2)_{56} \times 24\text{H}_2\text{O}$ formuluna cavab verir və $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbəti 14–ə bərabərdir. Bu da onu göstərir ki, sintez olunmuş seolit silikat modulu üzvi strukturəmələgətirici agentin iştirakı ilə alınmış seolit silikat modulundan daha yüksəkdir.

Əldə olunmuş təmiz mordenitdə su molekullarının kristal qəfəsdə yerləşməsinin müəyyən olunması üçün derivatoqrafik (DTA) analiz metodundan istifadə olunmuşdur (şəkil 1). Derivatoqrama nəzər salsaq DTA əyrisində ekzo- və endoeffektlər müşahidə edilir. Endoeffekt 70–350°C temperatur intervalında, maksimum isə 190°C temperaturda müşahidə olunur.



Şəkil 1. Sintez olunmuş mordenit seolitinin derivatoqramı.

Bu effekt seolit tərkiibində olan üzvi maddənin və suyun tədricən ayrılması ilə əlaqədardır. Ekzoefekt 410°C temperaturda maksimum nəticə ilə 360–500°C temperatur intervalında müşahidə olunur və dehidratasiya prosesi zamanı OH- qrupu əmələ gəlir. Sözügedən effektlər çəki itkisi ilə müşahidə edilir. Bu zaman çəkinin ümumi itkisi 8,2% təşkil edir.

Cədvəl 2.

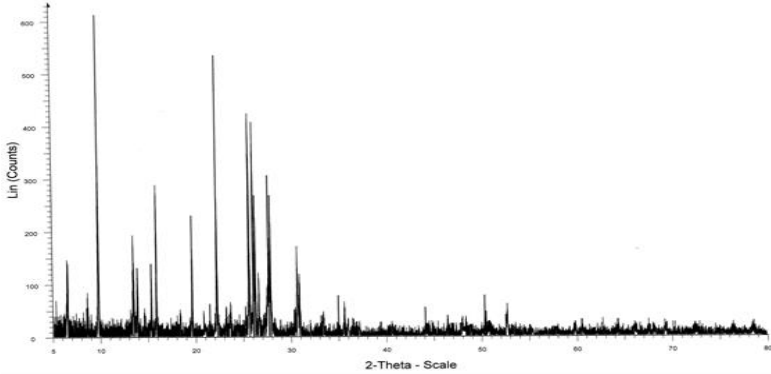
Mordenitin W-karkasının əsas kristallokimyəvi parametrləri.

Seolit	Parametrlər					SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Qəfəsin növü
	a	b	c	α	β		
MOR ^a	18.2	20.47	7.54	1.45	1.47	10	Romboedrik
MOR ^b	18.2	20.50	7.55	1.23	1.36	13	Romboedrik
MOR ^c	18.3	21.23	7.43	1.54	1.59	14	Romboedrik

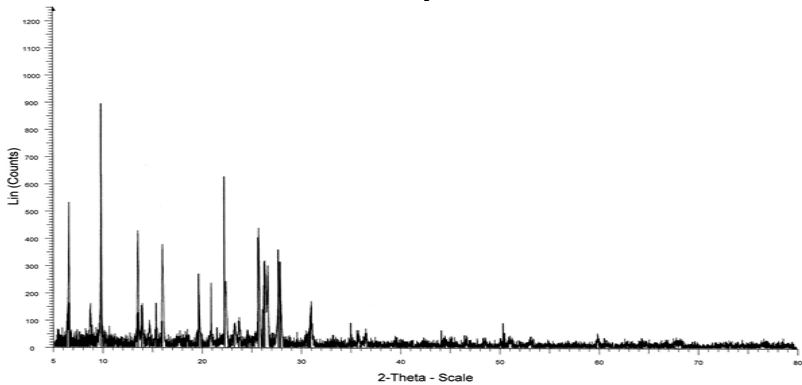
MOR^a–sintetik mordenit; MOR^b və MOR^c–sintez olunmuş nümunələrdir.

Sintez prosesindən əldə olunmuş nümunələr (mordenit) kristallokimyəvi xüsusiyyətlərinə görə analoji mordenit seoliti («Qorki Təchzət Bazası» $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=10$) ilə qarşılaşdırılmış və hər iki analoqun müqayisəsi cədvəl 2-də verilmişdir.

Sintez olunmuş seolit nümunələrinin kristallokimyəvi parametrlərinin nəticələri onların sintetik analoqu ilə praktiki olaraq üst-üstə düşməsi cədvəl 2-dən aydın görünür. Sintez olunmuş və sintetik mordenitin difraktoqramları tədqiq edilmiş və şəkil 2, 3-də verilmişdir.



Şəkil 2. Sintez olunmuş mordenit seolitinin(MOR^c) difraktoqramı.



Şəkil 3. Sintetik mordenit seolitinin (MOR^a) termiki emaldan sonra difraktoqramı.

Şəkil 2 və 3-dən görünür ki, sintez olunmuş mordenitin quruluşu və tərkibi sintetik analoqu ilə müqayisədə demək olar ki, eynidir. Bu bir daha sintez olunmuş seolit mordenit tip seolit olmasını sübut edir.

Seolitlərin modifikasiyası deqationlaşdırılma, dealüminiumlaşdırılma və ion mübadiləsi üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Seolitlərin deqationlaşdırılması və dealüminiumlaşdırılması üçün müəyyən miqdarda qranullaşdırılmış dənəvərlərinin ölçüsü 3 mm olan sintetik Na-Mordenit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$) seoliti narınlaşdırılaraq 180–200⁰C temperaturda quruducu şkafda qurudulur, sonra litrlik yumrudibli kolbaya yerləşdirərək üzərinə 0,1N HCl məhlulu əlavə edilir və bu qarışıq 90–95⁰C temperaturda 2 saat müddətində qarışdırılır. Alınan çöküntü maye fazadan ayrılır və bu proses yenidən 0.1N HCl məhlulu ilə 2 dəfə təkrar olunur. Proses başa çatdıqdan sonra alınan çöküntü yenidən 90–95⁰C temperaturda 2 saat müddətində 1N NH_4NO_3 (və ya NH_4Cl) məhlulu ilə qarışdırılır, çöküntü süzülür və distillə suyu ilə nitrat və xlor ionlarından yuyulur, 80–120⁰C temperaturda qurudulur, sonra 350⁰C-də 3 saat, 500–550⁰C temperaturda isə 2 saat termiki emal olunur. Digər nümunələr 0,5; 1,0; 2,0 və 3,0 N HCl məhlulu ilə işlədilərək hazırlanır. Eyni metodla Naxçıvan MR-nın Çananab yatağının təbii mordenit ($\alpha=9.6$) seolitinin həm deqationlaşdırılmış (0.1N HCl məhlulu ilə), həm də dealüminiumlaşdırılmış (2N HCl məhlulu ilə, $\alpha=19$) formaları sintez edilmişdir. İlkin təbii mordenit seolitinin kristallaşma dərəcəsi 72–74% olduğu halda, dealüminiumlaşmış formasının kristallaşma dərəcəsi 62–63% olmuşdur.

Sintetik H-Mordenit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$) seolitinin müxtəlif elementlərin kationları (Pd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{3+} , Nd^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) ilə modifikasiyası onların xlorid, asetat və nitrat duzu məhlulunda ion mübadilə üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Əvvəlcə H-Mordenit seolitinə kütləsinin nəzərdə tutulmuş faizi qədər metal ionları saxlayan müvafiq duzların məhlulu əlavə edilərək 8–10 saat müddətində, 85–90⁰C temperaturda, kationların tam mübadiləsinə

qədər qarışdırılır. Kationların mübadiləsinin tam getdiyini təyin etmək üçün müvafiq vəsfi reaksiyalardan istifadə olunur. Süzülmüş məhlulda Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{3+} , Nd^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} ionlarının vəsfi təyini müvafiq olaraq dimetilqlioksim, ammonium tiosianat, metil abısı və ya kalium tiosianat, alizarin və ya morin kimi reagentlərlə aparılır.

Mübadilənin tam getdiyini müəyyən etdikdən sonra, katalizator yuyulur, 80–110°C temperaturda qurudulur və 350°C-də 3 saat, 550°C-də isə 2 saat termiki emal edilir. Alınmış, katalizator nümunəsi preslənilir, sonra dənələrinin ölçüsü 0.25–0.63 nm olan fraksiyaya ayrılaraq tədqiq olunan prosesdə aktivliyi və selektivliyi yoxlanılır.

Seolitin tərkibinə daxil edilmiş metal kationlarının miqdarını müəyyən etmək üçün atom–emission spektroskopiyaya (İCP–AES) analiz metodundan istifadə olunmuşdur.

Toluolun dismutasiyası reaksiyasında müxtəlif metal kationları ilə modifikasiya olunmuş mordenit seolit katalizatorlarının katalitik xassələrinə katalizatorun müxtəlif şəraitlərdə termiki emalının təsiri ətraflı öyrənilmişdir. Bunun üçün katalizatorlar termiki, hava və hava–su buxarı mühitində işlənmişdir.

Katalizator nümunələri 400°C temperaturda 10 l/saat sürətlə quru (silikagel sonra NaX seolitində qurudulmuş havada 3 saat), nəm (50% su buxarı ilə adi hava qarışığında 3 saat), nəm–quru (50% su buxarı ilə hava qarışığında 2 saat, quru havada isə 1 saat) və quru–nəm (quru havada 1 saat, nəm havada isə 2 saat) hava mühitində termiki işlənir. Termiki emal prosesindən sonra katalizator eksikatora yerləşdirilərək otağ temperaturuna qədər soyudulur və sonrakı mərhələlər üçün hazır vəziyyətə gətirilir.

Üçüncü fəsilə təbii və sintetik seolitlər üzərində toluolun benzol və ksillollara dismutasiyası reaksiyası üçün aktiv və selektiv katalizatorların seçilməsi prinsipi və bu istiqamətdə aparılmış təcrübələrin nəticələri, həmçinin bu nəticələrin ilkin işlənilməsi, sintez olunmuş, təbii və sintetik mordenit, ZSM və Y tipli seolitlərin yuxarıda qeyd olunan reaksiyada müxtəlif şəraitdə katalitik aktivliklərinin təcrübi tədqiqi verilmişdir.

Aparılmış tədqiqat ilk öncə hidrogen qazı iştirakı olmadan aparılmış və əldə edilmiş nəticələr qanencedici olmamışdır (Cədvəl 3).

Cədvəl 3.
Seolit katalizatoru üzərində toluolun dismutasiyası reaksiyasının təcrübi nəticələri ($v=3.1$ saat⁻¹)

seolit katalizatoru	Temperatur C°	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				Konversiya, %	ΣK_s+B görə Seaktivlik, %
		Benzol	Ksilollar	TMB	QAK		
HY	350	—	—	—	—	—	—
	400	—	—	—	—	—	—
HZSM ($\alpha=25$)	350	5.3	5.1	0.8	—	11.	92.8
	400	4.5	4.0	0.6	—	9.1	93.4
H–Mordenit (təbii)	350	6.5	5.7	3.1	0.2	15.	78.7
	400	5.8	4.6	3.4	0.4	14.	73.2
H–Mordenit	350	8.2	7.7	2.6	0.1	18.	85.5
	400	7.5	6.6	3.1	—	17.	81.9

Ədəbiyyat araşdırmaları və eləcə də hidrogensiz şəraitdə bir sıra katalizatorlar üzərində aparılmış toluolun dismutasiyası reaksiyalarından əldə olunan nəticələrin müqayisəsi bizə tədqiq olunan reaksiyanın sintetik mordenit seolit katalizatoru üzərində aparılmasının məqsədəuyğun olmasını deməyə əsas verir.

Toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasında mordenitin tərkibində silikat modulun ($SiO_2/Al_2O_3=\alpha$) dəyişməsinin onun katalitik aktivliyinə təsiri az öyrənilmişdir.

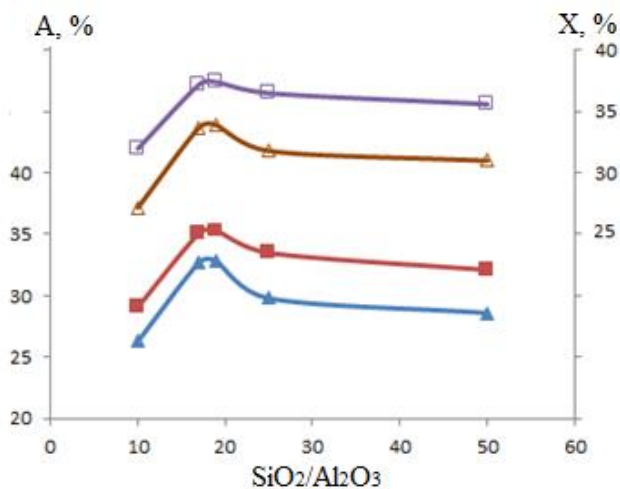
İşin ilkin mərhələlərində toluolun dismutasiyası reaksiyasında müxtəlif silikat modullu sintetik və təbii mordenit seolitlərinin katalitik aktivlikləri müqayisəli öyrənilmişdir.

Dekationlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış sintetik mordenit seolit katalizatoru rentgenoqrafik üsulla analiz olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, ilkin sintetik mordenit seolitinin kristallaşma dərəcəsində 10 %–ə qədər azalma müşahidə edilir.

Katalizator nümunələrinin rentgenoqrafik analizlərinə əsasən deyə bilərik ki, H–Mordenit seolitinin silikat modulunun artması ilə bərabər kristallaşma dərəcəsinin qismən azalması baş verir. Bu da HCl turşusunun iştirakı ilə seolit nümunəsinin deqatyonlaşdırılması və dealüminimləşdirilməsi zamanı kristal quruluşun müəyyən dərəcədə dağılması ilə əlaqədardır.

Alınmış katalizator nümunələrinin tədqiq olunan prosesə görə aktivlikləri yoxlanılmışdır. Proses zamanı alınan reaksiya məhsulları və reaksiyaya daxil olmayan xammal hər 20 dəqiqədən bir altıyollu kranla axın sürəti 1.0 ml/dəq daşıyıcı qaz olan helium (He) vasitəsilə birbaşa qaz xromatoqrafına verilərək analiz olunur.

Beləliklə, toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasında $H_2:C_7H_9=3:1$ mol nisbətində, 300–380°C temperatur intervalında, $v=3.0 \text{ saat}^{-1}$ həcmi sürət şəraitində silikat modulun sintetik H–Mordenit seolit nümunəsinin katalitik aktivliyinə təsiri tədqiq edilmişdir (şəkil 4). Şəkildən aydın olur ki, tədqiq olunan temperaturda H–Mordenit seolitinin silikat modulunun (α) 10–dan 20–ə qədər artması reaksiyanın konversiyası ilə yanaşı benzol və ksilolların birgə çıxımının artmasına səbəb olur.



Şəkil 4. Silikat modulunun H–M sintetik seolitində 300 (▲,△) və 380°C (■□) temperaturda toluolun dismutasiyası reaksiyasında $\sum b+ks - m$ çıxımına (A) (■▲) və konversiyasına (X) (□△) təsiri. $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$, $H_2:C_7H_9=3.1$

Toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasında silikat modulun $\alpha=17-20$ intervalında olan H–Mordenit nümunələri digər H–Mordenit nümunələri ilə müqayisədə yüksək aktivliyə malikdir.

Silikat modulundan asılı olaraq dealüminiumlaşmış mordenit seolitinin katalitik aktivliyinin fərqliliyi mordenitin qəfəsindən alüminiumun kənarlaşdırılma dərəcəsiindən asılı olması ilə əlaqədardır ki, bu da öz növbəsində seolit nümunələrində turşu mərkəzlərinin sayının və gücünün azalmasına gətirib çıxarır.

Sonrakı araşdırmalarda temperaturun və həcmi sürətin deqatyonlaşdırılmış (DK) və dealüminiumlaşdırılmış (DA) sintetik və təbii mordenit seolit nümunələrinin katalitik aktivliklərinə və selektivliklərinə təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 4–də verilmişdir.

Cədvəl 4.

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

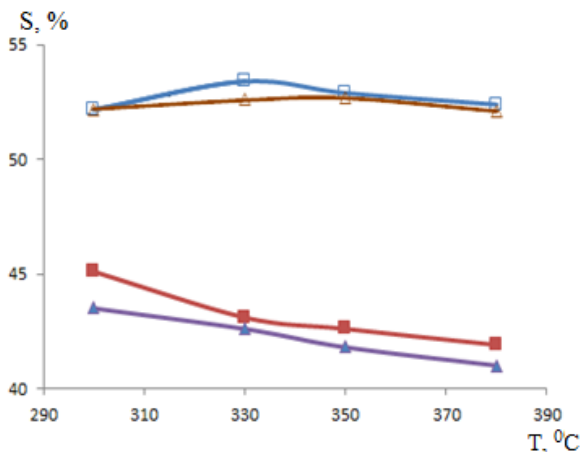
T, °C	V saat ⁻¹	A, %		S, %		A, %		S, %	
		DKS	DKT	DKS	DKT	DAS	DAT	DKS	DKT
300	3,0	26,9	20,5	94,3	92,3	32,8	26,6	96,8	95,7
	4,0	22,7	16,7	96,2	95,1	30,6	24,4	98,7	96,3
350	2,0	31,6	24,8	90,4	89,4	36,7	30,8	94,5	93,9
	3,0	28,5	23,0	92,5	91,5	34,4	27,8	95,3	94,6
	4,0	26,7	21,9	94,7	93,9	31,2	26,1	97,5	95,6
380	2,0	33,2	25,6	89,1	87,8	37,7	32,9	93,4	92,6
	3,0	29,1	23,8	90,9	90,2	35,3	28,4	94,3	93,1

	4,0	27,3	22,4	93,2	92,6	32,8	26,2	96,1	94,8
--	-----	------	------	------	------	------	------	------	------

Cədvəldən görünür ki, DK və DA nümunələrində temperaturun 300°C–dən 350°C–ə yüksəlməsi benzol və ksilolların birgə çıxımının və konversiyanın artması ilə nəticələnir. Lakin temperaturu 380°C–ə qədər artırıqda benzol və ksilolların birgə çıxımı nəzərə çarpmayan dərəcədə artır. Məsələn 300°C temperaturda 3.0 saat⁻¹ həcmi sürət şəraitində DK sintetik mordenit nümunəsində 94.3% selektivliklə benzol və ksilolların birgə çıxımı 26.9% olduğu halda, 350°C temperaturda bu göstəricilər uyğun olaraq 92.5% və 28.5%, 380°C temperaturda isə 90.9% və 29.1% təşkil edir.

Lakin DA sintetik mordenit nümunəsində ($\alpha=18$) 300–350°C temperaturda, $v=3.0$ saat⁻¹ həcmi sürətdə, 96.8–95.3% selektivliklə eləcə də, benzol və ksilolların birgə çıxımı 32.8–34.4% intervalında dəyişdiyi halda, 380°C temperaturda isə prosesin selektivliyində, benzol və ksilolların birgə çıxımında artım təcrübi olaraq müşahidə olunmur.

DA sintetik ($\alpha=17$) və təbii ($\alpha=19$) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturlarda benzol və ksilollara görə selektivliyinin dəyişikliyi şəkil 5–də göstərilmişdir.

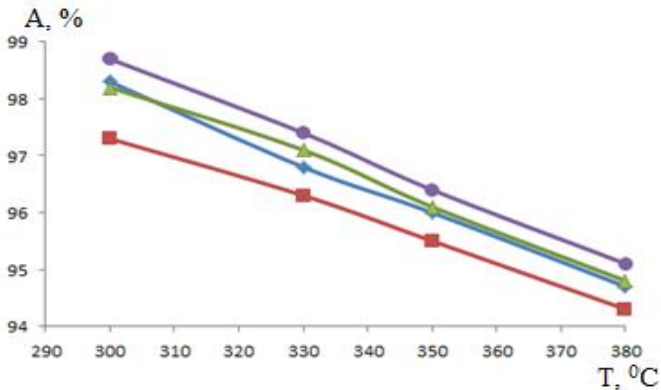


Şəkil 5. DA sintetik ($\alpha=17$) və təbii ($\alpha=19$) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturlarda benzol (■, ▲) və ksilollara (□, △) görə selektivliyi. $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$, $H_2:C_7H_9=3.1$, (■, □)–sintetik mordenit, (▲, △)–təbii mordenit.

Şəkil 5–dən görünür ki, DA sintetik mordenit, DA təbii mordenitə nisbətən həm benzol, həm də ksilollara görə yüksək selektivlik göstərir.

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

H–Mordenit katalizator nümunəsinin toluolun dismutasiyası reaksiyasında benzol və ksilolların selektivliyinə görə ən yüksək göstəricisi 300°C temperaturda müşahidə olunur (97.0%) və bu zaman toluolun konversiyası 33.7%, benzol və ksilolların birgə çıxımı isə 32.7% təşkil edir. Bu şəraitdə 0.3%–0.8% Pd^{2+} ionları saxlayan H–Mordenit katalizatoru üzərində toluolun konversiyası 40.1–42.1%, benzol və ksilolların birgə çıxımı 39.6–41.4%, prosesin benzol və ksilollara görə selektivliyi 98.3–98.8% intervalında dəyişir.



Şəkil 6. H–Mordenit və Pd–H–Mordenit katalizatorının toluolun dismutasiyası reaksiyasında müxtəlif temperaturlarda benzol və

ksilollara görə birgə çıxımı (toluola görə həcmi sürət 3.1 saat⁻¹, H₂:C₇H₈=3:1)

● - 0.5% Pd HMordenit

◆ - 0.8% Pd HMordenit

▲ - 0.3% Pd HMordenit

■ - HMordenit

H–Mordenit və 0.3–0.8% Pd–H–Mordenit katalizatorlarının katalitik aktivliklərini müxtəlif temperaturalarda müqayisə etsək, onlar üzərində toluolun konversiyası, benzol və ksilollara görə birgə çıxım arasında ciddi fərq müşahidə etmiş olarıq. 330–380°C temperaturda H–Mordenit katalizator nümunəsində toluolun koversiyası 35.0–37.2% olduğu halda, 0.3–0.8% Pd–H–Mordenit katalizatoru nümunələrində toluolun konversiyası 44.6–51.2% intervalında dəyişir. Belə ki, 350°C temperaturda modifikasiya olmuş katalizatorlar 96.3–97.1% selektivlik, 44.2–47.0% benzol və ksilolların birgə çıxımına malik olduğu halda, H–Mordenit katalizator nümunəsində bu göstəricilər uyğun olaraq 95.5 və 34.4% təşkil edir.

Pd²⁺ ionu ilə modifikasiya olunmuş H–Mordenit seolit katalizatoru aktivləşmə metodundan asılı olaraq toluolun dismutasiyası reaksiyasında müxtəlif aktivlik göstərir. Müəyyən olunmuşdur ki, quru–nəm hava mühitində işlənmiş katalizator, quru, nəm, nəm–quru hava mühitində işlənmiş katalizator nümunələri ilə müqayisədə daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərir. Belə ki, quru–nəm hava mühitində işlənmiş nümunədə toluolun konversiyası 44,2%, benzol və ksilolların birgə çıxımı isə 42,5% olduğu halda, quru mühitdə işlənmiş nümunədə 33,6% konversiya ilə benzol və ksilolların birgə çıxımı isə 18,8% təşkil edir. Reaksiya nəticəsində məqsədli məhsul benzol (B) və ksilollarla (Ks) yanaşı trimetilbenzollar (TMB) və qeyri–aromatik karbohidrogenlər (QAK) də alınır.

Cədvəl 5–dən belə nəticəyə gəlmək olar ki, nəm–quru hava mühitində aktivləşmiş nümunə ilə quru, nəm hava mühitində aktivləşmiş nümunələrin müqayisəsi zamanı əldə olunan göstəricilərə görə benzol və ksilolların çıxımında, eləcə də

reaksiyanın selektivliyində artım müşahidə olunur. Belə ki, nəm–quru hava mühitində işlənmiş nümunədə 89,2% selektivliklə benzol və ksilolların birgə çıxımı 37,3% olduğu halda nəm mühitdə bu göstəricilər uyğun olaraq 81,3% və 30,5% təşkil edir. Digər tərəfdən nəm–quru və quru–nəm hava mühitində aktivləşmiş nümunələrdə reaksiya zamanı reaksiya məhsullarında TMB və QAK–in çıxımının azalması baş verir və bunun nəticəsi kimi reaksiyanın selektivliyi artır.

Cədvəl 5.

Toluolun dismutasiyası reaksiyasında 400°C temperaturda quru(q), nəm(n), nəm–quru(nq) və quru–nəm(qn) hava mühitində aktivləşmiş Pd–H–Mordenit katalizatorunun katalitik aktivliyi (T=350°C, V=3,1 saat⁻¹, H₂:C₇H₉=3:1)

Aktivləşmə şəraiti	Reaksiya məhsullarının çıxımı, A%		Konver siya (X), %	ΣB+Ks görə selektivlik (S), %
	ΣB+Ks	ΣTMB+QAK		
Quru	18,8	14,8	33,6	56,0
nəm	30,5	7,1	37,6	81,3
nəm–quru	37,3	4,5	41,8	89,2
quru–nəm	42,5	1,7	44,2	96,2

Sonrakı araşdırmalarda toluolun dismutasiyası reaksiyasında quru–nəm hava mühitində aktivləşmiş müxtəlif metal kationları ilə modifikasiya olunmuş H–Mordenit seolit katalizatorlarının katalitik aktivliyi öyrənilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 6–da verilmişdir. Alınan nəticələrdən görünür ki, tədqiq olunan temperaturlarda Pd²⁺, Ni²⁺ və Nd³⁺ kationları ilə modifikasiya olunmuş nümunələr digər metallarla (Nb, Co) modifikasiya edilmiş H–Mordenit nümunələri ilə müqayisədə toluolun dismutasiyası reaksiyasında yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirirlər.

Cədvəl 6–dan görünür ki, metal tərkibli seolitlər üzərində toluolun dismutasiyası reaksiyasında temperaturun 300°C–dən 400°C–dək artması zamanı toluolun konversiyasının, benzol və ksilolların birgə çıxımının yüksəlməsi baş verir.

Temperaturun sonraki artımı (420⁰C) benzol və ksilolların birgə çıxımına nəzərə çarpan dərəcədə təsir etmir. Lakin sirkonium və niobium tərkibli mordenit seolit katalizatorları 400⁰C temperaturda tədqiq olunan reaksiyada yüksək aktivlik göstərməklə, benzol və ksilolların birgə çıxımına və reaksiyanın selektivliyinə görə kobalt və molibden tərkibli nümunələrdən daha yüksək nəticə göstərdiyi müşahidə olunur.

Cədvəl 6.

Toluolun dismutasiyası reaksiyasında quru–nəm hava mühitində aktivləşmiş keçid element kationları ilə modifikasiya olunmuş, H–Mordenit ($\alpha=18$) seolit katalizatorlarının aktivliyinə temperaturun təsiri ($v=3,1 \text{ saat}^{-1}$, $H_2:C_7H_9=3:1$)

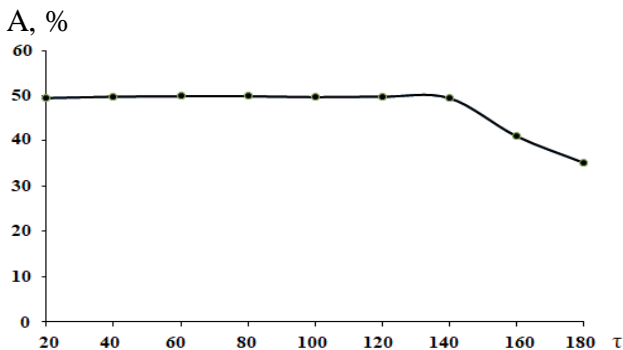
Element Kation-ları	T, ⁰ C	Reaksiya məhsullarının çıxımı, A, %				Konver –siya (X), %	$\sum B+Ks$ görə S, %
		Benzol	Ksilollar	TMB	QAK		
Pd ²⁺	300	16,5	20,1	0,5	0,0	37,1	98,7
	350	19,4	23,1	1,5	0,2	44,2	96,2
	400	21,4	23,7	3,1	0,4	48,6	92,8
	420	24,4	21,7	3,9	0,6	50,6	91,1
Ni ²⁺	300	14,8	18,7	0,9	0,0	34,4	97,4
	350	18,2	20,9	3,7	0,3	43,1	90,4
	400	20,6	23,7	5,3	0,5	50,1	88,4
	420	23,5	21,4	5,9	0,8	51,6	87,1
Co ²⁺	300	13,6	17,8	0,8	0,0	32,2	97,5
	350	17,8	19,4	3,6	0,4	41,2	90,3
	400	19,5	20,3	5,2	0,8	45,8	86,9
	420	21,5	19,6	5,9	1,1	48,1	85,4
Mo ³⁺	300	12,8	17,7	0,7	0,0	31,2	97,8
	350	16,6	19,8	3,4	0,3	40,1	90,8
	400	18,4	21,1	4,8	0,5	44,8	88,2
	420	21,3	18,8	5,7	0,9	46,7	85,9
Nd ³⁺	300	14,1	18,1	0,6	0,0	32,8	98,2
	350	17,6	20,8	3,2	0,2	41,8	91,9
	400	19,7	22,7	4,1	0,5	47,0	90,2

	420	21,5	21,6	4,6	0,6	48,3	89,2
Zr^{4+}	350	10,4	13,1	1,6	1,0	26,1	93,3
	400	20,2	22,4	3,8	0,3	46,7	91,2
Nb^{5+}	350	8,9	12,6	1,7	0,2	23,4	91,9
	400	18,3	21,8	4,2	0,3	44,6	89,9

Lakin reaksiya temperaturunun yüksəlməsi əlavə məhsulların (TMB və QAK) çıxımının artmasına səbəb olur və nəticədə reaksiyanın selektivliyi azalır.

Katalizatorların stasionar şəraitdə stabil işləməsi üçün onların katalitik aktivliklərinin sabit qalma müddətinin müəyyənənləşdirilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Reaksiya mühitinin təsirindən asılı olaraq katalizatorun aktivliyinin dəyişmə xarakterini müəyyən etmək üçün $C_7H_9:H_2=2:1$ mol nisbətində $380^{\circ}C$ temperaturda və 3.1 saat^{-1} həcmi sürət şəraitində benzol və ksilolların birgə çıxımının təcrübənin aparılma müddətindən asılılığı tədqiq olunmuş və nəticələr şəkil 7-də təsvir olunmuşdur.



Şəkil 7. Toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasında Pd-H-Mordenit katalizatorunun katalitik aktivliyinin təcrübənin aparılma müddətindən (τ) asılılığı ($T=380^{\circ}C$, $V=3.1 \text{ saat}^{-1}$, $C_7H_9:H_2=2:1$)

Şəkil 7-dən görüldüyü kimi. Pd-H-Mordenit katalizatoru üzərində $C_7H_9:H_2=2:1$ mol nisbətində, $380^{\circ}C$ temperaturda və 3.1

saat⁻¹ şəraitində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyası zamanı 140 saat ərzində katalizatorların katalitik aktivliyi stabil olaraq qalır. Bu da onu göstərir ki, qeyd olunan katalizator tədqiq olunan prosesin sənayedə tətbiqinin reallaşdırılması üçün istifadə oluna bilər.

Dördüncü fəsilə sintez edilmiş mordenit katalizatoru üzərində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və reaksiyanın mümkün getmə mexanizmi öyrənilmiş, prosesin kinetik modeli işlənilib hazırlanmışdır.

Reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarını tədqiq etməzdən əvvəl onun getmə oblastı müəyyən olunmuşdur.

Cədvəl 7.

Pd–H–Mordenit katalizatorunun dənələrinin ölçülərinin və ilkin reaksiya qarışığının xətti sürətinin benzol və ksilolların birgə çıxımına təsiri ($C_7H_9:H_2=2:1$; $v= 1.00$ saat⁻¹, $T=380^{\circ}C$).

№	Katalizator dənələrinin ölçüsü, mm	İlkin reaksiya qarışığının xətti sürəti, m/saat	Benzol və ksilolların birgə çıxımı, %
1	0,23–0,40	71,70	49,8
2	0,23–0,40	34,81	49,9
3	0,23–0,40	23,84	49,7
4	0,23–0,40	17,88	49,8
5	0,40–0,63	71,70	50,0
6	0,40–0,63	34,81	49,9
7	0,40–0,63	23,84	49,8
8	0,40–0,63	17,88	49,8
9	0,63–1,25	71,70	49,7
10	0,63–1,25	34,81	49,9
11	0,63–1,25	23,84	49,9
12	0,63–1,25	17,88	49,8
13	1,25–1,75	71,70	49,9
14	1,25–1,75	34,81	49,8
15	1,25–1,75	23,84	49,8

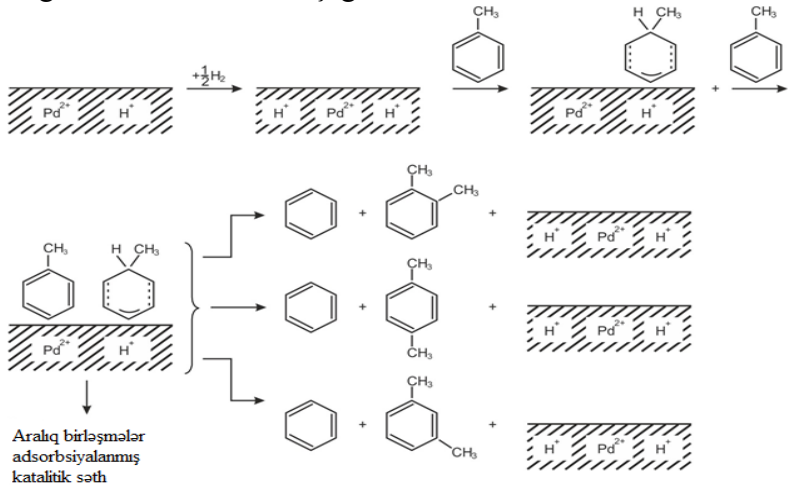
16	1,25–1,75	17,88	49,7
17	1,75–2,00	71,70	49,7
18	1,75–2,00	34,81	49,9
19	1,75–2,00	23,84	50,0
20	1,75–2,00	17,88	49,8

Bunun üçün ilkin reaksiya qarışığının müxtəlif xətti sürətlərində və müxtəlif ölçülü katalizator dənələrindən istifadə olunmaqla bir sıra təcrübələr aparılmış və nəticələr cədvəl 7–də əks olunmuşdur.

İlkin reaksiya qarışığının xətti sürəti eyni həcmi sürətdə katalizatorun həcmi dəyişməklə hesablanmışdır.

Cədvəl 7–dən görüldüyü kimi katalizator dənələrinin ölçülərinin və xətti sürətin geniş intervalda dəyişməsi zamanı benzol və ksilolların birgə çıxımında praktiki dəyişiklik müşahidə olunmur. Bu onu göstərir ki, proses zamanı daxili və xarici diffuziya tormozlanması mövcud deyil, yəni reaksiya kinetik oblastda gedir.

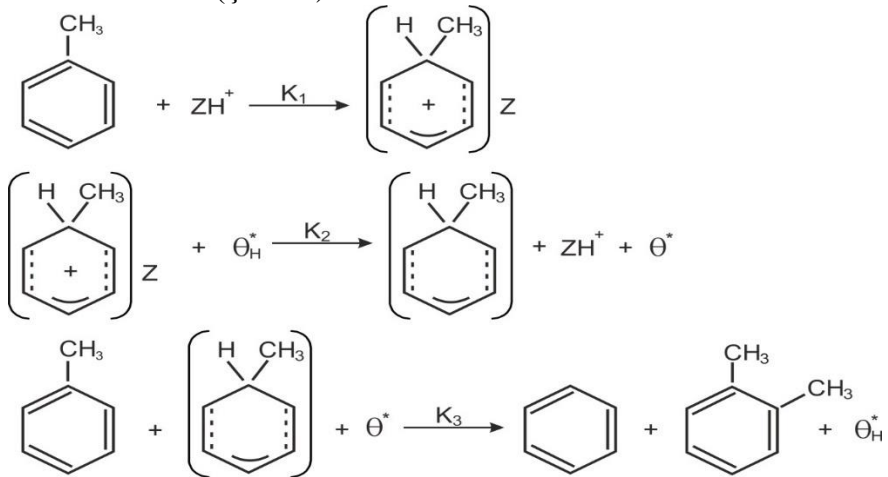
Ədəbiyyat materiallarının analizi və alınmış təcrübə nəticələri əsasında benzol və ksilolların əmələ gəlməsinin ehtimal olunan mərhələli getmə mexanizmini aşağıdakı kimi təklif etmək olar:



Şəkil 8. Toluolun hidrogen iştirakında benzol və ksilollara katalitik dismutasiya reaksiyası üçün mərhələli mexanizm.

Yuxarıda göstərilən mərhələli mexanizmə görə, reaksiya katalizator səthindəki iki aktiv sahənin iştirakı ilə davam edir: Brensted turşu mərkəzləri və palladium kationlarında dissosiativ adsorbsiya olunmuş hidrogen atomları. Toluol molekulları Brensted turşu mərkəzlərində adsorbsiya olunaraq, karbonium ionlarına oxşar davamsız komplekslər əmələ gətirir ki, bu da dissosiativ adsorbsiya olunan hidrogen atomları ilə qarşılıqlı əlaqədə olunaraq səth σ -komplekslərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Alkil qrupunun köçürülməsi davamsız karbonium ionunun σ -kompleksindən alkilləşmə ilə müşayiət olunan yaxınlıqdakı benzol halqasına sıçrayışı kimi davam edir.

Kinetik tənliklərin qurulmasının rahatlığı üçün reaksiya məhsulu olan o-ksilolun əmələ gəlmə mexanizminin mərhələli sxemi belə təsvir edilir (Şəkil 9):



Şəkil 9. Orto-ksilolun əmələ gəlməsi reaksiyasının mərhələli mexanizminin sxemi.

Şəkil 9–da bütün bu mərhələlərin elementarlığını nəzərə alsaq, onların sürətləri üçün aşağıdakı ifadələri yazmış olarıq:

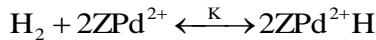
$$r_1 = k_1 P_T \theta_1, \quad r_2 = k_2 \theta_2 \theta_H^*, \quad r_3 = k_3^I P_T \theta_3 \theta^* \quad (1)$$

$k_3 = k_3^I \theta^*$ olduğunu nəzərə alsaq:

$$r_3 = k_3 P_T \theta_3 \quad (2)$$

Burada $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_H^*$ —toluolu, karbonium–ion kimi σ kompleksləri, səth σ kompleksləri və dissosiativ adsorbsiya olunmuş hidrogen atomlarını adsorbsiya edə bilən katalizatorun sərbəst sahələrinin payı; k_1, k_2, k_3 —müvafiq indeksli mərhələlərin sürət sabitləri; r_1, r_2 , və r_3 — isə müvafiq indeksli mərhələlərin sürətləridir.

θ_H^* qiyməti hidrogenin parçalanma reaksiyasının tarazlığına əsasən müəyyən edilə bilər:



Bu zaman

$$\theta_H^* = \frac{\sqrt{KP_{H_2}}}{1 + \sqrt{KP_{H_2}}} \quad (3)$$

r_2 sürətinin ifadəsində θ_H^* –nin qiymətini yerinə yazsaq aşağıdakını əldə edirik:

$$r_2 = k_2 \theta_2 \theta_H^* = k_2 \theta_2 \frac{\sqrt{KP_{H_2}}}{1 + \sqrt{KP_{H_2}}} \quad (4)$$

Stasionar şərtlərdə:

$$r = r_1 = r_2 = r_3,$$

Burada r – prosesin ümumi sürətidir.

Bu tənliklərə və səth sahələrinin ümumi sayının sabitliyinə $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$ əsasən, aralıq maddələrin konsentrasiyasını θ_i və reaksiyaya girən maddələrin funksiyası kimi reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə sürətini tapmaq mümkündür. Beləliklə, $r_1 = r_2$ üçün alırıq:

$$k_1 P_T \theta_1 = k_2 \theta_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} \Rightarrow \theta_2 = \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} \quad (5)$$

$r_1=r_3$ üçün

$$k_1 P_T \theta_1 = k_3 P_T \theta_3 \Rightarrow \theta_3 = \frac{k_1 \theta_1}{k_3}. \quad (6)$$

θ_1 -i təyin etsək:

$$\theta_1 + \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1 \theta_1}{k_3} = 1 \Rightarrow \theta_1 = \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_3}}$$

θ_1 -in ifadəsini (5) və (6)-da yerinə yazsaq, almış olarıq:

$$\theta_2 = \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} = \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_3}} \quad (7)$$

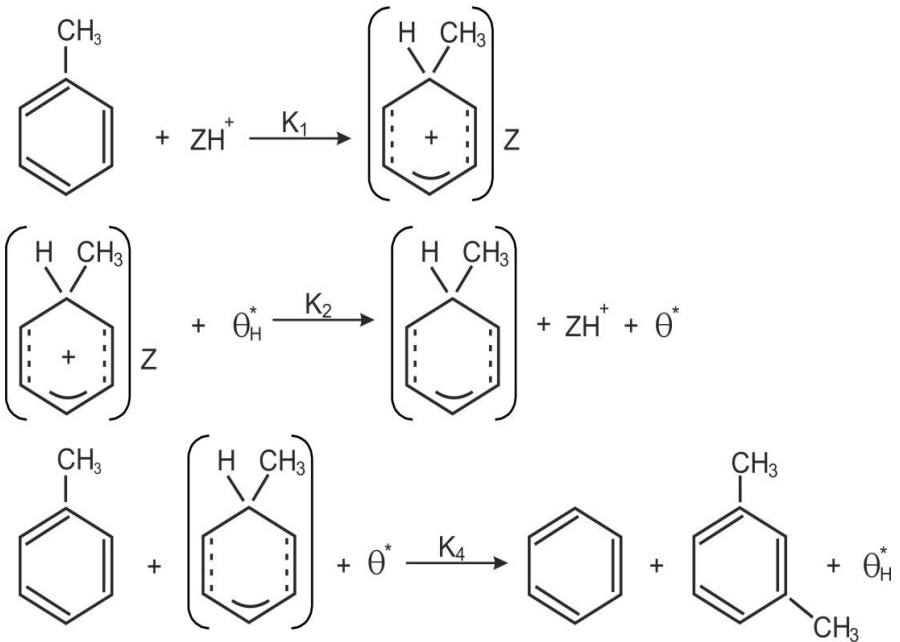
$$\theta_3 = \frac{k_1 \theta_1}{k_3} = \frac{k_1}{k_3} \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_3}} \quad (8)$$

Reaksiyanın mərhələli mexanizminə görə, benzol və meta-kisilolun əmələgəlmə sürətləri üçün tənliklər aşağıdakı şəkildə göstərilə bilər:

$$r_B^I = \frac{dA_B^I}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_3 P_T \theta_3 = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_3}}} \quad (9)$$

$$r_{O-KS}^I = \frac{dA_{O-KS}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_3 P_T \theta_3 = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_3}}} \quad (10)$$

Meta-ksilolun əmələ gəlməsi reaksiyasının mərhələli mexanizminin sxemi aşağıdakı şəkildə təsvir edilmişdir:



Şəkil 10. Meta-ksilolun əmələ gəlməsi reaksiyasının mərhələli mexanizminin sxemi.

Elementar mərhələlərin sürətləri üçün aşağıdakı ifadələri yazmış olarıq:

$$r_1 = k_1 P_T \theta_1, \quad r_2 = k_2 \theta_2 \theta_H^*, \quad r_4 = k_4^I P_T \theta_3^I \theta^* \quad (11)$$

Burada k_4 – müvafiq indeksli mərhələnin sürət sabitidir.

$k_4 = k_4^I \theta^*$ təyin etməklə aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$r_4 = k_4 P_T \theta_3^I \quad (12)$$

Burada θ_3^I – katalizatorun sərbəst səthində meta–ksilolun əmələ gəlməsinə gətirib çıxaran səth σ –kompleksin tutduğu hissəsi $r_1=r_2=r_4$ stasionarlığı və $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3^I = 1$ səth sahələrinin ümumi sayının sabitliyi şəraitində əldə edirik:

$r_1 = r_2$ üçün,

$$k_1 P_T \theta_1 = k_2 \theta_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} \Rightarrow \theta_2 = \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} \quad (13)$$

$r_1 = r_4$ üçün,

$$k_1 P_T \theta_1 = k_4 P_T \theta_3^I \Rightarrow \theta_3^I = \frac{k_1 \theta_1}{k_4} \quad (14)$$

θ_1 –i təyin etsək:

$$\theta_1 + \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1 \theta_1}{k_4} = 1 \Rightarrow \theta_1 = \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_4}}$$

θ_1 –in qiymətini (13) və (14)–də yerinə yazsaq, almış olarıq:

$$\theta_2 = \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} = \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_4}} \quad (15)$$

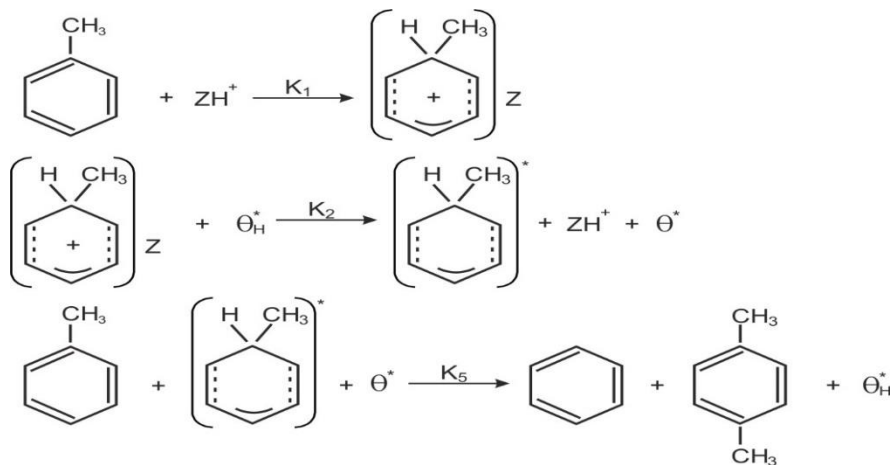
$$\theta_3^I = \frac{k_1 \theta_1}{k_4} = \frac{k_1}{k_4} \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_4}}} \quad (16)$$

Benzol və meta-ksilolun əmələgəlmə sürətləri üçün tənliklər aşağıdakı şəkildə göstərilə bilər:

$$r_B^{\text{II}} = \frac{dA_B^{\text{II}}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_4 P_T \theta_3^I = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_4}}} \quad (17)$$

$$r_{M-KS}^I = \frac{dA_{M-KS}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_4 P_T \theta_3^I = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_4}}} \quad (18)$$

Para-ksilolun əmələ gəlməsi reaksiyasının mərhələli mexanizminin sxemini aşağıdakı şəkildə təsvir etmək olar:



Şəkil 11. Para–ksilolun əmələ gəlməsi reaksiyasının mərhələli mexanizminin sxemi.

Eyni çevrilmələri etdikdən sonra aşağıdakımı almış oluruq:

$$r_1 = k_1 P_T \theta_1, \quad r_2 = k_2 \theta_2 \theta_H^*, \quad r_5 = k_5^I P_T \theta_3^{II} \theta^* \quad (19)$$

Məlum olduğu kimi $k_5 = k_5^I \theta^*$ –dir. Belə olan halda:

$$r_5 = k_5 P_T \theta_3^P, \quad (20)$$

Burada, θ_3^P –katalizatorun sərbəst səthində para–ksilolun əmələ gəlməsinə gətirib çıxaran səth σ –kompleksin tutduğu hissəsi $r_1=r_2=r_5$ və səth sahələrinin ümumi sayının sabitliyi $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3^{II} = 1$, olduğunu nəzərə alsaq, aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$r_1 = r_2 \text{ üçün, } k_1 P_T \theta_1 = k_2 \theta_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} \Rightarrow \theta_2 = \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} \quad (21)$$

$$r_1 = r_5 \text{ üçün, } k_1 P_T \theta_1 = k_5 P_T \theta_3^{II} \Rightarrow \theta_3^{II} = \frac{k_1 \theta_1}{k_5}$$

θ_1 –i təyin edək:

$$\theta_1 + \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1 \theta_1}{k_5} = 1 \Rightarrow \theta_1 = \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_5}} \quad (22)$$

θ_1 –i (21) və (22)–də öz ifadəsi ilə əvəz etsək, aşağıdakı bərabərlikləri almış olarıq:

$$\theta_2 = \frac{k_1 P_T \theta_1}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} = \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_5}} \quad (23)$$

$$\theta_3^{\text{II}} = \frac{k_1 \theta_1}{k_5} = \frac{k_1}{k_4} \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_5}}} \quad (24)$$

Benzol və para-kisilolun əmələgəlmə sürətlərinin tənliyini aşağıdakı şəkildə təsvir etmək mümkündür:

$$r_B^{\text{III}} = \frac{dA_B^{\text{III}}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_5 P_T \theta_3^{\text{II}} = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_5}}} \quad (25)$$

$$r_{P-KS}^{\text{I}} = \frac{dA_{P-KS}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_5 P_T \theta_3^{\text{II}} = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} + \frac{k_1}{k_5}}} \quad (26)$$

(9–10), (17–18), (25–26) ifadələrinə əsaslanan reaksiyanın kinetik modeli aşağıdakı formada verilmişdir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA_B}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = r_B^I + r_B^{II} + r_B^{III} \\ \frac{dA_{O-KS}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_3}} \\ \frac{dA_{M-KS}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_4}} \\ \frac{dA_{P-KS}}{d\left(\frac{G_k}{n_T^0}\right)} = k_1 P_T \frac{1}{1 + \frac{k_1 P_T}{k_2 \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}} + \frac{k_1}{k_5}} \end{array} \right. \quad (27)$$

Reaksiya üçün maddi balans tənliyi:

$$\begin{aligned} n_T &= n_T^0 - 2n_T^0 A_B \cdot \frac{1}{100} - 2n_T^0 A_{O-KS} \cdot \frac{1}{100} - 2n_T^0 A_{M-KS} \cdot \frac{1}{100} - 2n_T^0 A_{P-KS} \cdot \frac{1}{100} \\ n_{H_2} &= n_{H_2}^0 \\ n_B &= 2n_T^0 A_B \cdot \frac{1}{100} \\ n_{O-KS} &= 2n_T^0 A_{O-KS} \cdot \frac{1}{100}; \quad n_{M-KS} = 2n_T^0 A_{M-KS} \cdot \frac{1}{100}; \quad n_{P-KS} = 2n_T^0 A_{P-KS} \cdot \frac{1}{100}, \end{aligned}$$

Burada $n_T^0, n_{H_2}^0$ — müvafiq olaraq reaksiyaya daxil olan toluol və hidrogenin mol miqdarıdır; $n_T, n_{H_2}, n_B, n_{O-KS}, n_{M-KS}, n_{P-KS}$ — toluol, hidrogen, benzol, orto-ksilol, meta-ksilol və para-ksilolun cari mol miqdarıdır; $A_B, A_{O-KS}, A_{M-KS}, A_{P-KS}$ — reaksiya məhsullarının indekslərinə müvafiq olaraq çıxımlarıdır.

Komponentlərin parsial təzyiqini aşağıdakı kimi ifadə edirik:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^8 n_i} P \quad (28)$$

burada $P = 1 \text{ atm}$ –ə bərabər olan ümumi təzyiqdır.

Sürət sabiti (k) və adsorbsiya tarazlığı sabitini (K) hesablamaq üçün Arrenius tənliyi tətbiq olunmuşdur:

$$k = k_1^0 e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad K = K^0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (29)$$

Hidrogen iştirakı ilə toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tərkibində kütləsinin 0,05%–i qədər Pd^{2+} kationları saxlayan mordenit katalizatoru üzərində 300–400°C temperatur aralığında, hidrogenin toluola molyar nisbəti 0.3–1.0 olan intervalında və maye toluol 1.0–3.1 saat⁻¹ həcmi sürət şəraitində tədqiq edilmişdir. Reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının eksperimental tədqiqinin nəticələri cədvəl 8-də verilmişdir.

(Q_i^0) hesablanması "dəyişən sərhədlər", Pael metodları ilə "Poisk" sistem proqramı vasitəsilə aparılmışdır və burada məqsədli funksiya aşağıdakı formada alınmışdır:

$$F = \min \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left(\frac{A_{ji}^{\text{tecr}} - A_{ji}^{\text{hes}}}{A_{ji}^{\text{tecr}}} \right)^2$$

Burada $A_{ji}^{\text{tecr}}, A_{ji}^{\text{hes}}$ –i-komponentinin j-təcrübəsində çıxımının təcrübi hesablanmış qiymətləri, m-təcrübələrin sayı, n-komponentlərin miqdarıdır.

Cədvəl 8.

Reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının eksperimental tədqiqinin nəticələri

$T, ^\circ\text{C}$	n_T^0	$n_{\text{H}_2}^0$	Həcmi	A%
---------------------	---------	--------------------	-------	----

	mol/saat	mol/saat	sürət, v, saat ⁻¹	C ₆ H ₆	orto- ksilol	meta- ksilol	para- ksilol
300	0,0875	0,02625	3,1	14,4	3,7	6,9	7,8
330	0,0875	0,0250	3,1	15,1	4,0	7,5	8,5
350	0,0875	0,02510	3,1	16,0	3,7	6,9	8,0
380	0,0875	0,02625	3,1	17,2	4,4	8,4	10,1
400	0,0875	0,0275	3,1	18,9	4,9	9,2	10,4
300	0,0565	0,0223	2,0	15,6	4,5	8,7	10,0
330	0,0565	0,0210	2,0	18,0	5,1	9,1	10,9
350	0,0565	0,0215	2,0	20,1	6,0	9,2	11,0
380	0,0565	0,0226	2,0	22,6	7,0	10,0	11,2
400	0,0565	0,0220	2,0	22,0	7,2	10,0	11,5
300	0,0282	0,028	1,0	16,8	3,7	6,8	7,4
330	0,0282	0,027	1,0	18,8	5,0	9,1	10,0
350	0,0282	0,026	1,0	20,2	5,8	9,4	10,0
380	0,0282	0,028	1,0	22,2	8,0	9,0	12,1
400	0,0282	0,03	1,0	22,0	7,6	9,4	11,9

Kinetik modelin parametrlərinin hesablanmış qiymətləri cədvəl 9-da verilmişdir.

Toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyası üçün işlənilib hazırlanmış kinetik model təcrübi nəticələri özündə kifayət qədər yaxşı əks etdirir, təcrübi və hesablanmış nəticələrin orta nisbi xətası 6,0%-dən çox olmamışdır.

Cədvəl 9.

Reaksiyanın kinetik model sabitlərinin hesablanmış qiymətləri.

ln k_i^0 , ln K^0		Aktivləşmə enerjiləri, kkal/mol	
ln k_1^0	7,26	E ₁	6,25

$\ln k_2^0$	10,22	E_2	5,42
$\ln k_3^0$	9,72	E_3	7,85
$\ln k_4^0$	10,8	E_4	5,20
$\ln k_5^0$	11,5	E_5	4,92
$\ln K^0$	4,65	Q	4,0

NƏTİCƏLƏR

1. Sintez edilmiş, təbii və sintetik mordenit, bununla yanaşı sintetik Y, ZSM tipli seolitləri dekatyonlaşdırılmış, dealüminiumlaşdırılmışdır və metal kationları (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} , Pd^{2+} , Nd^{3+} və Nb^{5+}) ilə modifikasiya edilərək, buxar fazada toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasında aktivlikləri öyrənilmişdir.
2. Müəyyən edilmişdir ki, silikat modulu $SiO_2/Al_2O_3=18$ olan, tərkibində kütləsinin 0,05%-i qədər Pd^{2+} kationu saxlayan sintetik mordenit katalizatoru tədqiq edilən reaksiyada yüksək katalitik aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir. $380^{\circ}C$ temperaturda, $H_2:C_7H_8=1.0$ saat⁻¹ həcmi sürətdə benzol və ksilollara görə çıxımları müvafiq olaraq 22.2 və 29.1%, məqsədli məhsullara görə isə prosesin konversiyası 51.3% təşkil edir.
3. 0,05% $Pd^{2+}H$ -Mordenit metalseolit katalizatoru üzərində $300-400^{\circ}C$ temperatur, $C_7H_8:H_2 = 0.3-1$ mol nisbəti, xammalın 1.0–3.1 saat⁻¹ həcmi sürət intervalında atmosfer təzyiqli şəraitində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir.
4. 0,05% $Pd^{2+}H$ -Mordenit katalizatoru üzərində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyasının ehtimal edilən getmə mexanizmi təklif edilmişdir. Toluol molekulları brensted turşu mərkəzlərində adsorbsiya olunaraq, karbonium ionlarına oxşar davamsız komplekslər əmələ gətirir ki, bu da katalizatorun səthində Pd^{2+} kationu ilə dissosiativ adsorbsiya olunaraq

aktivləşən hidrogen atomları ilə qarşılıqlı əlaqədə olaraq səth σ -komplekslərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Alkil qrupunun köçürülməsi qeyri-stabil karbonium ionunun σ -kompleksindən alkilləşmə ilə müşayiət olunan yaxın benzol halqasına sıçrayışı ilə baş verir. Reaksiyanın kinetik modeli tərtib edilmişdir.

5. Reaksiyanın kinetik modeli alınmış təcrübi kinetik məlumatlar əsasında statistik analiz edilmiş və kinetik modelin sabitlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, həcmi sürət, temperatur və reagentlərin mol nisbətinin tədqiq edilmiş intervalında hazırlanmış kinetik model təcrübi nəticələri adekvat təsvir edir və bu zaman təcrübi və hesablanmış nəticələrin orta nisbi xətası 6%-dən çox deyildir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə nəşr edilmişdir:

1. Əliyev A.M., Ağayev V.Ş., Sarıcanov Ə.Ə. Müxtəlif silikat modullu H-Mordenit seolitləri üzərində toluolun benzol və ksilollara disproporsionlaşması // *“Kimya Problemləri”* jurnalı. Bakı 2018, №2, səh. 239-244,
2. Əliyev A.M., Ağayev V.Ş., Sarıcanov Ə.Ə. Metal kationları ilə modifikasiya olunmuş mordenit seolit katalizatorları üzərində toluolun benzol və ksilollara disproporsionlaşması // *“Elmi Əsərlər”* jurnalı, Azərbaycan Texniki Universiteti, Bakı, 2018, №3. s.141–146
3. Aliev A.M., Bakhmanov M.F., Agaev F.A., Agaev V.Sh., Shabanova Z.A., and Safarov A.R. Kinetics and Mechanism of the Oxidative Conversion of n-Amyl Alcohol to Valeric Acid on a Modified Zeolite Catalyst // *J. “Russian Journal of Physical Chemistry A”*, Moscow, 2018, vol. 92, №4, pp. 656–662
4. Aliev A.M., Agaev V.Sh., Sarijanov A.A., Mirzaeva R.Y., Mammadova S.R. Activation influence on catalytic activity of modified by metals cations synthetic zeolite-mordenite in toluene dispropotation reaction. // *J. “Azerbaijan Chemical Journal”*, Bakı, 2019, №1, pp. 14–18.

5. Алиев А.М., Агаев В.Ш., Агаев Ф.А., Али-заде Г.А., Сафаров А.Р., Алиев Ф.В., Ахмедов Р.А., Мирзоева Р.Ю. Кинетика и механизм диспропорционирования толуола в бензол и ксилолы с участием водорода на модифицированном цеолитном катализаторе. // *«Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт»*. Москва, 2020, №4, с. 19–24.
6. Ağayev V.Ş. Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında Pd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+} kationları modifikasiya edilmiş sintetik seolitlərin katalitik fəallıqları. // *“Kimya Problemləri” jurnalı*, Bakı, 2020, №4, səh. 464–468.
7. Ağayev V.Ş. Pd–HMordenit katalizatoru üzərində toluolun disproporsionlaşması // *“Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı” jurnalı*, Bakı, 2021, №3. səh. 53–55.
8. Ağayev V.Ş., Məmmədova Ü.Ə., Əliyev F.V. Toluolun dismutasiya reaksiyasında alınan ksilol izomerlərinin tarazlıq çıxımları əsasında katalizatın tərkibinin təyin edilməsi // *Akademik Toğrul Şaxtaxtıniskinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı*, Bakı, 2015, səh. 78.
9. Алиев А.М., Агаев В.Ш., А.А. Сарыджанов. Диспропорционирования толуола на модифицированных природных морденитах. // *Республиканская Научная Конференция, посвященная 80-летию Института Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева*, Баку, 2016, с. 417–418.
10. Алиев А.М., Агаев В.Ш., А.А. Сарыджанов. Диспропорционирование толуола на синтетических dealюминированных морденитах // *«Тезисы Докладов Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах» посвященной 100-летию академика Б.К. Зейналова»*. Баку, 2017, с. 165.
11. Алиев А.М., А.А. Сарыджанов, Агаев В.Ш., Али-заде Г.А., М.Г. Алиева. Исследование каталитической активности морденит содержащих алюмоникель молибденовых

катализаторов в процессе диспропорционирования толуола. // *Тезисы докладов Международной научно-технической конференции посвященной 150-летию периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева, «Альтернативные источники сырья и топлива»*, Минск, 2019. с. 77–78.

12. Agaev V.Sh., Aliev A.M., Sarijanov A.A. Toluene disproportionation on bizeolite-containing catalyst. // *XXI Mendeleev Congress on general and applied chemistry*. Saint Petersburg, 2019, p. 133.

13. Əliyev A.M., Ağayev V.Ş., Sarıcanov Ə.Ə. Benzol və ksilolların alınması üsulu // *Azərbaycan Respublikası Patenti. İxtira № İ 2019 0060*, Bakı 2019.



Dissertasiyanın müdafiəsi 30 dekabr 2021-ci il tarixində saat 14:00–da AMEA akad M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri–üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1143, Bakı şəhəri, H. Cavid prospekti, 113.

Dissertasiya ilə AMEA akad M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri–üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları İnstitutun “www.kqkiamea.az” rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 29 noyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 19.11.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 36795

Tiraj: 100