

Pd-HMordenit katalizatoru üzərində toluolun disproporsionlaşması

V.Ş. Ağayev

Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

e-mail: itpcht@lan.ab.az

Açar sözlər: seolit, mordenit, modifikasiya, disproporsionlaşma, ksilollar, benzol, silikat modulu.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-3-53-55

Диспропорционирование толуола на катализаторе Pd-H-мordenит

В.Ш. Агаев

Институт катализа и неорганической химии

Ключевые слова: цеолит, мordenит, модификация, диспропорционирование, ксилолы, бензол, силикатный модуль.

Синтетический мordenитный цеолит был декаатионирован и dealюминирован 2N соляной кислотой, прокален в диапазоне температур 500–600 °С. Полученные образцы H-мordenита и первичного Na-мordenита были проанализированы на рентгенофазовом дифрактометре (рентгеновском дифрактометре), по рентгенограммам было установлено, что силикатный модуль упругости H-мordenита составил 17, а кристалличность снизилась на 2–3 %. В дальнейшем полученный образец цеолитного катализатора H-мordenита был модифицирован ионами Pd²⁺ до 0,3, 0,5 и 0,8 % по массе. Каталитическая активность синтезированных H-мordenитовых и металлоцеолитных катализаторов, содержащих различное количество катионов металлов Pd²⁺, изучалась в реакции диспропорционирования толуола до бензола и ксилолов при температурах 300–380 °С, H₂: CH = 3: 1 моль, толуол – при объемной скорости 3,1 ч⁻¹. Было установлено, что 0,5 % катализатора Pd-H-мordenит (SiO₂/Al₂O₃ = 17) дает лучшую активность для этой реакции.

Disproportioning of toluene on Pd-H Mordenite catalyst

V.Sh. Agayev

Institute for Catalysis and Inorganic Chemistry

Keywords: zeolite, mordenite, modification, disproportioning, xyloles, benzole, silicate module.

Synthetic mordenite zeolite was decationized and dealuminated with 2N hydro-chloride acid, calcinated in the temperature range of 500–600 °C. Obtained samples of H-mordenite and initial Na-mordenite have been analyzed on the X-ray phase diffractometer and according to the X-ray patterns it was defined that the silica module of elasticity of H-mordenite comprised 17, and the crystallinity reduced for 2-3 %. Furthermore, obtained sample of zeolite catalyst of H-mordenite was modified with Pd²⁺ ions up to 0,3, 0,5 and 0,8 % by the mass. Catalyst activity of synthesized H-mordenites and metal-zeolite catalysts containing various amount of Pd²⁺ metal cations was studied in the reaction of disproportioned toluene to the benzole and xylole in the temperature 300–380 °C, H₂: CH = 3: 1 mole in the rate of 3.1 h⁻¹. It was defined that the catalyst of 0.5 % Pd-H-mordenite (SiO₂/Al₂O₃ = 17) shows better activity for this reaction.

Sənaye miqyasında benzol və ksilollar əsasən benzin fraksiyasının katalitik riforminqı və neftin pirolizi vasitəsilə alınır. Benzol və ksilolların çıxımı təbiiq edilən üsuldan asılı olaraq müxtəlif nisbətlərdə dəyişir və ən əsası onlara olan tələbat ödənilmir [1, 2]. Benzol və ksilollara olan tələbat ildən-ilə artdığı üçün, onların yeni üsullarla istehsalını labüd edir.

Benzol sintetik kauçuklar, yuyucu vasitələr, süni liflər, boyalar, etilbenzol və malein anhidridinin alınmasında, eləcə də sənayedə həlledici kimi geniş istifadə olunur. Kimya sənayesində kifayət qədər genişmiqyaslı istifadə sahəsi olan ksilollardan ən əhəmiyyətli p-ksilol dimetiltireftalat və tereftalat turşusunun alınmasında, poliefir liflərinin (lavsan) və plastik kütlələrin kütləvi istehsalında təbiiq olunur [2].

Benzin fraksiyasının katalitik riforminqından və eləcə də neft məhsullarının pirolizindən alınan toluolun miqdarının, benzol və ksilollara nisbətən daha çox, istifadə sahəsinin isə daha az olması toluolun disproporsionlaşma üsulu ilə benzol və ksilollara çevrilməsini tələb edir.

Son zamanlar toluoldan disproporsionlaşma üsulu ilə benzol və ksilolların alınması modifikasiya olunmuş müxtəlif növ seolitlər üzərində aparılmışdır [3–8]. Göstərilmişdir ki, modifikasiya olunmuş mordenit seoliti, digər seolitlərə nisbətən yüksək fəallığa malikdir. Odur ki, modifikasiya olunmuş mordenit, xüsusən dealüminiumlaşdırılmış mordenit üzərində toluolun disproporsionlaşma reaksiyasının tədqiqi böyük maraq doğurur.

İşin məqsədi, dealüminiumlaşdırılmış H-formasintetik mordenit (SiO₂/Al₂O₃=17) katalizatorunun (HMordenit) və eləcə də bu katalizatora kütləsinin 0,3, 0,5 və 0,8 %-i qədər Pd²⁺ kationu əlavə edilməklə hazırlanmış daha üç katalizator (0,3 % Pd-HMordenit, 0,5 % Pd-HMordenit və 0,8 % Pd-HMordenit) nümunələrinin toluolun benzol və ksilollara disproporsionlaşma reaksiyasında katalitik aktivliklərinin müəyyən edilməsi ilə yanaşı, toluoldan yüksək birgə çıxım və selek-

tivliklə benzol və ksilolların alınması və Pd²⁺ kationunun toluoluun disproporsionlaşma reaksiyasına təsirinə öyrənilməsidir.

Təcrübi hissə

Aparılan tədqiqat işində sintetik mordenit əsasında dörd katalizator nümunəsi sintez olunmuşdur. Birinci nümunə, silikat modulu SiO₂: Al₂O₃=17 bərabər olan dekatonişdirilmiş və dealüminiumlaşdırılmış H-formasıdır. Digər üç nümunə isə birinci katalizator əsasında müxtəlif qatılıqda Pd²⁺ ionları saxlayan Pd(CH₃COO)₂ məhlulu ilə modifikasiyasından alınır. Birinci nümunəni sintez etmək üçün 190 °C temperaturda quruducu dolabda qurudulmuş müayinə miqdarında sintetik NaMordenit (SiO₂/Al₂O₃=10) seolitli litrlik yurudub kolbaya yerləşdirilir, onun üzərinə 2N HCl məhlulu əlavə edilir və bu qarışıq 90–95 °C temperaturda 2 saat müddətində qarışdırıldıqdan sonra alınan çöküntü maye fazadan ayrılır. Proses 2N HCl məhlulu ilə üç dəfə təkrarlandıqdan sonra alınan çöküntü maye fazadan ayrılaraq, yenidən 90–95 °C temperaturda 2 saat müddətində 1N ammonium nitrat NH₄NO₃ və ya ammonium xlorid NH₄Cl məhlulu ilə işlənilir, alınan çöküntü süzülür və distillə suyu ilə xlor ionlarından yuyulur. 80–120 °C temperaturda quruducu dolabda qurudulur, sonra 350 °C (3 saat), 500–600 °C temperatur intervalında 2 saat termiki işlənilir. Alınmış HMordenit nümunəsində, eləcə də ilkin Na-mordenit nümunələrində Rentgen difraktometr (Bruker-D2 Phaser) cihazı vasitəsilə rentgen-faza analizi aparılmışdır. Rentgenoqramlar əsasında alınmış HMordenitin silikat modulunun 17-yə bərabər olduğu və kristallik dərəcəsinə 2–3 % dəyişmə müşahidə edilmişdir.

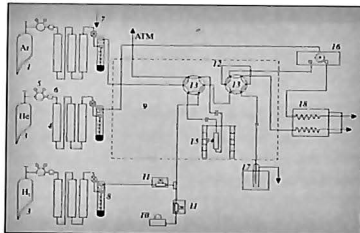
Hazırlanmış HMordenit seolitinin üzərinə kütlesinin 0.3 %-ə bərabər Pd²⁺ ionları saxlayan Pd(CH₃COO)₂ məhlulu əlavə edilərək 8–10 saat müddətində 85–90 °C-də, Pd²⁺ ionlarının tam mübadiləsinə qədər qarışdırılır. Prosesdə Pd²⁺ ionlarının mübadiləsinin tam gedişini təyin etmək üçün onun HCl iştirakında dimetilglioksimlə vəsfi reaksiyasından istifadə olunur. Məhlulda Pd²⁺ ionları olarsa palladiumdimetilglioksimat parlaq sarı rəngli çöküntü verir. İki mübadiləsi bitdikdən sonra seolit nümunəsi distillə suyu ilə asetat ionlarından yuyulur, 80–110 °C-də qurudulur və 350 °C-də 3 saat, 550 °C-də 2 saat termiki işlənilir. Alınmış 0.3 % Pd-HMordenit katalizator nümunəsi preslonir, sonra dönvəyrinin ölçüsü 0.25–0.63 mm olan fraksiyaya ayrılır.

Üç və dördkünc nümunələrin hazırlanması ikinci nümunənin hazırlanmasına analogi olaraq aparılır, yeganə fərq üçüncü nümunədə seolit kütlesinin müvafiq olaraq 0.5 %-i, dördkünc nümunədə isə 0.8 %-i qədər palladium ionları saxlayan Pd(CH₃COO)₂ məhlulu ilə modifikasiya edilmişdir.

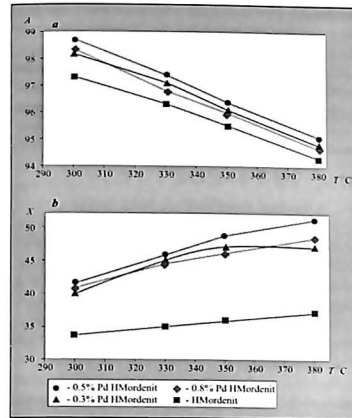
Seolitnin tərkibinə daxil edilmiş Pd²⁺ ionunun miqdarı Agilent 7700 markalı kütlə spektrometri detektorlu induktiv qoşulmuş ion plazma cihazında (ICP-MS) ion spektral analiz vasitəsilə təyin edilmişdir.

HMordenit seolit katalizatoru və onun metal modifikasiya edilmiş formalarının aktivliyi toluoluun benzol və ksilollara disproporsionlaşma prosesində yoxlanılmışdır.

Proses U formalı axını tipli reaktorda, 300–380 °C intervalda, atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Reaktora doldurulmuş katalizator nümunəsinin həcmi 3 sm³ təşkil edir. Reaktor elektrik spirali vasitəsilə qızdırılan və ventilyatorla təchiz olunmuş termostata yerləşdirilir və katalizator arqon (yaxud azot) mühitində (axın sürəti 1.0 l/saat) 350 °C-də, 3 saat müddətində aktivləşdirildikdən sonra temperatur reaksiyanın aparılma temperaturuna qədər aşağı salınır və müayinə həcmi sürətlə toluol verilir. Toluol NE-1600 mikrodozatoru vasitəsilə elektrik spiralları ilə qızdırılan termostatik dolabda yerləşdirilmiş temperaturu XMDT-6000 markalı termostənzimləyici ilə nizamlanan qarışdırıcıya verilir. Qarışdırıcıya hidrogen ayrıca xətt vasitəsilə daxil olur. Reaktorun yerləşdiyi termostata stabil temperatur MICROMAX markalı mikroelektrotermostənzimləyici vasitəsilə nizamlanır. Qarışdırıcıda toluol və hidrogenin təmasından sonra toluol buxar halına keçir və toluol-hidrogen qarışığı reaktorun giriş qolu vasitəsilə reaksiya zonasına daxil olur. Reaksiya məhsulları və reaksiyaya daxil olmayan xammal hər 20 dəq-dən bir reaksiya zonasından nümunəgötürücü ilgək yerləşən



Səkil 1. Toluoluun benzol və ksilollara disproporsionlaşma reaksiyası üçün yığılmuş qurğunun sxemi: 1, 2, 3 – uyğun olaraq arqon, helium və hidrogen balonları, 4 – qazların təmizlənməsi üçün kolonlar, 5 – ikikəmərlə reduktor, 6 – aşağı təzyiqli tənzimləyici, 7 – qazların həssas təmizlənməsi ventili, 8 – kapilyar reometr, 9 – termostad, 10 – xammal nasosu, 11 – ventill, 12 – nümunə götürən ilgək, 13 – altıyollu kranlar, 14 – reaktor, 15 – mikroelektrotermostənzimləyici, 16 – xromatoqraf qazlarının hazırlıq bloku, 17 – reaksiya məhsullarının yığıcısı, 18 – xromatoqraf



Səkil 2. HMordenit və Pd-HMordenit katalizatorunun toluoluun disproporsionlaşma reaksiyasında müxtəlif temperaturlarda benzol və ksilollara görə birgə çıxım (a) və selektivliyi (b) (toluola görə həcmi sürət 3.1 saat⁻¹, H₂:CH=3:1)

altıyollu kranla axın sürəti 1 ml/dəq qazdaşıyıcı (He) vasitəsilə birbaşa "DB-624" kolonları ilə təchiz edilmiş Agilent 7820A markalı qaz xromatoqrafına verilərək analiz olunur.

Toluoluun disproporsionlaşma reaksiyasının aparılması şəkil 1-də verilmişdir.

Sintez edilmiş HMordenit və müxtəlif miqdarda Pd²⁺ metal kationları daxil edilmiş metal seolit katalizatorlar toluoluun benzol və ksilollara disproporsionlaşma reaksiyasında, 300–380 °C tempera-

turlarda, H₂:CH=3:1 mol nisbətində, toluola görə 3.1 saat⁻¹ həcmi sürət şəraitində katalitik aktivlikləri öyrənilmişdir.

Tədqiq olunan reaksiyada katalizator nümunələrinin təcrübi nəticələri şəkil 2-də verilmişdir.

Şəkil 2, a və b-dən göründüyü kimi, HMordenit katalizator nümunəsinin toluoluun disproporsionlaşma reaksiyasında benzol və ksilolların selektivliyinə görə ən yüksək göstəricisi 300 °C temperaturda müşahidə olunur (97 % və bu zaman toluoluun konversiyası 33.7 %, benzol və ksilolların birgə çıxımı isə 32.7 % təşkil edir. Bu şəraitdə 0.3–0.8 % Pd-HMordenit katalizator nümunələrində toluoluun 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.

HMordenit və 0.3–0.8 % Pd-HMordenit katalizatorların katalitik aktivlikləri müxtəlif temperaturlarda müqayisə etsək, onların üzərində toluoluun konversiyası, benzol və ksilollara görə birgə çıxım arasında ciddi fərq müşahidə etmiş olarıq. 330–380 °C temperaturda toluoluun konversiyası HMordenit katalizator nümunəsində 35.0–37.2 % olduğu halda, 0.3–0.8 % Pd-HMordenit katalizator nümunələrində 44.6–51.2 % intervalında dəyişir. Belə ki, 350 °C temperaturda modifikasiya olmuş katalizatorlar 96.3–97.1 % selektivlik, 44.2–47 % benzol ksilolların birgə çıxımına malik olduğu halda, HMordenit katalizator nümunəsində bu göstəricilər uyğun olaraq 95.5 və 34.4 % təşkil edir.

Selektivliyi görə müqayisə etdikdə isə HMordenit nümunəsinə nisbətən Pd-HMordenit nümunələrində artım müşahidə olunur (bax: şəkil 2, b). Alınan nəticələrdən görüncü ki, Pd²⁺ kationu ilə modifikasiya olunmuş sintetik HMordenit seolit əsasında metal seolit katalizatorlarından istifadə etməklə toluoluun disproporsionlaşma üsulu ilə yüksək çıxımla benzol və ksilollar almaq mümkündür.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Кудельсон И.И. Технология основного органического синтеза. – М.: Химия, 1968, 848 с.
2. Лебеде Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981, 695 с.
3. Tsai T.-Ch., Liu Sh.-B. Wang L. // Applcat. Ac Gieneler 1999, v. 181, p. 355.
4. Bonoach M.R., Chand Shri., Rao B. K. "Adv. Catal. Sci and Technol." New Delhi e. a. 1985, pp. 365-374.
5. А.з. СССР H 361629, И.П. Бурман, Ю.А. Шаванди, И.К. Волнухина, 1979.
6. Pat. US 200 803 19 243 A1, R. James Butler, Xiao Xin, Hall Rosa, 2008.
7. Pat. US 8,546,287 B2, James Butler R., Olga Khubashesku, Darek Wachowicz, CallumBailey. 2013.
8. Pat. US 201 000 41 934 A1, R. James Butler, Xiao Xin, Hall Rosa, 2010

References

1. Yuke'son I.I. Tekhnologiya osnovnogo organicheskogo sinteza. – M.: Khimiya, 1968, 848 s.
2. Lebede N.N. Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. – M.: Khimiya, 1981, 695 s.
3. Tsai T.-Ch., Liu Sh.-B. Wang L. // Applcat. Ac Gieneler 1999, v. 181, p. 355.
4. Bonoach M.R., Chand Shri., Rao B. K. "Adv. Catal. Sci and Technol." New Delhi e. a. 1985, pp. 365-374.
5. A.S. SSSR N 361629, N.R. Bursian, Yu.A. Shavandi, N.K. Volnukhina, 1979.
6. Pat. US 200 803 19 243 A1, R. James Butler, Xiao Xin, Hall Rosa, 2008.
7. Pat. US 8,546,287 B2, James Butler R., Olga Khubashesku, Darek Wachowicz, CallumBailey. 2013.
8. Pat. US 201 000 41 934 A1, R. James Butler, Xiao Xin, Hall Rosa, 2010