

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
AKADEMİK Y. H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA  
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazma hüququnda*

**AYSƏF ASLAN OĞLU BAYRAMOV**

**AŞAĞI MOLEKUL KÜTLƏLİ META-ALKİL FENOLLARIN  
ALINMA ÜSULLARININ TƏDQIQI VƏ İŞLƏNMƏSİ**

**(2314. 01 – Neft kimyası)**

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKI - 2014**

Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: **k.e.d., prof. Ə.Ə.Ağayev**

Rəsmi opponentlər: **t.e.d., E.Ş.Abdullayev**  
**k.e.d., prof. E.İ.Əhmədov**

Aparıcı təşkilat: **Azər.MEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu**  
**“Polimer aşqarlar” və “Korroziya**  
**inhibitorları” laboratoriyaları**

Dissertasiyanın müdafiəsi: «18» aprel 2014-cü ildə saat 13<sup>00</sup>-da Azərbaycan MEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində D 01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı şəhəri, AZ1025, Xocalı prospekti, 30

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «  » mart 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

D 01.031 Dissertasiya Şurasının  
elmi katibi, k.e.d., professor

M.C.İbrahimova

**İŞİN AKTUALLIĞI:** Metil və etilfenolların meta (m-) izomerləri və tərkibində bu izomer üstünlük təşkil edən izomer qarışıqları xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Kiçik və orta tonnajlı üzvi sintez sənayesinin mühüm məhsul və yarımməhsullarından sayılan bu maddələr əsasında ətirli maddələr, qətranlar, dərman preparatları, mentol, plastifikator, elektroizoləedici materiallar və xüsusi təyinatlı örtüklər istehsal olunur.

Bu alkilfenolların sənayedə alınması əvvəllər daha çox daş kömür qətranına əsaslanırsa da sonralar onlara olan tələbatın artması, şaxələnməsi və sərtləşməsi digər istehsal üsullarının da sənayedə tətbiqinə səbəb olmuşdur.

Alkilləşmə, sulfolaşma, oksidləşdirici dekarboksilləşmə, disproporisionlaşma və digər proseslərə əsaslanan bu üsulların bir qismi əsasən orto (o-) və para (p-) alkilfenolların alınması məqsədilə tətbiq edilmişdir, lakin bu üsullar bir çox hallarda m- izomerlərin istehsalı üçün yararlı olmur. Digər tərəfdən bu proseslərin mənfi cəhətlərinə çoxmərhələli və mürəkkəb tsikillərdən ibarət olması, kənar istehsalların təşkilinin vacibliyi aiddir ki, bu da son nəticədə texnologiyanın qəlizləşməsinə, kapital xərclərinin artmasına gətirib çıxarır və onların geniş istifadəsinin qarşısını alır. Ona görə də m- alkilfenolların alınması üçün yeni və effektiv proseslərin yaradılması və bu məqsədlə fəal və selektiv katalitik sistemlərin sintezi və istifadə olunması aktual məsələlərdəndir.

Fenol və asan əldə edilən alkilləşdirici agentlərə (metanol, etanol, etilen, polimetilbenzollar və s.) əsaslanan birbaşa və ya dolaylı alınma üsulları və yeni nəsiləndən olan katalitik sistemlərin (nanoölçülü oksid sistemlər, seolitlər) istifadəsi bu məsələnin həllinə təkan verə bilərlər.

Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universitetinin “Kimya və biologiya” fakültəsində aparılan elmi tədqiqat işlərinin mövzusunə uyğun yerinə yetirilmişdir. (Neft kimyası və kimya texnologiyası kafedrası). Dövlət qeydiyyatı №0104Az00075, 24. №0105 Az 00344, 26.XII. 2005, №0111 Az 2200, 08.07. 2011.

**İŞİN MƏQSƏDİ:** Aşağı molekül kütləli alkil (metil, etil) fenolların müxtəlif alınma üsullarının tədqiqi, bu məqsədlə aparılan reaksiyalar üçün fəal, selektiv və sabit iş rejiminə malik olan katalitik sistemlərin seçilib istifadəsi və m-alkilfenolların alınmasında praktiki əhəmiyyət kəsb edən üsulun işlənilib hazırlanması.

Bununla əlaqədar olaraq dissertasiya işində aşağıdakı məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir.

- Seçilmiş Pd-ZSM-5 və OMNIKAT-210 P katalizatorları iştirakı ilə fenolun metanol və etanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi;

- Pd-ZSM-5 və nanoölçülü titan-rutenium oksid sistemi iştirakı ilə fenolun metanol və metilformiatla qarşılıqlı təsir reaksiyasının tədqiqi;

- 3-alkilfenolların fərdi izomerləri və məqsədyönlü izomer qarışıqlarının alınmasında katalitik qanunauyğunluqların öyrənilməsi;

- Anizol və fenetolun 3-alkilfenollara məqsədyönlü izomerləşməsi üçün katalizatorun seçilib istifadə olunması;

- Seçilmiş katalizatorların sabit işinə müxtəlif durulaşdırıcıların təsirinin öyrənilməsi və fenolun alkil efirlərinin izomerləşmə reaksiyasının fasiləsiz aparılması üçün şəraitin müəyyən edilməsi;

- Fenolun polimetilbenzollarla (tri-, tetra-, penta- və heksametilbenzollarla) transmetilləşmə reaksiyası üçün katalitik sistemlərin seçilməsi, m- krezolun və ya tərkibində 3-metilfenol üstünlük təşkil edən dikrezolun (m- və p- izomerlərin qarışığı) alınma üsulunun işlənməsi;

**İŞİN ELMİ YENİLİYİ:** İlk dəfə olaraq m-alkil (metil, etil) fenolların alınması üçün iki mərhələli üsul təfəssilatı ilə tədqiq edilmiş və alınan nəticələr ümidverici olmuşdur. Fenolun metanol və metilformiatla alkilləşmə reaksiyasında ilk dəfə olaraq nanoölçülü titan-rutenium oksid sisteminin katalitik xassələri tədqiq edilmiş və anizolun sintezində onların yüksək fəallığa və selektivliyə malik olduqları müəyyən edilmişdir. Anizol və fenetolun uyğun olaraq m-krezol və m-etilfenola izomerləşmə reaksiyası üçün müxtəlif katalitik sistemlər tədqiq edilmiş və seçilmiş Pd-ZSM-5 seoliti iştirakı ilə bu çevrilmənin məqsədyönlü aparılmasına əsasən nail olunmuşdur. Anizolun katalitik izomerləşmə reaksiyasına müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmiş, kinetik tədqiqatlar aparılmış, kinetik sabitlər hesablanmış və kinetik model alınmışdır.

Fenolun polimetilbenzollarla (tri-, tetra-, penta- və heksabenzollarla) transmetilləşmə reaksiyası üçün fəal katalitik sistemlər seçilmiş, m-krezolun və ya onun üstünlük təşkil etdiyi ( $\geq 70\%$ ) dikrezol qarışığının alınma reaksiyası təfəssilatı ilə öyrənilmişdir. Fenol və izodurokun qarşılıqlı təsiri reaksiyasında əsas, yan və aralıq çevrilmələr aşkar edilmiş və məqsədyönlü sintezin qanunauyğunluqları müəyyən olunmuşdur.

**İŞİN PRAKTİKİ ƏHƏMİYYƏTİ:** İlk dəfə olaraq fenol və metanol (etanol) əsasında 3-alkilfenolların iki mərhələli alınma üsulu təklif olunmuşdur. Fenolun alkilləşməsi nəticəsində alınan anizol və fenetolun Pd-ZSM-5 seoliti iştirakı ilə m-krezola və m-etilfenola məqsədyönlü izomerləşməsini özündə əks etdirən üsulunun tətbiqi bu qiymətli yarımməhsullara olan tələbatı əsasən aradan qaldıra bilər. Fenolun neft

xammalından alınan polimetilbenzollarla, o cümlədən, izodurolla katalitik transmetilləşməsinə əsaslanan m-krezolun digər alınma üsulu gələcəyi olan işlərdəndir. İşdə bu üsulun texnoloji sxemi də verilmişdir.

**İŞİN APROBASİYASI:** Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda göstərilmiş konfranslarda məruzə edilmişdir: BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransında (Bakı, 2008), Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri. Respublika Elmi konfranslarında (MPP- 2009, MPP-2012, Sumqayıt) , Neft kimyası və neft emalı problemlərinin həllində kataliz adlı Azərbaycan–Rusiya beynəlxalq simpoziumunda (Bakı,2010), Akad. A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş Makromolekullar kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri Respublika Elmi konfransında(Sumqayıt,2013)

**NƏŞR EDİLMƏ:** Dissertasiya işinin nəticələri üzrə 12 elmi əsər, o cümlədən, 5 məqalə və 7 məruzə tezisi dərc edilmişdir.

**DİSSERTASIYANIN QURULUŞU VƏ HƏCMİ:** Dissertasiyanın quruluşu girişdən, 4 fəsildən, istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından (168 adda), həcmi isə 138 səhifədən, o cümlədən 26 cədvəl və 20 şəkildən ibarətdir.

### **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

Tədqiqatlarda xammal kimi fenol, krezollar, anizol, fenetoldan, alkiləşdirici reagent kimi metanol, etanol, etilen, metilfiri və metilformiatdan, transmetilləşdirici kimi mono-, di-, tri-, tetra-, penta- və heksametilbenzollardan istifadə olunmuşdur. Alkilleşmə, izomerləşmə, transmetilləşmə reaksiyaları axın növlü reaktorla təchiz edilmiş laboratoriya qurğusunda aparılmışdır. Katalizator kimi Pd-ZSM-5, nanoölçülü tərkib hissələrinə malik olan titan-rutenium oksid sistemi, digər mürəkkəb oksidlər və sənaye katalizatoru olan OMNİCAT-210P-də götürülmüşdür.

Alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla aparılmışdır.

Meta – alkilfenolların alınması üçün bir neçə üsul tədqiq edilmişdir. Bu üsullara fenolun metanol, etanol və etilənlə alkilleşmə reaksiyası ilə meta-alkilfenolların birbaşa alınmasını, həmin reaksiyaların köməyi ilə alınan anizol, fenetol və etilfenolların sonrakı katalitik izomerləşməsi ilə göstərilən alkilfenolların sintezini və fenolun polimetilbenzollarla transmetilləşmə reaksiyasına əsaslanan üsulu aid etmək olar.

Pd-ZSM-5 katalizatoru iştirakı ilə fenolun metanolla alkilleşmə reaksiyasından alınan katalizatların tərkibində anizola, metilanizola, krezola, ksilenola, trimetilfenola, metilfirinə və s. rast gəlinir.

Katalizatın kimyəvi tərkibinə reaksiya şəraitinin (temperatur- $T^{\circ}\text{C}$ , xüsusi yükləmə- $\nu$ ,  $\text{st}^{-1}$  və xammal komponentlərinin mol nisbəti  $\nu$ , mol/mol) təsiri böyükdür. Aşağı temperaturda ( $300^{\circ}\text{C}$ ) əsas məhsul anizol, orta temperaturda ( $360^{\circ}\text{C}$ ) isə krezol olur. Temperaturun artması ( $\geq 390^{\circ}\text{C}$ ) alınan alkilatlarda di-, trimetilfenolların qatılıqlarını yüksəldir. Dediklərimiz öz əksini alınan məhsulların çıxımında da tapır. Belə ki, çevrilmiş fenola görə hesablanmış krezolun çıxımı  $300^{\circ}\text{C}$  –də 42.3 %,  $360^{\circ}\text{C}$ –də 79.1 %,  $420^{\circ}\text{C}$ –də isə 74.4 % olur. Temperaturun artması krezolun ardıcıl sxem üzrə metilləşməsini sürətləndirdiyindən alınan ksilenolların çıxımı tədricən artaraq  $420^{\circ}\text{C}$  –də 16.2 % -ə çatır. Xammalda metanolun parsial təzyiqinin ikiqat artması və xüsusi yüklənmənin azaldılması ( $\nu$ -  $0.4 \text{ st}^{-1}$ ) alınan di – və trimetilfenollar qarışığının tərkibinə də öz təsirini göstərir. Temperaturun artması və xüsusi yüklənmənin azaldılması trikrezol qarışığında m- izomerin qatılığının qismən artmasına səbəb olur. Belə ki, müəyyən edilmiş şəraitdə ( $T$ - $390^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu$ -  $0.6 \text{ st}^{-1}$ ,  $\text{pH}:\text{OH} : \text{CH}_3\text{OH} = 1: 1$  mol/mol) alınan krezol qarışığında o-, m-, p- izomerlərin kütlə payı aşağıdakı kimidir: 0.43 : 0.20 : 0.37.  $420^{\circ}\text{C}$  temperaturda m-krezolun trikrezoldakı qatılığı 25.6 % -ə çatır.

Cədvəl 1

Müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə fenolun etanolla  
 akilləşmə reaksiyasının nəticələri.  
 Reaksiyanın şəraiti:  $T - 370^{\circ}\text{C}$ ,  $P - 0.1 \text{ MPa}$ ,  $V - 0.6 \text{ st}^{-1}$ ,  
 fenolun etanola olan mol nisbəti 1:0.75

Göstəricinin adı	Katalizator		
	Pd-HSVM	Pd-ZSM-5	OMNIKAT-210 P
Fenolun konversiyası, %	37.5	31.0	48.8
Çevrilmiş fenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı, %			
Fenetol	3.5	5.0	-
o- Etilfenol	48.0	41.0	36.5
m- Etilfenol	6.5	18.5	28.5
p- Etilfenol	20.5	19.0	16.5
Krezollar	1.5	-	3.0
Dietilfenollar	11.5	8.8	5.4
Qaynayan maddələr	4.2	3.5	4.9

Tədqiqatlar nəticəsində fenol və metanol əsasında trikrezol fraksiyasının kifayət qədər çıxım və selektivliklə alındığı və reaksiya şəraitini tənzimləməklə krezol qarışığındakı bu və ya digər izomerlərin qatılığının qismən dəyişdirilməsinə nail olunmuşdur.

Fenolun etanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələrindən görüldüyü kimi Pd-ZSM-5 və OMNİKAT -210 P katalizatorları etilfenolun hər üç izomerinin alınması üçün yararlıdır (cədvəl 1). Sənaye katalizatorunun digərləri ilə müqayisədə daha çox m- alkilləşdirici sistem olduğu aşkar görünür. Görüldüyü kimi çevrilmiş fenola görə hesablanmış çıxıma görə m-etilfenol o-etilfenoldan sonra ikinci mövqedədir. Karbohidrogenlərin izomerləşmə prosesində əlverişli katalizator olan OMNİKAT-210P etilfenolların termodinamiki cəhətdən daha davamlı izomeri olan m-etilfenolun alınmasında da seçilir.

3-alkilfenolları almaq məqsədilə 3-metilfenolun etilə qarşılıqlı təsir reaksiyası da müxtəlif katalizatorlar (Ni,H-mordenit, Ni-ZSM, sintetik alümosilikat, OMNİKAT-210P) iştirakı ilə tədqiq edilmiş və m-krezolun müxtəlif etil törəmələrini almaq mümkün olmuşdur (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Müxtəlif seolitlər iştirakı ilə 3-metil fenolun etilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının nəticələri.

Reaksiyanın şəraiti: T-360 °C,  $v_{kr} = 0.5 \text{ st}^{-1}$ , P – 1.0 MPa,  
m-krezolun etilə olan mol nisbəti = 1:1

Adı	Katalizatorun adı			
	Ni,H-mordenit	Ni-ZSM	Sintetik alümosilikat	Katalitik kresinq katalizatoru
3-metilfenolun konversiyası, %	38.0	49.5	53.0	64.4
Çevrilmiş 3-metilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı				
Arenlər	2.7	3.2	10.1	12.0
2-etil-3-metilfenol	32.7	5.0	24.0	19.0
2-etil-5-metilfenol	44.5	25.0	30.0	20.5
3-etil-5-metilfenol	10.5	59.5	17.5	22.7
3-metil-4-etilfenol	1.0	0.5	2.5	3.5
3-metil-dietilfenollar	4.2	3.6	7.1	6.0
Yüksək temperaturda qaynayan maddələr	3.0	2.5	8.0	6.8

Reaksiyada bu və ya digər izomerin alınması ilk növbədə istifadə olunan katalizatorun tərkibindən asılıdır. Belə ki, Ni,H-mordenit iştirakı ilə əsasən 2-etil-3-metilfenol və 2-etil-5-metilfenol qarışığı, Ni-ZSM katalizatoru iştirakı ilə 3-etil-5-metil və 2-etil-5-metilfenollar qarışığı sintetik aiümosilikat və OMNİKAT-210 P katalizatorları olan hallarda isə 2-etil-5-metil, 2-etil-3-metil və 3-etil-5-metilfenollar qarışığı əmələ gəlir. Sintetik aiümosilikat olan halda alınan triizomer qarışığında üstünlüyü 2-etil-5-metilfenol təşkil edirsə, katalitik krekinq katalizatoru iştirakında alınan triizomerdə yuxarıda göstərilmiş etilkrezol izomerlərinin qatılığı yaxın rəqəmlər alır.

Ni,H-mordenit olan halda alkilkrezollara görə reaksiyanın selektivliyi 88,7%, Ni-ZSM iştirakında isə 90,0% təşkil edir. Birinci halda əsas izomer kimi alınan 2-etil-5-metilfenolun çevrilmiş krezola görə hesablanmış çıxımı 59,5% olur. Sonuncu nəticənin daha çox maraq kəsb etdiyini nəzərə alaraq Ni-ZSM katalizatoru iştirakı ilə m-krezolun etilənlə alkilləmə reaksiyası təfsilatı ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmiş şəraitdə ( $T=360^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1,5\text{ MPa}$ ,  $\nu=0,5\text{st}^{-1}$ ) 3-metilfenolun etilənlə alkilləmə reaksiyası vasitəsilə 3-etil-5-metil və 2-etil-5-metilfenollar qarışığını 84-88% selektivliklə sintez etmək mümkün olmuşdur. Bu izomerlərin kütlə payı 3-etil-5-metilfenola görə ən çox olan halda 1:0,35 olur.

Fenolun metanolla alkilləmə reaksiyası ilə birbaşa m-krezolun alınması istiqamətində aparılmış tədqiqatlar praktiki nöqteyi nəzərdən cəlbədicilənməyən 3-metilfenolun dolayı yolla alınması sahəsində tədqiqatlar davam etdirilmişdir. Tədqiqatın əsasını fenolun metilləşməsindən alınan anizolun və krezol qarışığının məqsədyönlü katalitik izomerləşmə prosesi təşkil etmişdir.

İlk öncə anizolun alınması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır. Əvvəllər aparılmış elmi tədqiqatlardan fərqli olaraq fenolun metil efini almaq üçün ilk dəfə olaraq Pd-ZSM-5 seolitindən və rutenium titan oksid sistemindən istifadə olunmuşdur. Rusiya alimlərinin apardıqları tədqiqatlara görə bu oksid sistemi nanoölçülü tərkib hissələrinə malikdir. Rutenium oksidinin titan oksidinə olan kütlə nisbəti 0.43 : 1 kimidir. Anizolun alınmasında fenolun metilformiatla qarşılıqlı təsir reaksiyası ilk dəfə olaraq bu katalitik sistemlər iştirakı ilə tədqiq edilmiş və alınan nəticələr 3 sayılı cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi reaksiya məhsullarına anizol, krezol, və salisil aldehidi aiddir. Salisil aldehidi az miqdarda alınır və temperaturun artması ilə onun əmələ gəlməsi dayanır. Hər iki halda əsas reaksiya anizolun əmələ gəlməsi istiqamətində olan çevrilmədir. Pd-seolit iştirakı ilə anizola görə selektivlik  $240^{\circ}\text{C}$  tempera -



Pd-ZSM-5 və TRK iştirakı ilə metilformiatın fenolla qarşılıqlı təsirinə nəticələri.

Reaksiyanın şəraiti. Fenolun metilformiatla olan mol nisbəti = 1: 6, reaksiya vaxtı 3 saat.

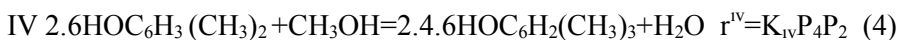
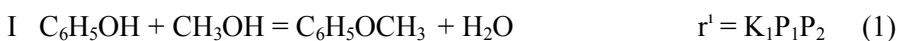
Katalizator	Reaksiyanın şəraiti		Fenolun konversiyası, %	Selektivlik, %					
	T, °C	P, mPa		Anizol	Krezol			Salisil aldehidi	Başqa məhsullar
					o-	m-	p-		
Pd-BK	240	0.8	10.2	90	-	-	-	9.5	-
	280	0.8	25.1	55.0	20.5	4.6	12.0	5.6	-
	320	1.0	30.2	50.0	20.0	14.6	15.0	-	-
	340	1.0	43.5	30.0	25.0	20.0	18.0	-	6.0
RTK	240	0.8	8.3	96.0	2.5	-	-	1.2	-
	280	0.8	20.0	79.0	13.0	-	6.5	-	-
	320	1.0	22.5	62.0	18.0	5.0	11.0	-	2.0

turda 90%, 320°C –də isə 50% təşkil edir. Rutenium titan kompoziti iştirakı ilə həmin göstəricilər uyğun olaraq 96.0 və 79.0% olur. Digər tərəfdən rutenium titan kontaktı ilə fenolun metilformiat və metanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələrini müqayisə etdikdə aydın olur ki, metanol olan halda fenolun konversiyası 11.2% çox olur. Lakin bu halda anizola görə reaksiyanın selektivliyi cəmi 11 % təşkil edir ki, bu da metilformiat olan halla müqayisədə 7 dəfə aşağıdır. Deməli hər iki katalizator iştirakı ilə metilformiat fenolu əsasən anizol alınması istiqamətində selektiv metilləşdirir.

Anizolun alınmasında daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edən üsul kalium karbonatla modifikasiya olunmuş NaX katalizatoru iştirakı ilə fenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqi nəticəsində əldə edilmişdir. Reaksiya 300-340° C temperaturda öyrənilmiş, kontakt vaxtı 10 saniyəyə qədər olmuşdur. Başlanğıc fenol (P<sub>10</sub>) və metanolun (P<sub>20</sub>) parsial təzyiqləri uyğun olaraq P<sub>10</sub> = 0.019-0.037 MPa və P<sub>20</sub> 0.006-0.034 MPa hədudlarında dəyişdirilmişdir.

Reaksiya nəticəsində alınan alkilatlar katalizatların 84.0 -92.0%-ni təşkil edir. Əsas reaksiya məhsulu anizoldur. Tədqiq edilmiş şəraitdə onun selektivliyi 71.2-94.5% təşkil edir. Digər məhsullara az miqdarda alınan 2-metilfenol, 2,6-dimetilfenol və trimetilfenol aiddir. Çox güman ki, prosesdə

2 paralel çevrilmə baş verir: 1. Oksigenə görə alkilləşmə, 2. Karbona görə alkilləşmə. Bu çevrilmələrdən ikincisi ardıcılığı ilə fərqlənir, lakin oksigenə görə alkilləşmə ilə müqayisədə az paya malikdir. Reaksiya şəraitində oksigenə görə alkilləşmə üstünlük təşkil etməklə yanaşı onun məhsulu olan anizol digər çevrilmələrə, xüsusən də izomerləşmə reaksiyalarına praktiki olaraq məruz qalmır. Bu da MNaX katalizatorunun tərkibi və katalitik xassələri ilə izah olunur. Əsasi xassəli seolitin izomerləşmə, disproporsionlaşma və dealkilləşmə kimi reaksiyaları sürətləndirmədiyi məlum olsa da, onun fenolun efişləşməsini daha selektiv həyata keçirdiyi maraqlı katalitik xassə kimi aşkar edilmişdir. Prosesdə baş verən əsas marşrutlar və onlara əsaslanaraq aparılmış kinetik tədqiqatların nəticəsində alınan kinetik model aşağıda verilmişdir.



$P_1, P_2, P_3, P_4$  uyğun olaraq fenol, metanol, 2-metilfenol və 2.6-dimetilfenolun parsial təzyiqləridir.

Prosesin mərhələli sxemi (11 mərhələ) və qrafik mexanizmi tərtib edilmiş, seçilmiş məhdudlaşdırıcı mərhələlər də nəzərə alınmaqla kinetik sabitlərin qiymətləri uyğun olaraq cizgi yolu ilə müəyyən edilmişdir. Onların qiymətləri (1-4) tənlikləri vasitəsilə hesablanmış və müşahidə olunan sürətlər ilə müqayisədə alınan fərqlərin kvadratları cəminin minimizasiyası üsulu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Nəticədə aşağıda göstərilən Arreniuslu ifadələr alınmışdır.

$$K_I = 12.8 \exp\left(-\frac{37940}{RT}\right) \text{ mol/sm}^3 \text{ (kat). st. MPa}^2$$

$$K_{II} = 3.68 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{101850}{RT}\right) \text{ mol/sm}^3 \text{ (kat). st. MPa}^2$$

$$K_{III} = 8.68 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{95700}{RT}\right) \text{ mol/sm}^3 \text{ (kat). st. MPa}^2$$

$$K_{IV} = 8.68 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{93850}{RT}\right) \text{ mol/sm}^3 \text{ (kat). st. MPa}^2$$

Daha əlverişli bazis əldə etmək üçün (1-4) tənliklərində kinetik tərtiblərin dəyişdirilməsi və acar maddələrin stexiometrik əmsallar cədvəlinin yenidən qurulması bütün hallarda daha çox xəyata gətirib çıxarmışdır.

Daha sonra anizolun müxtəlif katalizatorlar (Pd-HSVM, Pd-HM, Pd, ZSM-5 və OMNİKAT-210P) iştirakı ilə katalitik çevrilməsi tədqiq edilmiş və bütün hallarda alınan katalizatların tərkibinin az fərqləndiyi müəyyən edilmişdir. Əsasən arenlər, fenol, krezol, ksilenol və bəzi hallarda polimetilfenollarda olan bu qarışıqlarda alınan məhsulların çıxımı katalizatorun tərkibindən və reaksiya şəraitindən çox asılıdır. Alınan trikrezol qarışığında m- və p- krezolların qatılığı Pd- HSVM olan halda 74.0 – 87.5% , Pd-HM iştirakı ilə 73.5-98.0% , Pd-ZSM -5 götürüldükdə 79.5-100 % , OMNİKAT-210P olan halda isə 63.0- 94.0% təşkil edir. Pd-ZSM -5 və sənaye katalizatoru iştirakı ilə anizolun məqsədyönlü izomerləşməsi atmosfer təzyiqində baş verdiyi halda digər katalizatorlar 0.5MPa təzyiqində daha çox fəallıq göstərirlər. 4 saylı cədvəldən görüldüyü kimi Pd-ZSM-5 katalizatoru iştirakı ilə 300<sup>0</sup>C-də anizolun krezola görə selektivliyi 90%, 360<sup>0</sup> C –də isə 85.0% olur. Müəyyən edilmiş şəraitdə (T-360<sup>0</sup> C, P- 0.5MPa, υ-0.6 st<sup>-1</sup>) Pd-seolit və hidrogen iştirakı ilə anizolun konversiyası 100 % krezola və ksilenola çevrilmə selektivlikləri uyğun olaraq 85.0% və 6.0% təşkil edir. Trikrezol qarışığında m- və p- krezolların qatılığı 98.8%, dikrezolda m-izomerin kütlə payı isə 78.6% olur. Görüldüyü kimi bu üsul digər üsulla müqayisədə dikrezolun alınmasında daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Fenol və metanola (metilformiata, metilefirinə və s.) əsaslanan iki mərhələli üsul texnoloji cəhətdən sadəliyi ilə fərqlənir və səmərəli sayıla bilər.

3- metilfenolu almaq üçün tədqiq etdiyimiz digər üsul fenol və metanoldan alınmış 2-metilfenolun və tərkibində m- izomer az olan krezol qarışığının Pd-ZSM-5 və OMNİKAT-210P katalizatorları iştirakı ilə izomerləşməsinə əsaslanır. Pd-ZSM-5 katalizatoru iştirakı ilə o-krezol OMNİKAT -210P ilə müqayisədə daha çox konversiyaya uğrayır və bu zaman alınan reaksiya məhsullarının və krezolun izomer tərkibi də bir-birindən fərqlənir. Pentasil növlü katalizator iştirakı ilə o-krezol daha yüksək selektivliklə (81.5%) m- və p- krezollara izomerləşir. Onun disproporsionlaşma reaksiyası ilə fenol və ksilenollara çevrilməsi aşağı sürətlə baş verir.

## Pd-ZSM-5 və OMNICAT - 210 P katalizatorları iştirakı ilə anizolun çevrilməsinin nəticələri

Temperatur, °C	Xüsusi yükləmə, st <sup>-1</sup>	Anizolun konversiyası %	Reaksiya məhsullarının çevrilmə selektivliyi					Trikrezol da m- və p-krezol- ların qatılığı	Dikrezolda m- krezolun qatılığı
			Aren- lər	Fenol	Krezol	Ksil- enol	Poli- metil fenol		
Pd- ZSM -5									
330	0.6	84.0	-	4.0	90.0	4.5	-	79.5	60.5
360	0.6	100	1.0	5.0	85.0	6.0	-	98.8	78.6
360	1.2	98.0	0.5	5.5	86.0	5.8	-	90.0	70.0
390	0.6	100	3.2	9.0	76.0	10.0	2.0	100	79.0
OMNICAT -210									
330	0.6	70.0	1.6	6.8	80.0	6.6	3.0	63.0	56.0
360	0.6	99.0	4.5	10.0	68.6	11.0	4.5	90.2	76.0
360	1.2	91.0	3.0	10.5	70.0	11.5	3.5	77.0	69.5
390	0.6	100	6.0	12.8	61.0	13.0	6.0	94.0	77.3

Sənaye katalizatorunun iştirakı ilə o- krezolun disproporsionlaşma reaksiyası isə kifayət qədər gedir. Krezolun fenola çevrilmə selektivliyinin 15-18%, ksilenola çevrilmə selektivliyinin isə 14.5-16.5% olması dediklərimizi sübut edir.

Katalitik krekinq katalizatoru iştirakı ilə o-krezol m- və p-krezollara daha az selektivliklə izomerləşir. Belə ki, Pd-ZSM-5 katalizatoru iştirakında alınan krezol qarışığındakı m- izomerin kütlə %-i 37.5-44.3%, OMNICAT-210P olan halda isə cəmi 30.2-36.1% təşkil edir. 2-metilfenolun izomerləşməsindən alınan m- və p- krezollar qarışığının çıxımı da Pd-ZSM-5 katalizatoru iştirakında daha yüksək (41.5-56.6%) olur.

Daha sonra hər iki katalizatorun aktivliyi krezol fraksiyasının izomerləşmə reaksiyasında tədqiq edilmişdir.

Fraksiya 1-in tərkibi kütlə % -i ilə o-55,5, m-27,2, p-17,2

Fraksiya 2- nin tərkibi kütlə % -i ilə o-86,0, m-2,7, p-11,3

5 sayılı cədvəldən görüldüyü kimi hər iki katalizator iştirakı ilə izomerləşməyə məruz qalan fraksiyalar yeni trikrezol fraksiyası əmələ gətirirlər ki, hər ikisində üstünlüyü m-izomer təşkil edir.

Pd-ZSM -5 olan halda trikrezolda o-izomerin qatılığı 41,0- 46,5% , OMNİKAT-210P katalizatoru olan halda isə 36-41,0% təşkil edir. Beləliklə, 2-metilfenolun və krezol fraksiyasının izomerləşməsi Pd-ZSM-5 seoliti iştirakı ilə daha selektiv baş verir. Alınan dikrezol fraksiyasında üstünlüyü m-izomer təşkil edir və alınan krezol izomerlərinin çıxımı tarazlıq çıxımına çox yaxındır.

Cədvəl 5

OMNİKAT-210 P və Pd-ZSM-5 katalizatorları iştirakı ilə krezol fraksiyalarının izomerləşməsindən alınan məhsulların kimyəvi tərkibi

Reaksiya şəraiti: T- 420 °C, P-1.0 MPa, υ- 0.5st<sup>-1</sup>,

$$M_{H_2} : M_{kr.fr.} = 6 : 1$$

Krezol fraksiyası	Tərkibi, kütlə %-i ilə						
	Arenlər	Fenol	Krezol			Ksilenol	Ağır fraksiya
			o-	m-	p-		
Katalizator –Pd-ZSM-5							
1	2.0	1.5	27.0	46.5	20.5	1.0	0.5
2	3.0	2.8	30.0	41.0	18.0	3.0	0.8
Katalizator –OMNİKAT -210 P							
1	2.5	3.5	25.5	41.0	22.0	3.5	1.0
2	2.0	5.0	35.0	36.0	15.0	4.8	1.5

Pd-ZSM-5 və sənaye katalizatorunun katalitik xassələri digər reaksiyada da, yəni, fenetolun məqsədyönlü izomerləşməsi ilə m-etilfenolun alınmasında da təfəsilatı ilə öyrənilmişdir. Bu katalitik sistemlər digər sistemlərlə müqayisədə (Pd-HM, Pd-CaY, dəmir ferrit , Pd-HSVM) daha önəmli nəticələrin əldə edilməsinə imkan vermişdir. Görüldüyü kimi hər iki katalizator iştirakı ilə fenetolun molekul daxili çevrilməsindən o-,m-,p- etilfenollar qarışığı əmələ gəlir. Pd-ZSM-5 olan halda alınan metilfenol qarışığında m-etilfenol və p-etilfenolların kütlə payları eyni olsalar da katalitik krekinq katalizatoru iştirakı ilə alınan qarışıqda 3-etilfenol 4-etilfenolu iki dəfə üstələyir (cədvəl 6). Triizomerdə isə 3- etilfenolun kütlə

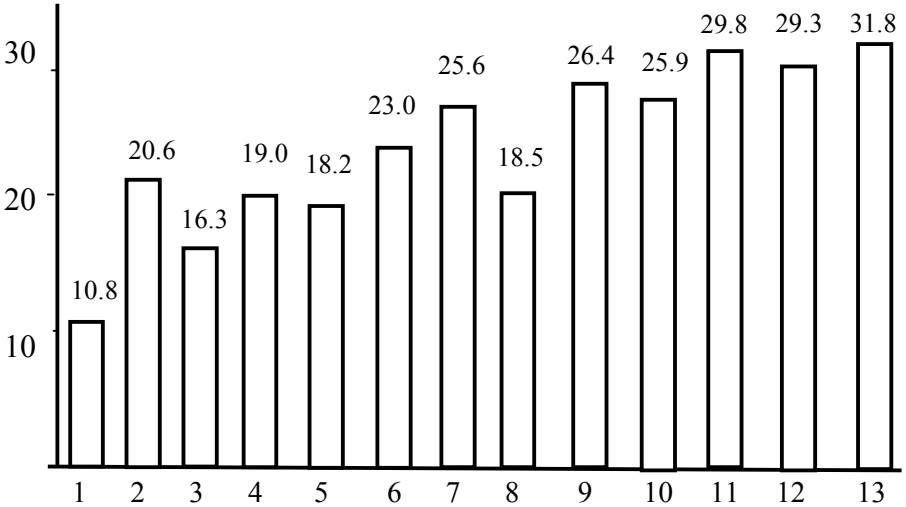
payı 2-etilfenoldan bir qədər çoxdur. Tədqiqatlar nəticəsində hər iki katalizatorun nəinki anizolun, həmçinin fenetolun da məqsədyönlü m-izomerləşməsində əhəmiyyət kəsb etdiyi müəyyən edilmişdir.

Cədvəl 6

Müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə fenetolun çevrilməsinin nəticələri

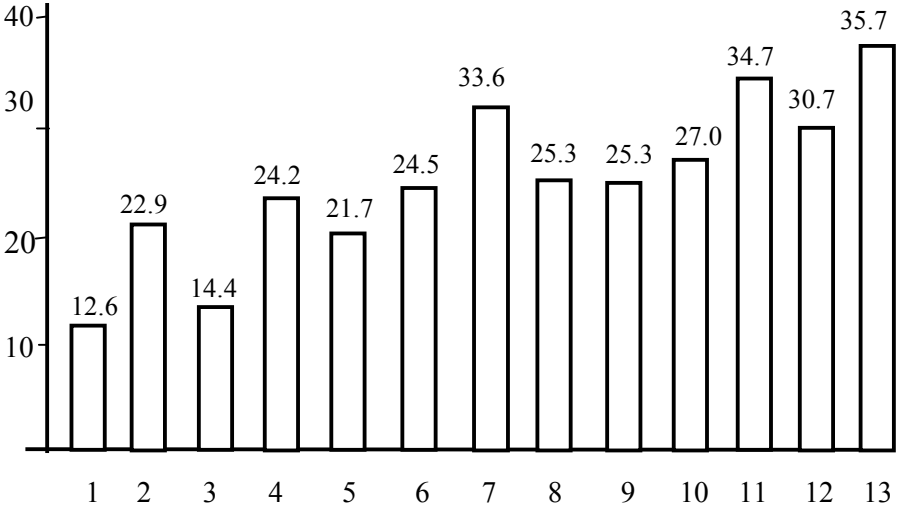
Reaksiya şəraiti və göstəricinin adı	Katalizator					
	Pd-ZSM-5			OMNIKAT-210P		
Temperatur, °C	380	380	400	380	380	400
Təzyiq, MPa	0.1	0.15	0.1	0.1	0.15	0.1
Həcmi sürət	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
Fenolun konversiyası	85.0	80.0	100	90.0	91.5	100
Alınmışdır, kütlə %-ilə						
Fenol	0.5	1.0	2.0	1.0	1.8	3.0
Fenetol	14.5	18.0	-	9.5	8.5	-
Krezollar	0.5	2.0	4.0	1.5	3.5	5.5
o-Etilfenol	42.0	37.5	35.5	34.0	31.0	29.0
m-Etilfenol	16.5	17.0	20.0	28.0	29.0	31.0
p-Etilfenol	17.0	16.5	18.0	16.0	15.0	14.0
dietilfenollar	5.0	5.4	10.0	6.0	6.7	8.0
Yüksək temperaturda qaynayan maddələr	3.0	1.6	5.0	2.5	3.0	5.5
Qaz + itki	1.0	1.0	2.5	1.5	2.0	3.0

Trikrezol fraksiyasını almaq üçün tədqiq edilmiş digər üsul fenolun metil və polimetilbenzollarla qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır. Aparılmış ilkin tədqiqatlar nəticəsində fenolun transmetilləşmə reaksiyası üçün əlverişli şərait müəyyən edilmişdir: T- 425-450°C, P-1.0 MPa, υ- 0.4-0.5 st<sup>-1</sup>, xammal komponentlərinin mol nisbəti 1:1. Müqayisəedici göstərici kimi başlanğıc və çevrilmiş fenola görə hesablanmış krezolun çıxımı və xammal komponentlərinin konversiyası qəbul edilmişdir.



Şəkil 1. OMNİKAT-210 katalizatoru işirakı ilə alınan krezolların başlangıç fenola görə çıxımı: (T – 425 °C, P – 1.0 MPa,  $\nu$  - 0.5  $\text{sr}^{-1}$ ).

Transmetilləşdirici agent: 1-toluol, 2 – o-ksilol, 3 – m-ksilol, 4 – p-ksilol, 5 – texniki ksilol fraksiyası, 6 – hemimellit, 7 – psevdokumol, 8 – mezitilen, 9- 1.2.3.4-tetrametilbenzol , 10 – durol, 11 – izoduro, 12- pentametilbenzol, 13 – heksametilbenzol.



Şəkil 2. Pd-ZSM-5 katalizatoru işirakı ilə alınan krezolların başlangıç fenola görə çıxımı, %.

Transmetilləşdirici agent: 1 – toluol, 2 – o-ksilol, 3 – m-ksilol, 4 – p-ksilol, 5 – texniki ksilol fraksiyası, 6 – hemimellitol, 7 – psevdokumol, 8 – mezitilen, 9-1.2.3.4.-tetrametilbenzol, 10 – durol, 11 – izodurool, 12- pentametilbenzol, 13 – heksametilbenzol.

Benzol molekulunda metil qruplarının sayının artması ilə OMNİKAT-210 P və Pd-ZSM-5 növlü seolitinin fenolun transmetilləşmə reaksiyasındakı katalitik xassələrinin dəyişməsi arasındakı aşkar edilmiş əlaqənin nəticələrinin təhlilindən aşağıdakı qanunauyğunluqlar müəyyən edilmişdir.

Pd-ZSM-5 katalizatoru sənaye katalizatorunu praktiki olaraq bütün katalitik xassələrə görə üstələyir. İlk növbədə krezollara görə çıxım və selektivliyin daha üstün olması gözə çarpır:

-hər iki katalizator iştirakı ilə transmetilləşmə reaksiyasında krezolların yüksək çıxım və selektivliklə alınması ilk növbədə benzol molekulundakı metil qrupların sayından və vəziyyətindən asılıdır. Daha fəal transmetilləşdirici agentlərə dimetilbenzollar içərisində o- və p-ksilolları, trimetilbenzoldan 1.2.4-trimetilbenzolu (psevdokumolu), tetrametilbenzoldan 1.2.3.5- tetrametilbenzolu (izodurool), penta- və heksametilbenzolları misal göstərmək olar. Passiv və ya qismən passiv polimetilbenzollara m- ksilol, 1.2.3- trimetil – və 1.3.5- trimetilbenzollar, 1.2.3.4- tetrametilbenzol aiddir.

-fenol-metil (polimetil)benzol sistemlərində əsasən iki rəqabətdə olan reaksiya baş verir. Əksər hallarda birinci, yəni fenolun metil və polimetilbenzollarla transmetilləşmə prosesi üstünlük təşkil edir. Transmetilləşdirici agentin quruluşundan, reaksiya şəraitindən və katalizatorun tərkibindən asılı olaraq metil və polimetilbenzolların disproporsionlaşma reaksiyası da bəzi hallarda sürətlənir. Aren molekulunda metil qruplarının sayı artdıqca ikinci növ çevrilmənin prosesdəki payı azalır.

-OMNİKAT-210P katalizatoru iştirakı ilə fenolun polimetilbenzollarla transmetilləşmə reaksiyasından alınan krezolların çıxımına görə (şəkil 1) metil və polimetilbenzollar aşağıdakı sıra üzrə düzülürlər: heksametilbenzol > izodurool >pentametilbenzol >1.2.3.4-tetrametilbenzol > durol > psevdokumol > hemimellitol > o-ksilol > p-ksilol > texniki ksilol fraksiyası > m-ksilol > mezitilen > toluol;

-Pd-ZSM-5 seolitinin krezolların alınmasında aktivliyi (şəkil 2) metil (polimetil)benzolun quruluşundan asılı olaraq aşağıdakı sıra üzrə azalır: heksametilbenzol > izodurool > psevdokumol > pentametilbenzol > durol >

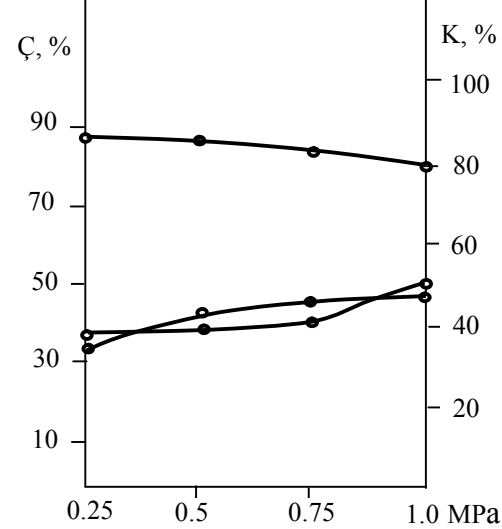
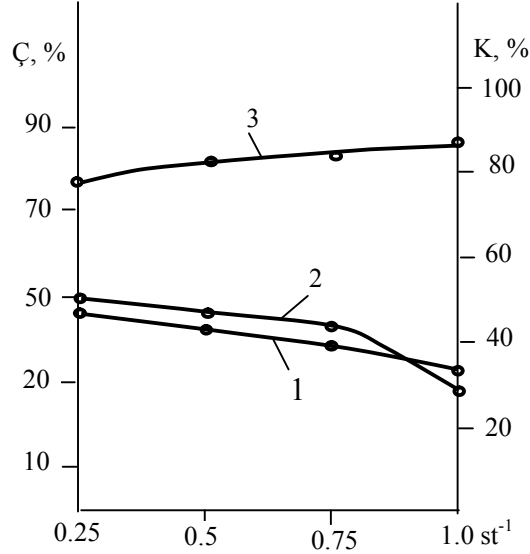
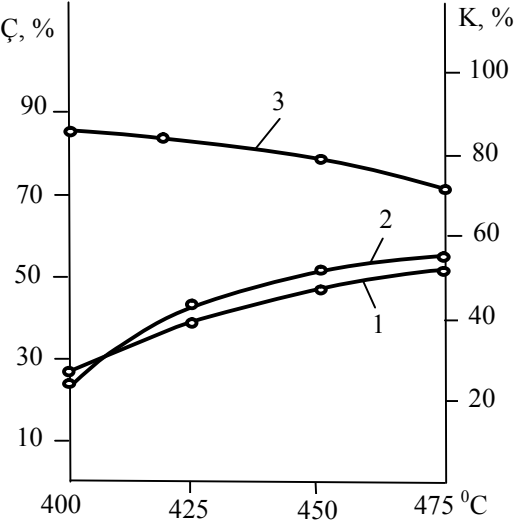


1.2.3.4-tetrametilbenzol > mezitilen > hemimelitol > p-ksilol > o-ksilol > texniki ksilol qarışığı > m-ksilol > toluol.

İlkin tədqiqatların nəticələrini əsas götürərək fenolun daha fəal transmetilləşdirici agentlərlə psevdokumol, durol, izodurool, 1.2.3.4-TRMB, PMB-la qarşılıqlı təsir reaksiyası təfəsilatı ilə tədqiq edilmişdir. Temperatur, təzyiq, xüsusi yükləmə və xammal komponentlərinin mol nisbətindən alınan krezolun çıxımı və tərkibinə təsiri öyrənilmiş və m-izomerin qatılığı çox olan trikrezol fraksiyasının alınması üçün optimal reaksiya şəraiti müəyyən edilmişdir.

Daha mütəhərrik metil qrupu olan izoduroolla fenolun qarşılıqlı təsir reaksiyasının praktiki cəhətdən daha çox əhəmiyyət kəsb etdiyi aşkar edilmişdir. Tədqiqatın nəticələrindən aydın olur ki, (şəkil 3,4,5) fenol və izodurool əsasında da trikrezolun yeni və selektiv (83,0%) katalitik alınma üsulu təklif edilə bilər. Müəyyən edilmiş şəraitdə ( $T=425^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0,75\text{ MPa}$ ,  $\nu = -0,75\text{st}^{-1}$ ) alınan krezol qarışığında izomerlərin kütlə payı (o-,m-,p-) aşağıdakı kimidir: 0,44 : 0,35 : 0,21

Deməli palladium pentasil katalizatoru iştirakı ilə polimetilbenzollar xüsusən də izodurool əsasında m-krezolun qatılığı kifayət qədər olan trikrezolun sintezi praktiki cəhətdən ümidvericidir. Tədqiqatların nəticəsi olaraq fenol və izodurool əsasında trikrezol qarışığının alınma prosesinin texnoloji sxemi də verilmişdir.



Şəkil 3. Fenolun izodurolla transmetilləşmə reaksiyasına temperaturun təsiri.

Katalizator – Pd-ZSM-5, P-0.75 MPa,  $\nu$ -0.75 st<sup>-1</sup>,  $\nu$ =1:1.

1. Fenolun konversiyası, %.
2. İzoduroulun konversiyası, %.
3. Çevrilmiş fenola görə hesablanmış krezolun çıxımı.

Şəkil 4. Fenolun izodurolla transmetilləşmə reaksiyasına xüsusi yükləmənin təsiri.

Katalizator – Pd-ZSM-5, P-0.75 MPa, T-425 °C,  $\nu$ =1:1.

1. Fenolun konversiyası, %.
2. İzoduroulun konversiyası, %.
3. Çevrilmiş fenola görə hesablanmış krezolun çıxımı.

Şəkil 5. Fenolun izodurolla transmetilləşmə reaksiyasına xammal komponentlərinin mol nisbətinin təsiri. Katalizator – Pd-ZSM-5, T-425 °C,  $\nu$ -0.75 st<sup>-1</sup>,  $\nu$ =1:1.

1. Fenolun konversiyası, %.
2. İzoduroulun konversiyası, %.
3. Çevrilmiş fenola görə hesablanmış krezolun çıxımı.

## NƏTİCƏLƏR

1. OMNIKAT- 210P, Pd-HSVM və Pd –ZSM-5 katalizatorları iştirakı ilə fenolun metanol və etanolla alkilləşmə reaksiyası tədqiq edilmiş, trikrezol və trietilfenol qarışıqlarının yüksək çıxım (37.0 - 42.0 %) və selektivliklə (78.5- 81.5 %) alınmasına nail olunmuşdur. Pd –ZSM-5 seoliti iştirakı ilə alınan trikrezol qarışığında m-izomerin qatılığı 25.6 %, krekinq katalizatoru iştirakı ilə alınan m- etilfenolun triizomerdəki qatılığı isə 35.0 % təşkil edir.

2. Nikel tərkibli seolitlər iştirakı ilə 3-metilfenolun etilənlə qarşılıqlı təsir reaksiyasında m-krezolun mono etil törəmələrinin, o cümlədən, 3-etil-5-metilfenolu (59.5 – 62.0 %) sintez etmək mümkün olmuşdur. Müəyyən edilmiş şəraitdə (T-360 °C, P-1.0-1.5 MPa, υ-0.5 st<sup>-1</sup>) m-krezolun konversiyası 49.5–55.5 %,alınan monoetil -3-metilkrezola görə reaksiyanın selektivliyi 90.0 % -ə qədər olmuşdur.

3. İlk dəfə olaraq nanoölçülü tərkib hissələrinə malik olan titan-rutenium oksid sisteminin katalitik xassələri fenolun metanol və metilformiatla qarşılıqlı təsir reaksiyalarında tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmiş mülayim reaksiya şəraitində əsasən anizol və o-krezolun alınması katalizatın sonrakı emalını sadələşdirir və bu məhsulların yüksək təmizliklə alınmasını təmin edir.

4. Pd–ZSM və TRK katalizatorlarının iştirakı ilə fenolun metilformiatla qarşılıqlı təsir reaksiyasında baş verən əsas və yan çevrilmələr müəyyən edilmiş və reaksiyanın anizola görə daha məqsədyönlü (79.0 – 96.0 %) getməsi təsdiq edilmişdir. Müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə anizolun katalitik çevrilməsi tədqiq edilmiş və bu reaksiyada Pd–ZSM-5 seolitinin hidrogen mühitində yüksək katalitik xassələr göstərməsi təsdiq edilmişdir. Müəyyən olunmuş şəraitdə tam çevrilmiş anizolun 98.8 % -i m- və p- krezollar əmələ gətirir və bu qarışıqda m- izomerin kütlə payı 78.6 % təşkil edir. Katalizatorun sabit iş müddəti 240 saatdır.

5. OMNIKAT- 210P və Pd –ZSM-5 katalizatorları iştirakı ilə krezolun katalitik çevrilməsi tədqiq edilmiş və hər iki halda izomerləşmə reaksiyasının üstünlük təşkil etdiyi və alınan krezol fraksiyasının əsas izomerinin m- krezol olduğu göstərilmişdir. Trikrezolda onun qatılığı Pd –ZSM-5 olan halda 41.0 -46.3 % OMNIKAT- 210P katalizatorunda isə 36.0 – 41.0 % təşkil edir. Dikrezol qarışığına gəldikdə pentasil olan halda m-krezolun qatılığı 69.5 %, sənaye katalizatorundan alınan m-izomerin

qatılığı isə 65.0 -70.6 % olur. Alınan praktiki göstəricilər krezolun tarazlıq çıxımına çox yaxındır.

6. Fenetolun məqsədli izomerləşmə reaksiyasında müxtəlif tərkibli metal oksid və seolit katalizatorlarının katalitik xassələri ətraflı öyrənilmişdir. Molekuldaxili və molekullarası çevrilmələrin baş verdiyi mürəkkəb reaksiya mühitində krekinq katalizatorunun izomerləşmə reaksiyasını daha selektiv apardığı alınan etilfenol qarışığında metilfenolun üstünlük (42.0 %) təşkil etdiyi, müəyyən edilmişdir.

7. Seçilmiş Pd-pentasil katalizatoru iştirakı ilə fenolun tri-, tetra, penta- və heksametilbenzollarla qarşılıqlı təsir reaksiyası tədqiq edilmiş, və krezolların sintezində polimetilbenzolların fəallığının aşağıdakı sıra üzrə azaldığı müəyyən edilmişdir. Heksametilbenzol > izodurool > psevdokumol > pentametilbenzol > durol > 1.2.3.4-tetrametilbenzol > mezitilen > hemimellitol .

8. Seçilmiş pentasil katalizatoru iştirakı ilə fenolun və izoduroolun qarşılıqlı təsir reaksiyası təfsilatı ilə tədqiq edilmiş, reaksiya şəraitinin alınan krezolun çıxımına və izomer tərkibinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmiş şəraitdə (T- 425 °C, P- 0.75 MPa, υ- 0.75 st<sup>-1</sup>) alınan krezol qarışığında izomerlərin kütlə payı o- : m- : p- aşağıdakı kimidir: 0.44: 0.35 :0.21. Nəticədə fenol və izodurool əsasında trikrezolun yeni və selektiv (83.0 %) katalitik alınma üsulu təklif olunmuş və texnoloji sxem verilmişdir.

### **Dissertasiyanın əsas müddələri aşağıdakı işlərdə əks etdirilmişdir.**

1. Ağayev Ə.Ə., Mütəllimova K.M., Nəsirova İ.M., Bayramov A.A. 3-metil və 4-metilfenollar qarışığının alınması /Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri Respublika Elmi konfransının materialları MPP-2009, Sumqayıt, 29-30 oktyabr, 2009, s. 65-66

2. Ağayev Ə.Ə., Qarayeva İ.E., Şaxtaxtinskaya P.T., Tağıyev D.B., Bayramov A.A. 3-metilfenolun etilənlə katalitik alkilləşdirilməsi / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri Respublika Elmi konfransının materialları MPP-2009, Sumqayıt, 29-30 oktyabr, 2009, s. 79-80

3. Ağayev Ə.Ə., Muradov M.M., Bayramov A.A. Seolitlər iştirakı ilə fenolun metanolla alkilləşməsi // Elmi xəbərlər, SDU, cild 9, № 3-4. 2009, s.22-23

4. Ağayev Ə.Ə., Расулов С.Р., Bayramov A.A. Целенаправленная изомеризация монометильных гомологов фенола // Нефтепереработка и нефтехимия (Москва), 2010, №9, с. 20-22
5. Шахтагинская П.Т., Ağayev Ə.Ə., Bayramov A.A. Каталитическое взаимодействие фенола с метилформиатом в присутствии рутенийтитанового контакта // Материалы Азербайджана-Российского симп. междун. участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 2010, 28-30 сентября, с. 62-63
6. Ağayev Ə.Ə., Qarayeva İ.E. Bayramov A.A. Fenolun metil və polimetilbenzollarla qarşılıqlı təsir reaksiyasının tədqiqi // SDU, Elmi xəbərlər, 2011, cild 11, №4, s. 41-48
7. Ağayev Ə.Ə., Мурадов М.М., Bayramov A.A. Каталитическое метилирование фенола // Журнал прикладной химии, 2011, Т. 84, вып. 1. Санкт-Петербург с. 107-110
8. Ağayev Ə.Ə., Bayramov A.A. 3-metilfenetolun katalitik çevrilməsi // BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının materialları. s.21
9. Ağayev Ə.Ə., Mütəllimova K.M., Şirinova X.N., Bayramov A.A. 3 - metil fenolun alınma texnologiyası /Материалы VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку, 2012, 3-6 октября, с. 161
10. Ağayev Ə.Ə., Şaxtaxtinskaya P.T., Bayramov A.A. Fenolun formaldehidlə katalitik qarşılıqlı təsiri /Monomerlər və Polimerlər Kimyasının Müasir Problemləri. II Respublika Elmi Konfransının materialları. Sumqayıt, 2012, s. 5-6
11. Nəzərova M.K., Mütəllimova K.M., Ağayev Ə.Ə., Bayramov A.A. Müxtəlif durulaşdırıcılar iştirakı ilə metilanizolların çevrilməsi /Akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Sumqayıt, 2013, 27-28 iyun s. 186
12. Ağayev Ə.Ə., Mütəllimova K.M., Şaxtaxtinskaya P.T., Əbdüləzimova Z.Ü., Bayramov A.A. Fenolun 1,2,3,4 tetrametilbenzol və pentametilenzolla qarşılıqlı təsiri // SDU, Elmi xəbərlər, Təbiət və texniki elmlər bölməsi. Sumqayıt, 2013, cild 13, №3, s. 27-31

Исследование и разработка способов получения  
низкомолекулярных мета-алкилфенолов

Исследованы различные каталитические способы получения низкомолекулярных мета-алкил (метил, этил) фенолов. В основу первого двухстадийного способа входит получение м-крезола из фенола и метанола или метилформиата. В первой стадии исследована реакция алкилирования фенола метанолом и метилформиатом в присутствии Pd-ZSM -5, титан-рутениевого оксидного нанокатализатора и модифицированного NaX. Над палладийсодержащем цеолите из фенола и метанола получено трикрезольная фракция содержанием м-изомера 25,6%. При взаимодействии фенола метилформиатом титан-рутениевый контакт позволяет синтезировать анизол селективностью 79,0 - 96,0% при относительно низкой температуре (240-280<sup>0</sup>С). Алкилированием фенола метанолом в присутствии выбранного модифицированного NaX получен анизол с высокой избирательностью и выходом ( $\leq 40,6\%$ ).

Во второй стадии процесса проведена избирательная изомеризация анизола в м-крезол над Pd-ZSM -5. В найденных условиях реакции внутримолекулярным превращением анизола образуется крезольная фракция с содержанием дикрезола (м- и п-изомеры) 79,5-98,8%. Концентрация м-изомера в дикрезоле достигает 78,6%.

Исследованы закономерности процесса, составлены основные маршруты реакции алкилирования фенола метанолом и получены кинетические уравнения, которые удовлетворительно описывают основные и побочные превращения, протекающие в условиях двухстадийного катализа, рассчитаны кинетические параметры процесса.

Аналогичным образом исследован и разработан двухстадийный способ получения этилфенолов с высоким содержанием м-изомера.

Исследована реакция алкилирования м-крезола этиленом в присутствии различных цеолитных катализаторов и установлено, что никельсодержащий высококремнеземный цеолит проявляет высокие каталитические свойства в селективном (50,0 -62,0%) синтезе 3-этил-5-метилфенола, при конверсии м-крезола 33,0-79,0% за проход.

В основе другого метода лежит процесс трансметилирования фенола полиметилбензолами в частности три-, тетра-, пента- и гекса-метилбензолами. Исследовано влияние температуры, давления, удельной нагрузки, мольного соотношения реагирующих веществ, строения трансметилирующего агента и состава катализатора на выход и изомерный состав полученных крезолов. Предложена гибкая технологическая схема получения смеси изомерных крезолов равновесными выходами на основе фенола и полиметилбензола.

## Research and development of ways of achieving low-molecular meta-alkylphenol

In the first stage was studied the reaction of alkyl-phenol methanol and methylformiat with the presence of Pd-ZSM-5, titanium oxid monocatalizator and modified NaX. By pallad containing silica from phenol and methanol was received threecresol fraction containing m – isomer 25,6%. With inter-action of phenol methylformiat titanium contact lets to synthesis anizol with selectivness 79,0-96,0% by relatively low temperature (240-280°C). Alkylation of phenol methanol with the presence . research and I work-out of methods receiving low molecular meta-alkil phenol. Different catalical methods of getting low molecular meta-alkil phenol are investigated/ to the basis of first two phasic methods includes receiving m-cresol from phenol and methanol or methyl formiat of the modificative NaX. Was received anizol with high election and exit ( $\leq 40,6\%$ ).

The choice izomerization anizol in m-cresol over Pd-ZSM-5 was held in the second stage of process. During the process of reaction inside molecular change of anizol appeared krezolina fraction with the content clicerola 79,5-98,8%. Concentration of m-izomer reaches in decrezola 78,6%.

The legithmacies of the process were investigated the main routes of reaction of alnulation of phenol by methanol were composed and kinetic equations which adequately describe. He min and collateral transformations according in conditions of two-stage catalysis were obtained/ kinetic parametrs of the process were calculated.

Analogically the two phasic way of receiving ethylphenol with high maintenance of m-isomer are investigated and developed.

Reaction of alkylation of m-cresol by ethylene in the presence of various tseolithykh of catalysts are investigated and established that nichel containings high silica 50,0-62,0% zeolite shows high catalitic properties in selective synthesis the 30rd ethyl methylphenol at conversion of m-crisol of 33,0-79% for pass.

In the base of other method the process of phenol transmethylation by polymethyl benzene is particularly tree, terra, penta, hexa methyl benzene.

An influence of temperature, pressure, specific loading, molar ration of reactong substances, struktures of the transmestrukture of an exist and isonerons composition, of the received cresols are investigated in the task.

The flexible technological scheme of receiving mix of isomerous are offered by equilibrium existing on the basis of phenol and polymethyl benzene.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМ. АКАД. Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

---

На правах рукописи

**Айсеф Аслан оглы Байрамов**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТА-АЛКИЛФЕНОЛОВ**

Специальность: 23 14. 01 - Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии химических наук

**БАКУ - 2014**