

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI akademik  
M.F.NAĞIYEV adına KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ KİMYA  
İNSTITUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**BİLQEYİS ADİL qızı İSMAYILOVA**

**SEOLİT KATALİZATORLARININ İŞTİRAKI İLƏ MALEİN,  
MONO- VƏ DİXLORMALEİN ANHİDRİDLƏRİNİN AŞAĞI  
MOLEKULLU ( C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ALİFATİK SPİRTLƏRLƏ EFİRLƏŞMƏ  
REAKSİYASININ KİNETİKA VƏ MEXANİZMİ**

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiya işinin

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKİ – 2018**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun " Ekoloji kataliz" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:**

k.ü.e.d., professor

**Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**

**Rəsmi opponentlər:**

k.ü.e.d., professor

**Etibar Hümət oğlu İsmayılov**

k.ü.e.d., professor

**Sevinc Əbdülhəmid qızı Məmmədخانова**

**Aparıcı təşkilat:**

Bakı Dövlət Universiteti,  
"Fiziki və Kolloid Kimya kafedrası"

Dissertasiyanın müdafiəsi " \_\_ " \_\_\_\_\_ "2018-ci il tarixində saat \_\_ da AMEA-nın akad. M.F. Nağıyev adına "Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun" nəzdindəki – D.01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti 113.

E-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az).

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

Avtoreferat " \_\_ " \_\_\_\_\_ "2018-ci il tarixində göndərilmişdir.

**D.01.021 Dissertasiya**

**Şurasının elmi katibi:**

k.ü.f.d., b.e.i.

**Sevər Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**İşin aktuallığı.** Neft və qaz emalı sənayesinin inkişafı onlar əsasında alınan maddələrin neft kimyasında geniş tətbiqlərini aktuallaşdırır. Butan, buten, aromatik karbohidrogenlər, benzol, toluol və onların müxtəlif xlorlu birləşmələrinin oksidləşməsindən malein turşusu və onun xlorlu analoqları alınır. Karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin və onların əsasında alınan poliefirlərin, bioloji aktiv birləşmələrin, dərman maddələrinin, plastifikatorların, boyaların və onlara əlavələrin alınmasında geniş tətbiq olunduğu məlumdur. Alınan birləşmələrin tərkibinə xlor atomlarının daxil edilməsi onlarda bir sıra xüsusi xassələrin- istiyə, soyuğa, yanmaya, aqresiv mühitə davamlılığın artmasına gətirib çıxarır. Mürəkkəb efirlərin alınması efirləşmə reaksiyaları ilə əsasən klassik üsullarla, mineral turşuların HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Luis turşuları ilə aparıldığından, avadanlıqların korroziyaya uğraması və bir sıra texnoloji çətinliklərin olması ilə səciyyələnir və bununla yanaşı alınan birləşmələrin çıxımları və təmizlik dərəcəsi də yüksək səviyyədə olmur. Neft kimya proseslərində seolit katalizatorları yüksək aktivliyi, selektivliyi və stabilliklərinə görə geniş tətbiq olunmaqdadırlar. Karbon turşularının spirtlərlə efirləşmə proseslərində də onlar geniş yer tutmağa başlamışlar. Bu baxımdan təbii və sintetik seolitlərdən mordenit, klinoptilolit, seokar, SVK, KMSP, ZSM-5-dən istifadə etməklə maye fazada heterogen katalizatorların iştirakında alifatik C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> spirtlərinin malein, mono- və dixlormalein turşu anhidridləri ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tədqiqi aktual problemlərdən hesab edilir. Efirləşmə reaksiyalarının dönər olması bu proseslərdə tarazlığın məqsədli məhsul kimi mürəkkəb efirlərin alınması istiqamətinə yönəldilməsi tələb olduğundan, efirləşmə reaksiyasında karbon turşuları əvəzinə onların anhidridlərinin götürülməsi prosesi mürəkkəb efirlərin alınması istiqamətinə yönəldir. Çox maraq doğuran və aktual proseslərdən hesab edilən məsələlərdən biri də seolit katalizatorlarının iştirakında C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərin malein, mono- və dixlormalein anhidridləri ilə efirləşmə reaksiyasının mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqidir.

**İşin məqsədi** malein, mono- və dixlormalein anhidridinin C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərlə efirləşməsi üçün yüksək aktivliyə malik seolit katalizatorlarının seçilməsi, prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının və mexanizminin müəyyən edilməsi, kinetik modelin tərtib olunmasından ibarətdir. Bu

məqsədi həyata keçirmək üçün aşağıdakı məsələlərin həll edilməsi nəzərdə tutulur:

- Efirləşmə reaksiyası üçün seolit əsaslı aktiv katalizatorlarının seçilməsi, onların  $H^+$  formaya keçirilməklə aktivləşdirilməsi
- Efirləşmə reaksiyasında seolitlərin və alınan maddələrin müasir fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiqi
- Efirləşmə prosesində katalizatorların dezaktivləşmə dinamikasının müəyyən edilməsi və regenerasiyasının aparılması
- Efirləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarının və reaksiyasının mexanizminin müəyyən edilməsi
- Efirləşmə prosesinin kinetik modelinin tərtib edilməsi və kinetik modelin parametrlərinin hesablanması
- Alınmış mürəkkəb efirlərin bioloji aktiv birləşmələr kimi aktivliklərin öyrənilməsi

**İşin elmi yeniliklərinə** malein, mono- və dixlormalein turşu anhidridləri ilə  $C_1$ - $C_4$  alifatik spirtlərinin efirləşmə reaksiyasının ilk dəfə olaraq seolit katalizatorların iştirakında həyata keçirilməsini aid etmək olar. Bir sıra seolit katalizatorların və onların modifikasiya edilmiş formalarının malein, mono- və dixlormalein turşu anhidridlərinin  $C_1$ - $C_4$  alifatik spirtlərlə ilə efirləşmə reaksiyalarında aktivlik sırası  $CaY < NaY < Klinoptilolit < NaX < KY-2 < Seokar < KMPS < SVK < HZSM$  müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, seolitlərin  $H^+$  forması daha yüksək aktivlik göstərir. Efirləşmə reaksiyasında spirtlərin reaksiyaya qabillik sırası- metanol  $>$  etanol  $>$  propanol-1  $>$  butano-1  $>$  propanol-2  $>$  butanol-2 və turşu anhidridinin aktivlik sırası isə belə,  $DXMA > MXMA > MA$  göstərilmişdir.

-Efirləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilərək prosesə temperaturun, reaksiya müddətinin, reaksiya komponentlərinin qatılığının, həlledicilərin təbiətinin təsiri müəyyən edilmişdir.

-Efirləşmə reaksiyasının klassik homogen turşu katalizi, kvazi homogen və heterogen kataliz mexanizmi ilə baş verməsi araşdırılaraq, efirləşmə reaksiyasının baş vermə mexanizmi üçün bir neçə fərziyyə irəli sürülmüş, kinetik model təklif edilmiş, onların diskriminasiyası aparılmış, təcrübi nəticələri daha yaxşı izah edən model seçilmiş, kinetik modelin parametrləri hesablanmışdır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti** Müvafiq dikarbon turşularının mürəkkəb efirlərinin alınması üçün aktiv seolit katalizatorlar seçilmişdir. Malein, mono və dixlormalein turşu anhidridlərinin seolit katalizatorların iştirakında C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtləri ilə efirləşmə prosesi həyata keçirilərək çox qiymətli və geniş tətbiq olunan maddələr-mürəkkəb efirlər alınmışdır. Alınmış birləşmələr tərkibinin çoxfunksiyalı olmasına görə bir çox polimerlərə, poliefirlərə əlavələr edilən maddələrin alınmasında və bioloji aktiv birləşmələr kimi istifadə oluna biləcəklər. Alınmış birləşmələrin antibakterial xassələri öyrənilmişdir və sonrakı tədqiqatlar üçün tövsiyyə edilmişdir. Xlorbenzol və xloroluolların katalitik oksidləşmə proseslərindən alınan xloranhidridlərin C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərlə seolit katalizatorlarının iştirakı ilə efirləşmə prosesi ardıcıl bir prosesdə birləşdirilərək prinsipli texnoloji sxem təklif edilmişdir.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin materialları əsasında 12 elmi məqalə, 14 konfrans – simpozium məruzələrinin tezisi çap olunmuşdur:

Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии Баку 3-6 октября 2012, I International Chemistry and Chemical Engineering Conference 17-21 April 2013 Baku, Akademik M.F.Nağıyevin 105 illik yubleyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransın materialları Bakı 2013, Ümummilli Lider Heydər Əliyev anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş Bakı Dövlət Universitetinin Konfransının materialları Bakı 2013, “Study of zeolite” European Applied Sciences Europäische Fachhochschule 2013 , volume 2 №9, St. Louis Missouri USA 2014, II Российский конгресс по катализу 2-5 октября Самара 2014, Baku World Forum Of Young Scientists 2014, Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91, 92, 95 ildönümünə həsr olunmuş Müasir Biologiya və kimyanın aktual problemləri konfransı 2014, 2015, 2018, Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubleyinə həsr olunmuş konfrans Oktyabr 2015, Ulusal Kimya Kongresi 15-21 Ağustos 2016, 29 Ulusal kimya Konqresi Ankara-ODTÜ 10-14 Eylül 2017

**Dissertasiyanın həcmi və strukturu.** Dissertasiya işi girişdən, beş fəsildən, ümumi nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işinin həcmi kompüter çapı ilə 166 səhifədən ibarətdir. İşdə 53 şəkil, 28 cədvəl və 180 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı vardır.

**I fəsil**də ədəbiyyat icmalında müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə efirləşmə reaksiyasının mexanizmi və kinetikasının ən son yenilikləri, malein, mono- (MXMA) və dixlormalein turşularının və onlar əsasında

birleşmələrin tətbiq sahələri verilmişdir. Mövzunun aktuallığı ədəbiyyat məlumatlarının analizi əsasında formalaşmışdır.

**II fəsildə** malein (MA), mono- (MXMA) və dixlormalein anhidridinin (DXMA) metil, etil, propil, butil spirtlər ilə efirləşmə reaksiyaları üçün katalizatorların seçilməsi və hazırlanmasına həsr olunmuşdur. Təcrübi qurğu tərtib edilmiş və analizlər (NMR, İQS, xromotoqrafiya, derivatoraf ) nəticələri verilmişdir.

**III fəsildə** malein, mono- və dixlormalein turşu anhidridlərinin seolit katalizatorlarının iştirakında metil, etil, propil, butil spirtləri ilə efirləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi şərh olunmuşdur.

**IV fəsildə** malein, mono- və dixlormalein turşu anhidridlərinin seolit katalizatorlarının iştirakında metil, etil spirtlərilə efirləşmə reaksiyalarının mexanizmi və kinetik modeli araşdırılır. Efirləşmə reaksiyasının kvazi homogen və heterogen kataliz mexanizmini əks etdirən dörd işçi fərziyyə irəli sürülmüş, onların diskriminasiyası aparılmış, kinetik model seçilmiş və onun parametrləri hesablanmışdır.

**V fəsildə** malein, mono və dixlormalein turşu anhidridlərinin seolit katalizatorlarının iştirakında C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərilə efirləşməsindən alınan mürəkkəb efirlərin bir sıra xassələrinin tədqiqi şərh olunmuşdur.

**Sonda** aparılan tədqiqatların nəticələri verilmişdir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

İki əsaslı karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin geniş tətbiq sahələrinin olması onların alınmasının yeni müasir üsullarının axtarışını aktual edir. Bildiyimiz kimi, efirləşmə reaksiyasında tarazlıq efirlərin alınması istiqamətinə yönəltmək üçün komponentlərin birinin miqdarının çox götürülməsi, karbon turşusu əvəzinə onun anhidridinin götürülməsi və alınan suyun reaksiya şəraitindən çıxarılması məqsədəuyğun hesab olunur. Reaksiya komponenti olan spirtin miqdarının çox götürülməsi arzu edilməz yan məhsulların alınmasına gətirsə də anhidridləri spirtlə yaxşı həll etmək üçün spirtlərin miqdarı bir qədər artıq götrülür. Digər tərəfdən reaksiyada alınan və onun dönərliyinə səbəb olan suyun müxtəlif azetrop qarışıqlarla benzol-su, toluol-su ilə reaksiya mühitindən çıxarılması həyata keçirilir. Eyni zamanda reaksiyaya karbon turşusu əvəzinə anhidridlərin götürülməsi də onların reaksiyada tam çevrilməsinə səbəb olunmaqla yanaşı olaraq

efirləşmə reaksiyasının tarazlığını mürəkkəb efirlərin alınması istiqamətinə yönəltmiş olur.

Təcrübələr defleqmatör, termometr və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş, həmçinin termostatla qızdırılması təmin olunan dördboğazlı kolba-reaktorda aparılır.

Efirləşmə reaksiyalarını aparmaq üçün ilkin olaraq temperatur intervalını 353- 453K, reagentlərin mol nisbətərini 1:8-ə qədər, reaksiya müddətini 1-10 saat və katalizatorun miqdarını, götürülən anhidridin miqdarının 1-10% qədər seçmişik. Reaksiya müddəti başa çatdıqdan sonra alınmış reaksiya qarışığı soyudulur, həm katalizator, həm də reaksiya məhsulları mühitdən ayrılır və analiz edilir.

Aldığımız maddələr və katalizatorlar fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə (NMR, İQS, xromotoqrafiya, derivatoraf) tədqiq edilmişdir. Alınmış efirlərə xas funksional qruplara xarakterik olan məlumatlar İQS, NMR vasitəsilə təsdiq edilmiş və ümumiləşdirilərək dissertasiyada cədvəl şəklində verilmişdir. Eyni zamanda ilkin komponentlərin İQS analizi aparılmışdır. Burada, yalnız DXMA-ya və C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH məxsus funksional qrupların yer alması görünür (685, 735, 1597sm<sup>-1</sup>, 1654sm<sup>-1</sup>, 1728sm<sup>-1</sup>, 1799sm<sup>-1</sup>). Müvafiq olaraq HCl ilə işlənmiş katalizator nümunələrindən ZSM-5-in özünün rentgen faza diaqramları da çəkilmişdir.

Bu seolit katalizatorunun etil spirti ilə dixlormalein anhidridinin efirləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirdikdən sonra (dezaktivləşməsinə məruz qalmamış) çəkilmiş İQ-spektrində elə bir ciddi dəyişikliklərin olmadığı müşahidə edilmişdir.

Dikarbon turşularının alifatik spirtlərlə efirləşmə reaksiyaları əsasən maye fazada aparıldıqdan reaksiya üçün həlledicinin seçilməsi önəm kəsb edir. Həlledicilər kimi benzol, toluol, xlorbenzol, asetonnitril, DMSO, DMFA, dioksan və müvafiq alifatik C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> spirtləri seçilmişdir. Bu həlledicilər əsasən malein, mono və dixlormalein anhidridlərini yaxşı həll edirlər, qaynama temperaturları kifayət qədər yüksəkdir, benzol və toluol isə efirləşmə reaksiyasından alınan su ilə azetrop qarışıq əmələ gətirərək onun reaksiya mühitindən çıxarmağa imkan verir.

İlkin olaraq malein anhidridinin metil spirti ilə efirləşmə reaksiyasını aparmaq üçün bir sıra təbii Aydağ və Cənnab yataqlarından mordenit, klinoptilolit və sintetik CaY, NaY, NaX, KY-2, Seokar, KMPS, SVK, ZSM-5 katalizatorları seçilmiş və yuxarıda qeyd olunan təcrübi üsulla 413K-də 3 saat müddətində aktivlikləri yoxlanılmışdır. Alınmış

nəticələrdən məlum olub ki, reaksiyanın əsas məhsulları olan mürəkkəb efirlərin çıxımları 50-60%-dən yuxarı olmur ki, bu da sulfat turşusu ilə müqayisə olunan dərəcədədir (cədvəl 12). Eyni zamanda MA-nın etil, propil, butil spirtləri ilə efirləşmə reaksiyasında da katalitik sistemlərin aktivlikləri öyrənilmişdir. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərin malein anhidridi ilə efirləşmə reaksiyalarına temperaturun, reagentlərin mol nisbətini, reaksiya müddətinin təsiri müəyyən olunmuşdur (cədvəl 1).

Ədəbiyyat materialları və ilkin analizlər mürəkkəb efirlərin çıxımlarının aşağı olmasını efirləşmə reaksiyaları üçün əsas aktiv mərkəzləri hesab olunan turşu mərkəzlərinin burada nisbətən az olması ilə izah etməyə imkan verir. Odur ki, efirləşmə reaksiyası üçün götürülən seolitləri H<sup>+</sup> formasına məlum üsullarla modifikasiya edərək, sonrakı təcrübələri onların iştirakı ilə aparmışıq.

Cədvəl 1.

Seolit katalizatorlarının MA-nın metil spirti ilə efirləşmə reaksiyasında aktivlikləri

Katalizator	SiO <sub>2</sub> /AlO <sub>3</sub> Silikat modulu	Konversiya, %		Malein turşusunun dimetil efrin çıxımı, %		Sadə dimetil efirin çıxımı, %
		MA	Spirt	MA görə	Spirtə görə	
CaY	4.2	20	30	20	10	14
NaY	4.0	25	40	25	12	20
NaX	8.7	30	50	30	26	25
Klinoptilolit	7.8	24	45	24	23	21
Mordenit	50	40	40	40	24	8
ZSM-5	50	65	70	65	23	18
Seokar-2	8.2	60	64	60	38	16
KY-2	4,5	50	60	50	30	20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	40	45	40	28	30
KMSP	6,0	60	65	60	38	22
SVK	8,0	65	50	64	38	16

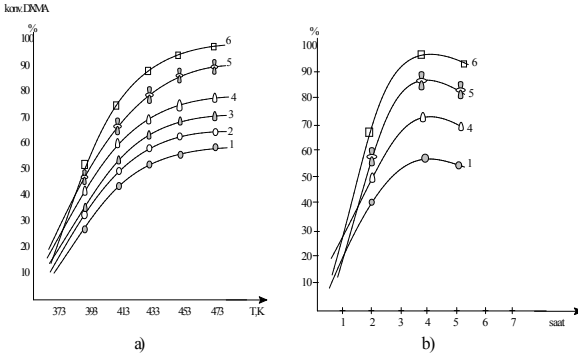
Apardığımız təcrübələrin nəticələrindən görünür ki, H<sup>+</sup> formaya keçən seolitlərin iştirakı ilə aparılan efirləşmə reaksiyalarında katalizatorun aktivlikləri 80-95%-ə, mürəkkəb efirlərin çıxımı isə 70-80%-ə çatır (şəkil



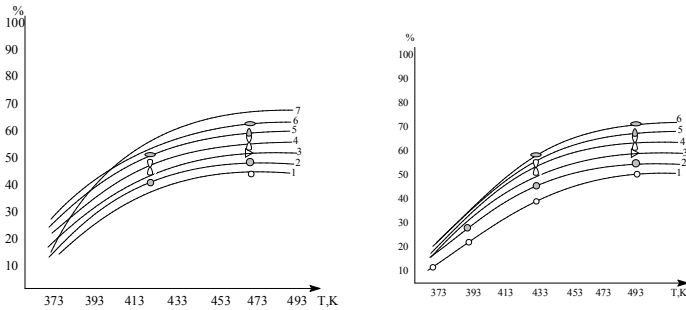
1-2). Aldığımız nəticələr əsasında C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərin malein, mono- və dioxlormalein anhidridləri ilə efirləşmə reaksiyaları üçün biz seolit katalizatorlarının aktivlik sırasını müəyyən etmişik:

NaX < Mordenit < Klinoptilolit < KY-2 < Seokar < KMPS < SVK < HZSM.

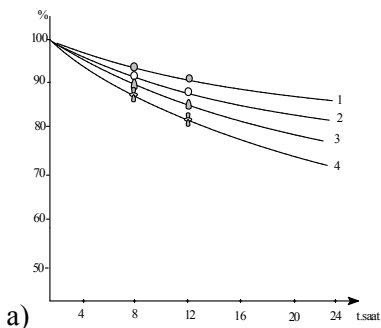
Qeyd etmək lazımdır ki, MA, MXMA və DXMA-nın C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> spirtlərlə efirləşmə reaksiyalarında zaman keçdikcə seolit katalizatorları dezaktivləşməyə uğrayırlar.



Şəkil 1. DXMA-nın metanol ilə efirləşmə reaksiyasında katalizatorların aktivliyinə temperatur (a) və reaksiya müddətinin (b) təsiri  
1. Mordenit, 2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3. KY-2, 4. KMPS, 5. SVK, 6. HZSM.



Şəkil 2. DXMA propanol-1 və butanol-1 ilə seolit katalizatorlarının efirləşmə reaksiyasında katalizatorların aktivliyi. 1. Mordenit, 2. Klinoptilolit, 3. KY-2, 4. Seokar, 5. KMPS, 6. SVK, 7. HZSM.



Şəkil 3. Seolit katalizatorunun efirləşmə prosesində dezaktivləşmə dinamikası : 1.HZSM, 2.SVK, 3.KMPS, 4.Seokar

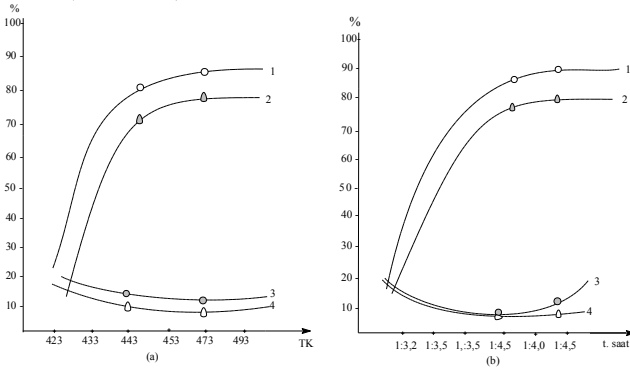
Tərəfimizdən bu reaksiyalarda dezaktivləşmə prosesinin dinamikası araşdırılaraq müəyyən edilmişdir ki, nisbətən yüksək aktivlik göstərən katalizatorlarda Seokar , KMPS, SVK, ZSM-5 ilk 10 saat ərzində aktivlik 8-10%, sonrakı 24 saat ərzində isə 20-24% azalır. Seolit katalizatorlarının aktivliyinin qismən də olsa azalmasının bir sıra amillərlə əlaqəli olması göstərilmişdir (şəkil 3). Belə ki, katalizatorların aktivliyin itirilməsinə seolit səthində aktiv mərkəzlərin reaksiya zamanı alınan su və az da olsa doymamış birləşmələrlə örtülməsi ilə baş verə bilər. Digər tərəfdən ilkin maddələrin tərkibindəki başqa maddələrin adsorbsiyasından da ola bilər. Dezaktivləşmiş katalizator nümunələrini reaktivləşdirmək məqsədi ilə onlar reaksiyalardan çıxarılarq bir neçə dəfə su ilə yuyulub 500-573K temperaturda 2 saat müddətində  $N_2$ , He mühitində qızdırılsa da, aktivliyi bərpa olunmamışdır. Odur ki tərəfimizdən katalizator nümunələri həm efirləşmə reaksiyasından əvvəl, həm də sonra reaksiya mühitinin təsirini müəyyənləşdirmək üçün differensial termiki analiz (DTA, DSC) üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Alınan nəticələrdən məlum olmuşdur ki, efirləşmə reaksiyası əvvəl katalizator nümunəsinin səthində heç bir birləşməyə rast gəlinmir, lakin efirləşmədən sonra spektrlərdən kifayət qədər çəki itkisinin olması görünür.

Bu nəticədən katalizatorun səthində və məsələlərində davamlı adsorbsiya olmuş suyun və səthdə adsorbsiya olunmuş reaksiyanın ilkin və son məhsullarının olunması aydınlaşır. Dezaktivləşmiş katalizator nümunələrini reaktivləşdirmək üçün yeni metodika işlənib hazırlanmışdır. Reaksiyadan çıxarılmış katalizator nümunəsi əvvəlcə tərəfimizdən isti benzol ilə Buxner qığında, daha sonra isə su ilə 6-8 dəfə yuyularaq otaq

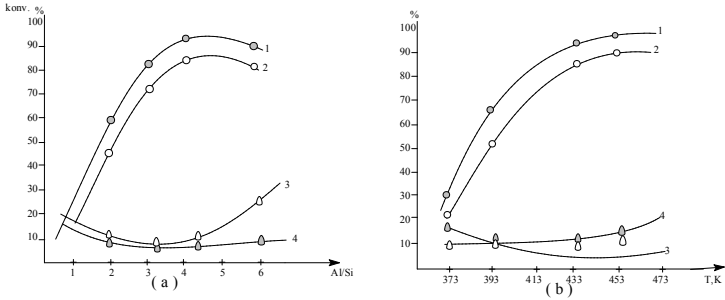
temperaturunda qurudulur. Bundan sonra 573K-də 2-3 saat mufel sobasında qızdırılır. Bu üsul ilə reaktivləşdirilmiş katalizator nümunəsi öz aktivliyini tam bərpa etmişdir.

İlk dəfə olaraq MXMA və DXMA-nın C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alfatik spirtlərlə SVK və HZSM seolit katalizatorlarının iştirakı ilə efirləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları geniş və hərtərəfli tədqiq edilmişdir. Şəkil 4-7 də kinetik parametrlərin geniş dəyişmə intervallarında temperatura 373-473K, ilkin komponentlərin (anhidrid : spirt)1:6.0 mol nisbətləri, reaksiya müddəti 1–6.0 saat, katalizatorun miqdarını 1-10% efirləşmə reaksiyasının gedişinə təsiri öyrənilmişdir. MXMA-nın əvvəlcə metil və etil spirti ilə SVK katalizatorun (H<sup>+</sup> forma) iştirakında efirləşmə reaksiyasına temperaturanın 373-473K-də şəkil 5. (a) və zamanın (b) təsiri öyrənilmişdir. KMPS, SVK, HZSM katalizator sistemlərinin iştirakı ilə efirləşmə reaksiyalarından alınan məqsədli məhsul olan mürəkkəb efirlərin çıxımı 60-70% -ə çatır və bu zaman MXMA –ın konversiyası 70-80% -ə bərabər olur. Bu nəticələr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> iştirakı ilə aparılan efirləşmə reaksiyası ilə müqayisədə xeyli yüksəkdir. Oxşar qanunauyğunluqlar MXMA-ın və DXMA-nın digər C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alfatik spirtləri ilə efirləşmə reaksiyasında da müşahidə edilir (şəkil 6-7).



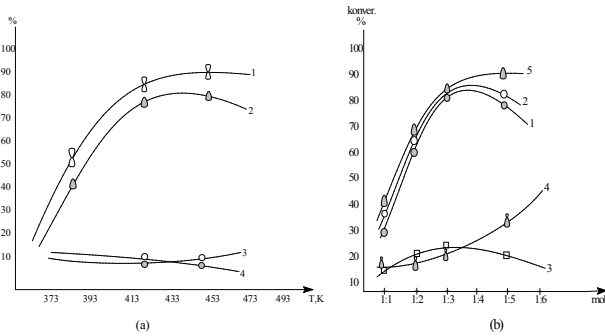
Şəkil 4. MXMA-ın etil (a) və (b) metil spirti ilə SVK katalizatorunun iştirakında efirləşmə reaksiya məhsullarının temperatur və zamandan asılılığı: 1-MXMA konversiyası, 2-MXMT DME, 3-MXMT MME, 4-sadə DME çıxımı.

Daha sonra bu katalizatorların iştirakında DXMA-nın C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alfatik spirtlərlə efirləşmə reaksiyası geniş tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr şəkil 5-7-də verilmişdir.



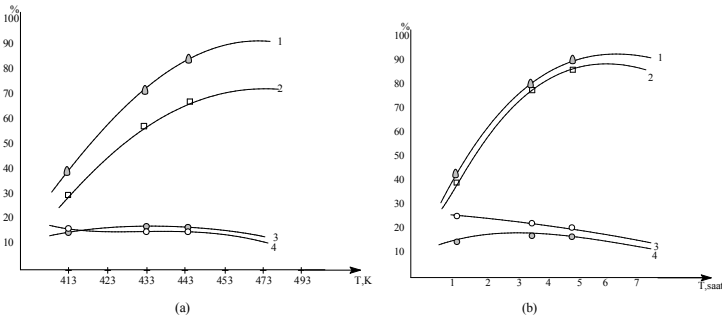
Şəkil 5. DXMA-nın metanol ilə HZSM katalizatorunun iştirakında efirləşmə reaksiyasına temperaturun (a) və reaksiya müddətinin (b) təsiri

1. DXMA-nın konversiyası
2. DXMT-ın dimetil efrinin çıxımı
3. DXMT-ın monometil efrinin çıxımı
4. Sadə dimetil efrinin çıxımı.



Şəkil 6. DXMA etanol ilə HZSM katalizatorunun iştirakında efirləşmə Reaksiyasına temperaturun (a), ilkin komponentlərin mol nisbətinin təsiri (b)

1. DXMA-nın konversiyası
2. diefrinin çıxımı
3. monoefirinin çıxımı
4. sadə efrinin çıxımı.
5. spirtin konversiyası.



Şəkil 7. DXMA-ın propanol-1 və butanol-1 ilə efirləşmə reaksiyasının gedişinə temperaturun (a) və reaksiya müddətinin (b) təsiri.

1. DXMA-ın konversiyası 2. diefirin çıxımı 3. monoefirin çıxımı  
4. sadə efirin çıxımı.

Burada da Seokar-2, Ky-2, SVK, KMPS və HZSM katalizator sistemləri yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər. Yalnız qeyd etmək lazımdır ki, MXMA-ın propanol-1 və butanol-1 ilə efirləşmə reaksiyalarına nisbətən propanol-2 və butanol-2 ilə efirləşmədə katalizatorlar daha yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər ki, bu da əsasən bu ikili spirtlərin molekulyar quruluşunda ki, sterik çətinliklərlə bağlı olaraq izah oluna bilər.

Cədvəl 2.

MXMA ilə C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərin SVK, HZSM katalizatorlarının iştirakında efirləşmə reaksiyasının müəyyən edilmiş optimal şəraiti

Alifatik spirt	Reaksiya temperaturu T, K	Katalizator	Reaksiya komponentlərinin nisbətləri, mol	MXMA konversiyası%	Mürəkkəb efirin selektivliyi%	Reaksiya məhsullarının çıxımı %		
						sadə efirlər	mono efirlər	diefirlər
metanol	413	SVK	1: 3,2	84	90	13	16	76
etanol	423	HZSM	1: 3,5	80	90	10	15	72
propanol-1	433	HZSM	1: 3,5	76	88	12	14	67
propanol-2	453	HZSM	1: 4,5	70	86	9	8	60
butanol-1	443	HZSM	1: 4,0	72	86	8	18	62
butanol-2	453	HZSM	1: 4,5	68	85	7	6	58

Cədvəl 3.

DXMA ilə C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərin HZSM katalizatorunun iştirakında efirləşmə reaksiyasının müəyyən edilmiş optimal şəraiti

Alfatik spirtlər	Spirit:DXM A mol nisbəti	Optimal Temperatur, K	DXMA konversiyas %	Mürəkkəb efirin sektivliyi, %	Reaksiya məhsullarının çıxımı%		
					sadə efirlər	mono efirlər	diefirlər
metanol	1:3,0	413	95	91	6	8	86
etanol	1:3,5	423	90	91	10	8	82
propanol-1	1:4,0	433	86	90	12	10	78
propanol-2	1:4,5	443	80	84	8	10	67
butanol-1	1:4,0	443	76	92	10	16	70
butanol-2	1:5,0	453	68	82	8	14	60

MXMA və DXMA-nın C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərin efirləşmə reaksiyalarına texnoloji parametrlərinin temperaturun, zamanın, mol nisbətinin, katalizatorun silikat modulunun və katalizatorların miqdarının təsiri tədqiqinin nəticələrindən onların ümumi qanunauyğunluqla dəyişməsi müəyyən edilmişdir. Mürəkkəb efirlərin maksimal çıxımını təmin edən optimal şəraitlər cədvəl 2-də və cədvəl 3-də verilmişdir.

Reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarını müəyyənləşdirdikdən sonra biz efirləşmə reaksiyalarının mexanizmini araşdırmağa başladıq. Ədəbiyyat materiallarında bir sıra mexanizmlər araşdırılıb. Efirləşmə reaksiyası maye fazada gətirdiyi üçün homogen katalizin qanunlarına tabe olan reaksiya mexanizmləri daha çox təklif olunur. Ədəbiyyatda sirkə turşusunun etil spirti ilə efirləşmə reaksiyasına uyğun olaraq spirtlərlə turşuların efirləşmə reaksiyalarını təhlili nəticəsində biz dixlormalein anhidridinin alifatik spirtlərlə efirləşmə reaksiyasının mexanizmində aşağıdakı prinsipləri özündə əks etdirən dörd işçi fərziyyə irəli sürmüşük.

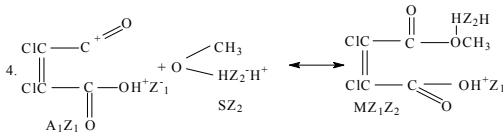
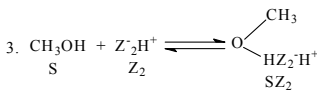
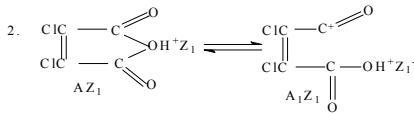
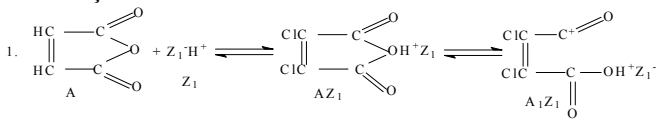
-Birinci fərziyyədə reaksiyanın hər iki komponenti maye fazada katalizatorun iştirakı ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

- İkinci fərziyədə güman eləmişik ki, anhidrid katalizatorun səthində adsorbsiya olunur, spirt maye fazadan reaksiyaya daxil olur.

-Üçüncü fərziyyədə fərz etmişik ki, hər iki reagent katalizatorun səthində müxtəlif H<sup>+</sup> mərkəzlərdə adsorbsiya olunaraq reaksiya heterogen katalizin Lenqmur-Xinşelvd mexanizmi üzrə baş verir.

-Dördüncü fərziyyədə seolit katalizatorların səthində H<sup>+</sup> mərkəzi ilə yanaşı OH<sup>-</sup> mərkəzlərinin də mövcud olduğunu nəzərə alaraq güman etmişik ki, reaksiyaya daxil olan spirt OH<sup>-</sup> mərkəzlərində adsorbsiya olunur. Eyni zamanda nəzərdə tutulur ki, DXMA-i əvvəlcə CH<sub>3</sub>OH ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq DXMT-nun monoefirini əmələ gətirir ki, o da öz növbəsində CH<sub>3</sub>OH-in yeni molekulları ilə reaksiyaya daxil olub DXMT-nun mürəkkəb efirini verir, başqa sözlə reaksiya ardıcıl reaksiya sxemi üzrə baş verir.

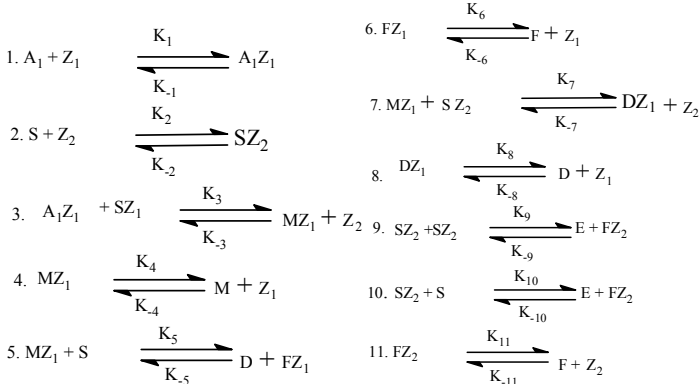
Üçüncü fərziyyədə irəli sürülən reaksiya mexanizmi aşağıda sxemdə verilmişdir.







Nəzərə alsaq ki, bu zaman aralıq komplekslərin çevrilmə sürətləri onların alınma sürətlərindən və ümumilikdə reaksiya sürətindən bir neçə tərtib yüksəkdir və onların bir neçə mərhələsinin birləşdirilməsi reaksiyanın ümumi mexanizminə xələl gətirmir, onda nisbətən sadələşmiş reaksiya mexanizmi sxemini alarıq.(1-2, 4-5 və 7-8 mərhələli birləşərək.)



$$\frac{dA}{dt} = -W_1$$

$$\frac{dA_1Z_1}{dt} = -W_1 - W_3$$

$$\frac{dS}{dt} = W_2 - W_5 - W_{10}$$

$$\frac{dSZ_2}{dt} = W_2 - W_5 - W_7 - W_9 - W_{10}$$

$$\frac{dMZ_1}{dt} = W_3 - W_4 - W_5 - W_7$$

$$\frac{dFZ_1}{dt} = W_5 - W_6$$

$$\frac{dZ_1}{dt} = -W_1 + W_4 + W_5 + W_6 + W_8$$

$$\frac{dDZ_1}{dt} = W_7 - W_8$$

$$\frac{dFZ_2}{dt} = W_7 - W_9 - W_{10} - W_{11}$$

$$\frac{dM}{dt} = W_4$$

$$\frac{dD}{dt} = W_5 + W_8$$

$$\frac{dF}{dt} = W_9 + W_{10}$$

$$\frac{dF}{dt} = W_6 + W_{11}$$

$$\frac{dZ_2}{dt} = -W_2 + W_3 + W_{11}$$

$$W_M = \frac{K_3 K_4 K_5 K_7 C_A \cdot C_S}{1 + K_1 K_2 C_A + K_2 C_S}$$

$$W_D = \frac{K_1 K_3 K_5 K_7 K_8 C_A \cdot C_S^2}{1 + K_1 K_2 C_A + K_2 K_3 \cdot C_S^2 + K_5 K_8 C_F}$$

$$W_S = \frac{K_9 K_{10} C_S^2}{1 + K_5 K_{11} C_S \cdot C_F}$$

Bu kinetik tənliklər sistemini həll etmək üçün "ПОИСК" və "Matlab" proqramından istifadə edilmişdir. Reaksiyanın  $k_{11}$  kinetik sabitlərini axtarışı Runqe-Kutta, Kutta-Meyerson metodundan istifadə edilməklə aparılmış və funksiyanın minimallaşdırılması kriteriyasından istifadə edilmişdir.

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{C_{i,j}^T - C_{i,j}^N}{C_{i,j}^N} \right)^2$$

Alınmış kinetik modelin parametrlərinin qiymətləri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 4).

Cədvəl 4.

Kinetik modelin parametrlərinin qiymətləri

K <sub>i</sub>	LnK <sub>0</sub>	T, K			E (Q)
		413	433	453	
K <sub>1</sub>	7,8·10 <sup>-2</sup>	5,2·10 <sup>-2</sup>	3,8·10 <sup>-2</sup>	0,8·10 <sup>-2</sup>	14,2·10 <sup>-2</sup>
K <sub>1</sub>	2,7·10 <sup>-2</sup>	5,4·10 <sup>-2</sup>	7,6·10 <sup>-2</sup>	9,1·10 <sup>-2</sup>	17,6·10 <sup>-2</sup>
K <sub>2</sub>	4,1·10 <sup>-2</sup>	6,3·10 <sup>-2</sup>	5,7·10 <sup>-2</sup>	4,2·10 <sup>-2</sup>	20,2·10 <sup>-2</sup>
K <sub>2</sub>	2,4·10 <sup>-2</sup>	2,8·10 <sup>-2</sup>	4,8·10 <sup>-2</sup>	7,3·10 <sup>-2</sup>	8,4·10 <sup>-2</sup>
K <sub>3</sub>	3,2·10 <sup>-2</sup>	3,6·10 <sup>-2</sup>	5,7·10 <sup>-2</sup>	8,1·10 <sup>-2</sup>	21,7·10 <sup>-2</sup>
K <sub>3</sub>	2,8·10 <sup>-2</sup>	4,7·10 <sup>-2</sup>	6,3·10 <sup>-2</sup>	8,7·10 <sup>-2</sup>	19,8·10 <sup>-2</sup>
K <sub>4</sub>	2,6·10 <sup>-2</sup>	3,7·10 <sup>-2</sup>	6,1·10 <sup>-2</sup>	7,3·10 <sup>-2</sup>	24,1·10 <sup>-2</sup>
K <sub>4</sub>	6,3·10 <sup>-2</sup>	7,2·10 <sup>-2</sup>	5,8·10 <sup>-2</sup>	4,2·10 <sup>-2</sup>	25,4·10 <sup>-2</sup>
K <sub>5</sub>	5,4·10 <sup>-2</sup>	3,4·10 <sup>-2</sup>	4,7·10 <sup>-2</sup>	7,1·10 <sup>-2</sup>	46,2·10 <sup>-2</sup>
K <sub>5</sub>	2,3·10 <sup>-2</sup>	5,3·10 <sup>-2</sup>	4,1·10 <sup>-2</sup>	3,4·10 <sup>-2</sup>	39,4·10 <sup>-2</sup>
K <sub>6</sub>	3,1·10 <sup>-2</sup>	2,6·10 <sup>-2</sup>	3,8·10 <sup>-2</sup>	5,3·10 <sup>-2</sup>	9,4·10 <sup>-2</sup>
K <sub>6</sub>	1,2·10 <sup>-2</sup>	7,4·10 <sup>-2</sup>	5,6·10 <sup>-2</sup>	4,7·10 <sup>-2</sup>	10,3·10 <sup>-2</sup>
K <sub>7</sub>	3,6·10 <sup>-2</sup>	4,5·10 <sup>-2</sup>	6,2·10 <sup>-2</sup>	8,5·10 <sup>-2</sup>	26,7·10 <sup>-2</sup>

K <sub>7</sub>	3,0 · 10 <sup>-2</sup> 0	4,2 · 10 <sup>-2</sup>	5,8 · 10 <sup>-2</sup>	7,8 · 10 <sup>-2</sup>	24,8 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>8</sub>	5,4 · 10 <sup>-2</sup>	5,1 · 10 <sup>-2</sup>	6,8 · 10 <sup>-2</sup>	8,4 · 10 <sup>-2</sup>	34,7 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>8</sub>	5,8 · 10 <sup>-2</sup>	7,3 · 10 <sup>-2</sup>	6,3 · 10 <sup>-2</sup>	4,8 · 10 <sup>-2</sup>	36,6 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>9</sub>	4,6 · 10 <sup>-2</sup>	5,2 · 10 <sup>-2</sup>	7,02 · 10 <sup>-2</sup>	8,4 · 10 <sup>-2</sup>	23,4 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>9</sub>	1,3 · 10 <sup>-2</sup>	6,3 · 10 <sup>-2</sup>	8,4 · 10 <sup>-2</sup>	4,1 · 10 <sup>-2</sup>	22,1 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>10</sub>	4,3 · 10 <sup>-2</sup>	5,0 · 10 <sup>-2</sup>	6,7 · 10 <sup>-2</sup>	8,7 · 10 <sup>-2</sup>	20,8 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>10</sub>	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	6,0 · 10 <sup>-2</sup>	6,2 · 10 <sup>-2</sup>	7,8 · 10 <sup>-2</sup>	19,7 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>11</sub>	1,7 · 10 <sup>-2</sup>	4,8 · 10 <sup>-2</sup>	6,3 · 10 <sup>-2</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	10,4 · 10 <sup>-2</sup>
K <sub>11</sub>	0,8 · 10 <sup>-2</sup>	7,8 · 10 <sup>-2</sup>	5,9 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	9,8 · 10 <sup>-2</sup>

Aparılmış tədqiqatların nəticələri əsasında və ədəbiyyat materiallarının analizinə əsaslanaraq dixlormalein anhidridinin metil spirti ilə efrirləşmə reaksiyasının izahı üçün irəli sürülmüş dörd işçi fərziyyəni ümumi şəkildə belə ifadə etmək olar.

Butün hesablamalar aparıldıqdan sonra biz bu 4- fərziyyənin məlum üsullarla diskriminasiyasını aparmışıq.

3.

$$\frac{dD_2}{dr} = D_2(\bar{X}_1 \bar{\theta}_2) \frac{dE_2}{dr} = E_2(X\theta_2) \quad 4. \frac{dD_4}{dr} = D_4(\bar{X}_1 \bar{\theta}_4) \frac{dE_4}{dr} = E_4(X\theta_4)$$

Burada  $\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2, \bar{\theta}_3, \bar{\theta}_4$  – maddələrin qiymətləndirmə faktorları, – təcürbi qurğunun idarə olunması parametrlərinin vektorudur.

Dixlormalein anhidridinin metil spirti ilə seolit katalizatorlarının iştirakında efrirləşmə reaksiyasının təcürbi nəticələrini daha yaxşı izah edən kinetik modeli müəyyən etmək üçün diskriminasiyanı apara bilən alqoritmdən istifadə edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $X_0$  tapılmış qiymətlərində qoyulmuş təcürbələrin nəticələri, sonra kinetik tənliyin sabitlərini və bütün modellər

üçün F-in qiymətlərini dəqiqləşdirməyə istifadə edilmişdir. Bu təcrübələrin ardıcılığı alqoritmədə göstərilən şərtlər

$$|F_1 - F_2 - F_3 - F_4| \geq \delta$$

yerinə yetirilənə kimi davam etdirilir. Alınmış nəticələr əsasında F-in minimal qiymətlərini təyin edən model əsas işçi model olaraq seçilir. Bu fərziyələrin diskriminasiyası həmçinin Bartler kriteriyası əsasında da aparılaraq əvvəlki diskriminant funksiyasının (F) qiyməti ilə müqayisə olunmuşdur. Ehtimal olunan modellərin diskriminasiyası ümumiləşdirilərək cədvəldə verilmişdir (cədvəl 5).

Cədvəl 5.

Fərziyələr əsasında modellərin diskriminasiyası

	I model	II model	III model	IV model
1	2	0,8	0,24	2,0
2	0,8	0,6	0,20	2,8
3	0,6	0,4	0,16	3,6
4	0,4	0,4	0,14	4,0

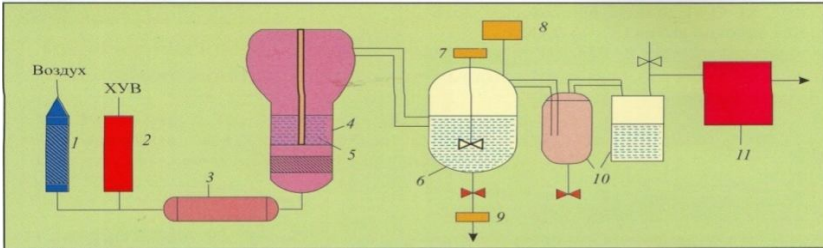
Burada müxtəlif modellər üçün F-in müxtəlif inteqrasiyalarda qiymətləri verilmişdir. Göründüyü kimi  $\delta=0,2$  verilmiş qiymətlərində III modelin təcrübi nəticələrə adekvat olması müşahidə edilir. Odur ki, kriterial funksiyanın  $R(\bar{X})$  lokal maksimum oblastında əlavə olaraq 4 təcrübə qoyulmuşdur ki, burada temperatura 433K-in, reaksiya müddəti isə 3 saata bərabər olmuşdur.

F funksiyasının qiymətlərindən görünür ki, üçüncü fərziyyədə xəta 8-10% , ikincidə 16-18% xəta təşkil edir, digərlərində isə daha çoxdur. Hesab etmişik ki, üçüncü fərziyyə bizim aldığımız təcrübi nəticələri daha yaxından izah edir.

Bundan sonra aldığımız mürəkkəb efirləri biz bir sıra yerlərdə tətbiq etmişik. Nəzərə alsaq ki, efirlərin tərkibindəki xlor atomları onlara xüsusi keyfiyyət verir, plastifikatorlara əlavələr kimi yoxlanılmış, həmçinin bioloji aktiv birləşmə kimi antimikrob, herbisid, funqisit xassələri tərəfimizdən öyrənilmişdir. Aldığımız nəticələrdən məlum olur ki, bir sıra mürəkkəb efirlər etalonla müqayisədə yaxşı nəticələr göstəririlər və sonrakı tədqiqatlar üçün məqsədəuyğun hesab olunurlar.

Bu tədqiqatlara əsasən ən yaxşı nəticələri DXMA-nın mürəkkəb dibutil efiri göstərdiyinə görə onun daha geniş alınması və tətbiqi məqsədə uyğundur. Ona görə də biz DXMA -nın alınması ilə dibutil efirinin alınması

texnologiyalarını bir prosesdə birləşdirmiş və yeni sxem təklif etmişik (şəkil 8).



Şəkil 8. Diclormalein turşusunun mürəkkəb efirinin birbaşa alınma texnologiyası.

1–hava quruducusu; 2–Xlorkarbohidrogenlərin tutumu; 3– qızdırıcı; 4– xlorbenzol və xloroluolun oksidləşmə reaktoru; 5–V-P-O/SiO<sub>2</sub> katalizator; 6–efirləşmə reaksiyasının aparılması üçün reaktor; 7–qarışdırıcı; 8–butil spirti üçün tutum; 9–hazır məhsulun tutumu; 10–qazlar və yüngül birləşmələr üçün tutum; 11–analizator

### ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Malein, mono- və diclormalein anhidridlərinin alifatik C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> spirtlərlə efirləşmə reaksiyasında bir sıra seolit katalizatorların NaY, CaY, klinoptilolit, mordenit, Ky-2, seokar, SVK, KMPS, HZSM aktivlik göstərmələri aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu seolitlərin H<sup>+</sup> formaları daha yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər.
2. Efirləşmə reaksiyasında katalitik sistemlərin aktivlik sırası NaX < CaY < Mordenit < Klinoptilolit < Seokar < KMPS < SVK < HZSM müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, katalizatorların seolit modulunun Si/Al=8-12-dən yüksək olması reaksiyanın parametrlərinə əsaslı təsir etmir. Eyni zamanda efirləşmə reaksiyası üçün götürülmüş alifatik spirtlərin reaksiyaya qabillik sırası da metanol > etanol > propanol-1 > butanol-1 > propanol-2 > butanol-2 belə müəyyən edilmişdir. Həmçinin turşu anhidridlərinin aktivlik sırası MA < MXMA < DXMA belə olmuşdur.
3. Malein, mono- və diclormalein anhidridlərinin alifatik C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> spirtlərlə efirləşmə reaksiyası 353-473K temperatur, 1-8 saat

reaksiya müddəti, anhidrid:spirt = 1: 6 mol nisbəti intervallarında tədqiq edilərək məqsədli məhsul olan müvafiq mürəkkəb diefirlərin maksimum çıxımlarını təmin edən optimal şərait müəyyən edilmişdir.

4. Efirləşmə reaksiyalarında aktiv seolit katalizatorlarının dezaktivləşmə dinamikası öyrənilərək dezaktivləşmənin səbəbi aydınlaşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, reaksiyadan alınan suyun miqdarı çoxaldıqca, dezaktivləşmənin sürəti artır. Katalitik sistemlərin reaktivləşmə üsulu müəyyənləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki,dezaktivləşmiş katalizator benzol ilə bir neçə dəfə işləndikdən və qızdırıldıqdan sonra əvvəlki aktivliyin bərpə edir.
5. Malein, mono- və dioxolmalein anhidridlərinin  $C_1$ - $C_4$  alifatik spirtlərlə efirləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, anhidridlərin qatılığının stexiometriyadan yüksək miqdarı reaksiyanın sürətinə o qədər də təsir etmir. Spirtlərin qatılığının da çox götürülməsi reaksiyanın sürətinə o qədər təsir göstərməyə də yan məhsul olan sadə efirlərin çıxımlarının artmasına gətirib çıxarır.
6. Mono və dioxolmalein anhidridlərinin  $C_1$ - $C_4$  alifatik spirtlərlə efirləşmə reaksiyasının mexanizmi araşdırılaraq dörd işçi fərziyyə irəli sürülmüşdür. Kvazi homogen və Lenqmyur-Xinşelvud mexanizmi ilə heterogen fazada baş verməsi nəzərdə tutulan mərhələləri mexanizmlər əsasında kinetik modellər tərtib edilmiş, Kunge-Kutta, Kutta-Meyerson üsulu ilə "Понск" və "Матлаб" proqramları əsasında onların kinetik parametrləri müəyyən edilmiş və diskriminasiyası aparılmışdır. Seolitlərin turşu aktiv mərkəzlərini nəzərdə tutan heterogen katalizin Lenqmur-Xinşelvud mexanizmi əsasında tərtib olunmuş kinetik modelin təcrübi nəticələrlə daha yaxşı uzlaşdığı müəyyən edilmişdir.
7. Xlorbenzol və xloroluolun vanadium əsaslı oksid katalizatorların iştirakında malein, mono- və dioxolmalein anhidridlərinə oksidləşməsi ilə onların  $C_1$ - $C_4$  alifatik spirtlərlə seolit katalizatorların iştirakında efirləşməsi bir texnoloji prosesdə birləşdirilərək aralıq məhsulları ayırmadan mürəkkəb diefirlərin alınması həyata keçirilmişdir ki, bu gələcəkdə efirlərin alınmasının

birbaşa prinsiplial texnologoyasının yaradılmasını təmin edəcəkdir.

8. Malein, mono- və dixlormolein anhidridlərinin C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alifatik spirtlərlə seolit katalizatorlarının iştirakında efirləşməsindən alınmış mürəkkəb diefirlərin bioloji aktiv birləşmələr (herbisid, funqisid, antimikrob) və polivinilxloridə plastifikator kimi xassələr göstərmələri müəyyən edilmiş, onların gələcəkdə daha geniş tətbiq edilmələri tövsiyə olunmuşdur.

**Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:**

1. İsmayılova B.A., Əfəndi A.C., Məlikova İ.H., Fərəcov H.M., Əfəndiyeva Ü.A. "Malein və xloromalein anhidridinin metil spirti ilə efirləşmə reaksiyası"//Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2010 №3, s.197-200.
2. İsmayılova B.A., Əfəndiyeva Ü.A., Məlikova İ.H., Aykan N.F., E.M.Babayev."Цеолитные катализаторы для этерификации малеин и дихлормалеинового ангидрида с этиловыми, метиловым спиртом"//Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии, Баку 3-6 октября 2012, с.159-160
3. İsmayılova B.A., Əfəndi A.C., Məlikova İ.H., Aykan N.F., Manafov M.R., Yunisova F.Ə., Babayev E.M. "Seolit katalizatorlarının iştirakı ilə dixlormalein anhidridinin metil, etil spirtləri ilə efirləşməsi"//I International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 17-21 April 2013, Baku, p.233-236
4. İsmayılova B.A., Əfəndi A.C., Məlikova İ.H., Cəfərov Z.R., Qədimova N.S, Aykan N.F. "Malein və dixlormalein anhidridinin metil və etil spirti ilə efirləşmə reaksiyası üçün katalizatorların seçilməsi və onların səthinin tədqiqi"//Akademik M.F.Nağıyevin 105 illik yubleyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransın materialları. Bakı, 2013, I cild, s. 225-229
5. E.M.Babayev, İsmayılova B.A., F.Ə.Yunisova, İ.H.Məlikova, A.C.Əfəndi "Etil spirtinin malein və dixlormalein anhidridi ilə eterifikasiyası" // Bakı Dövlət Universiteti. Ümummillii Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı il dönümünə həsr olunmuş "Kimyanın Aktual Problemləri" VII Respublika Konfransının materialları. Bakı 2013 s. 75-76

6. Rustamova J.T., Shikhliniskaya T.A., Aliyev S.A., Allahverdiyev İ.K., İsmayılova B.A., Efendiyeva X.A."Study of natural zeolite"// European Applied Sciences Europaische Fachhochschule , 2013 , volume 2. № 9, p. 59-60
7. Рустамова ДЖ.Т., Меликова И.Г., Насири Ф.М., Шыхлиниская Т.А., Кожарова Л.И, Исмаилова Б.А."Physico-chemical properties of natural zeolites anal-cimeand their application"//Applied and Fundamental studies Hosted by the Publishing House Science and Innovation Center April, St. Louis, Missouri, USA 2014, p 39-40
8. Исмаилова Б.А., Эфенди А.Дж., Меликова И.Г., Насири Ф.М., Юнусова Ф.А., Мамедова А.Б."Цеолитные катализаторы для этерефикации малеин и дихлормалеинового ангидрида с этиловым спиртом"// II Российский конгресс по катализу 2-5 октября 2014, Самара Сборник тезисов Том I с.198
9. Afendi A.C., Babayev E.M., Aykhan N, İsmayılova B.A, "Oxidation reactions of chlorobenzene and chloro toluene the presence of oxide catalyts"// Baku World Forum Of Young Scientists 2014, Baku, 26-31 may 2014, p. 143-145
10. Babayev E.M., Əfəndi A.C., İsmayılova B.A, Məlikova İ.H., Manafov M.R., Yunisova F.Ə."// Xlorbenzol və xlortoluolun oksid katalizatorlarının iştirakı ilə katalitik zərərsizləşdirilməsi" Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş Müasir Biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi konfrans 2014 II hissə s.105-108
11. İsmayılova B.A, Əfəndi A.C., Babayev E.M., Məlikova İ.H, Manafov M.R., Rustəmovə C.T. "Malein və dixlormalein turşusunun mürəkkəb efirlərinin alınması üçün aktiv katalizatorların seçilməsi"//Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş Müasir Biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi konfrans 2014 II hissə s.155-158
12. Rustamova Dzh.T., İsmayılova B.A., Alieva A.M., Efendi A.C. Malikova I.G. Babayev E.M. Shikhliniskaya T.T. Magerramova L.G." Conversion of methanol on natural zeolites and its modificaf forms"// European Journal of Analytical and Applied Chemistry Austria Villna №2 2015 p 42-45.



13. Əfəndi A.C., Babayev E.M., Məlikova İ.H., Aykhan N., İsmayılova B.A., Fərəcov H.M. "Aromatik birləşmələrin katalitik zərərsizləşdirilməsi" // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş Müasir Biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans 05-06 may2015 II hissə s. 66-69
14. Əfəndi A.C., Babayev E.M., İsmayılova B.A., Məlikova İ.H., Aykhan N., Fərəcov H.M., Yunisova F.Ə. "Polixloroluolların katalitik zərərsizləşdirilməsi" // Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubleyinə həsr olunmuş respublika elmi konfrans Oktyabr 2015 s. 30-31
15. A.C.Efendi, E.M.Babayev, F.M.Nasiri, B.A.İsmayılova, F.A.Yunisov "Selective Gas Phase Oxidation Of Monochlorotoluenes Over Modified Oxovanadium Systems Supported On Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> And SiO<sub>2</sub>"// 28<sup>th</sup> Ulusal Kimya Kongresi Özet Kitabı 15-21 Augustos 2016 p. 208
16. B.A.İsmayılova, A.C.Əfəndi, F.A.Yunisova, N.Aykan, E.M.Babayev "Seolit katalizatorlarının iştirakı ilə monoxloromalein anhidridinin metil spirit ilə efiləşmə reaksiyası"//Kimya Problemləri 2016(14)2 s.222-227.
17. A.C.Əfəndi, E.M.Babayev, F.A.Yunisova, B.A.İsmayılova, N.Aykan "Current State Of Catalytic Oxidation of Alkylaromatic ChloroHydrocarbons And Its Developoment Prospects"//Azərbaycan Kimya Jurnalı №2 2016.s.6-20.
18. A.C.Efendi, E.M.Babayev, İ.H.Malikova, B.A.İsmayılova, F.A.Yunisova, N.F.Aykan, A.M.Aliyeva "Gas-Phase Heterogeneous Catalytic Oxidation Of Chlorohydrocarbons" // Azərbaycan Kimya Jurnalı №3 2016 s193-204
19. Arif Javanshir Efendi, Elmira Maqsd Babayev, Fakhriyya Mashallah Nasiri, Bilqeyis Adil İsmayılova, Firuza Alasgar Yunisova "Selective Gas Phase Oxidation Of Monochlorotoluenes Over Modified Oxovanadium Systems Supported On Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>And SiO<sub>2</sub>"//JOTCSA Journal Of The Turkish Chemical Society 2016 s 597-605.
20. E.M.Babayev, A.C.Efendi İ.H Malikova, N.F.Aykan, İsmayılova B.A., " Selective Oxidation Of Chlorotoluenes To Chloro-Maleic

- Anhydrides Over Oxovanadium Catalysts"//Azərbaycan Kimya Jurnalı №4 2016 s.112-117.
21. İsmayılova B.A, A.C.Efəndi, D.B.Tagiyev, E.M.Babayev, A.M.Aliyeva, C.T.Rustamova, N.F.Aykan " Esterification of dichloromaleic anhydride with low molecular (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) aliphatic alcohol in the presence Zeolite catalysts" // Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology.JECET; March 2017 may 2017; Sec.A; Vol.6. No.2, p 122-127.
  22. Исмаилова Б.А., А.Дж. Эфенди, И.Г. Меликова, Л.Г. Мегеррамова, Ф.А. Юнисова, Э.М.Бабаев " Кинетическая модель и механизм этерификации дихлормалеинового ангидрида с этиловым спиртом в присутствии цеолитсодержащих катализаторов"//Азербайджанский Химический журнал №2, 2017.с 85-90
  23. Elmir Babayev, Arif Efendi, Dilqam Tağıyev, Adile Aliyeva, Bilqeyis İsmayılova, Fakhriyya Nasiri "Selective Oxidation of Dichlorotoluenes"// 29 Ulusal Kimya Kongresi. Ankara-ODTÜ KKM. Bildiri Özetleri kitabı 10-14 Eylül 2017 p.142-143
  24. Б.А.Исмаилова, А.Дж.Эфенди, И.Г.Меликова, Г.М.Фараджев, Э.М.Бабаев, З.Р.Джафаров, Н.Ф.Айкан "Технологические аспекты получения дибутиловых эфиров малеиновой, моно- и дихлормалеиновой кислот"//Azərbaycan Neft Təsərrüfatı 2017 s.48-52
  25. Б.А.Исмаилова, А.Дж.Эфенди, Э.М.Бабаев, И.Г.Меликова, Ф.А.Юнисова, Н.Ф.Айкан, Ф.М. Насири "Каталитическое окисление полихлорсодержащих бензолов и толуолов" //Azərbaycan Kimya Jurnalı №3. 2017 s74-79.
  26. А.Дж. Эфенди, Б.А. Исмаилова, И.Г.Меликова, Г.М.Фараджев, Ф.М. Насири, Дж.Т. Рустамова "Применение цеолитных катализаторов для этерификации малеинового дихлормалеинового ангидридов с пропиловыми спиртами " // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı 2017. s.52-56.



**Билгеис Адил кызы Исмаиылова**

**“Кинетика и механизм реакции этерификации малеинового, моно-и дихлормалеиновых ангидридов с низкомолекулярными алифатическими C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> спиртами в присутствии цеолитных катализаторов ”**

**Резюме**

Сложные эфиры карбоновых кислот и соединения на их основе имеют широкое применение в качестве биологически активных веществ, лекарственных перапаратов, добавок к пластификаторам, полиэфиров, лаков, красок и.т. Введение в молекулы этих соединений атомов хлора придают этим веществам особенные свойства, такие как негорючесть, устойчивость к агрессивным средам, термо- и холодостойкость. Привлечение цеолитных катализаторов для этерификации малеинового, моно- и дихлормалеинового ангидридов с C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алифатическими спиртами являются актуальной проблемой и увеличивает выход целевых продуктов. Выявлены ряды активности цеолитных катализаторов и показано, что H<sup>+</sup> форма цеолитов является более активной. Установлены ряды реакционной способности спиртов и ангидридов. Установлены оптимальные условия: температуры 413- 433К, время реакции 3-4 часа, соотношение компонентов равно 3-4 моль, обеспечивающие высокий выход сложных эфиров. Изучена динамика и причина дезактивации, предложен способ реактивации цеолитных катализаторов. Изучены кинетические закономерности реакции этерификации и механизм реакции этерификации. Предложены 4 гипотезы, отражающие квази гомогенную, гетерогенную стадии, учитывающие механизм Ленгмюра Хиншелвуда. Составлены схемы механизма, предложены кинетические модели, проведены дискриминация этих моделей, выбрана кинетическая модель, наиболее близко описывающая экспериментальные результаты.

Составлена принципиальная технологическая схема получения сложных эфиров дихлормалеиновой кислоты. Исследованы свойства

полученных сложных эфиров в качестве биологически активных соединений и рекомендована дальнейшая их разработка.

**Bilqeyis Adil İsmaylova**

**"Kinetics and mechanism of etherification reaction of maleic, mono- and dichloromaleic anhydrides with low-molecular aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcohols in the presence of zeolite catalysts"**

**Summary**

Esters of carboxylic acids and their derivatives have wide application as biologically active substances, medicines, additives to plasticizers, polyesters, varnishes, paints, etc. The introduction of chlorine atoms into the molecules of these compounds gives these substances special properties such as incombustibility, resistance to aggressive media, thermal and cold resistance. The application of zeolite catalysts for the etherification of maleic, mono- and dichloromaleic anhydrides with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> aliphatic alcohols is an urgent problem and entralls the yield target products. Sequences of activity of zeolite catalysts are revealed and it is shown that the H<sup>+</sup> form of zeolites is more active. The series of reactivity of alcohols and anhydrides have been established. The optimal conditions are established: temperatures of 413-433 K, reaction time 3-4 hours, the components ratio is 3-4 moles, ensuring a high yield of esters. The dynamics and deactivation are studied, a method for the reactivation of zeolite catalysts is proposed. The kinetic regularities of the esterification reaction are studied. Four hypotheses are proposed reflecting quasi-homogeneous, heterogeneous stages, taking into account the Langmuir-Hinshelwood mechanism. Schemes of a mechanism are designed, kinetic models are proposed, discrimination is carried out for these models, a kinetic model is chosen which most closely describes the experimental results.

The principal technological scheme for the preparation of esters of dichloromaleic acid is made. The properties of the esters obtained as biologically active compounds are studied and their further development is recommended.

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

---

*На правах рукописи*

**Билгеис Адил кызы Исмаилова**

**Кинетика и механизм реакции этерификации  
малеинового, моно-и дихлормалеиновых ангидридов с  
низкомолекулярными алифатическими C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> спиртами  
в присутствии цеолитных катализаторов**

Специальность: 2316.01– ❖ Химическая кинетика и катализ❖

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химическим наукам

**БАКУ– 2018**

