

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ**  
**SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

---

**Əlyazma hüququnda**

**XURAMAN NƏRİMAN QIZI ŞİRİNOVA**

**OKSİD KATALİZATORLARINDA DİMETİLFENOLLARIN**  
**METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ İLƏ**  
**TRİMETİLFENOLLARIN**  
**ALINMA PROSESİNİN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI**

**3303.01- Kimya texnologiyası və mühəndisliyi**

**Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün**  
**təqdim edilmiş dissertasiyanın**

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

**SUMQAYIT – 2018**

Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universitetinin Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:**

kimya üzrə elmlər doktoru,  
**professor Ə.Ə.Ağayev**

**Rəsmi opponentlər:**

kimya üzrə elmlər doktoru,  
**professor E.İ.Əhmədov**

texnika üzrə elmlər doktoru,  
**M.M.Səmədov**

**Aparıcı təşkilat:**

AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına  
Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun  
“Tsikloalkilfenolların kimyası və texnologiyası”  
laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2018-ci il saat \_\_\_\_\_ da Sumqayıt Dövlət Universiteti nəzdində FD.02.29 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 5008, Sumqayıt şəhəri, 43-cü məhəllə  
Dissertasiya ilə Sumqayıt Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2018-ci ildə göndərilmişdir.

**FD.02.29 Dissertasiya Şurasının  
elmi katibi, k.f.d.**

**dos. M.M.Mustafayev**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Üzvi birləşmələrdə karbonlu skeletin yaradılması və dəyişdirilməsində istifadə olunan üsullardan biri də alkilləşmə reaksiyasıdır. Bu reaksiya ilə müxtəlif üzvi birləşmələrin, o cümlədən, aromatik birləşmələrin alkil törəmələrinin alınması sənaye miqyasında tətbiq olunmuşdur. Belə birləşmələrə fenolların bəzi alkil törəmələrinin (2-metilfenol, 2,6-dimetilfenol, 2,6 diüçlübutil 4- metilfenol və s.) istehsalını misal göstərmək olar.

Fenolun mono-, di- və trimetilhomoloqları fenol qatranları, ionsuz SAM, polimerlərə əlavələr, yapışqanlar, pestisidlər və digər sənaye əhəmiyyətli məhsulların alınmasında geniş istifadə olunur.

Əvvəllər əsas xammal mənbəyi daş kömür qatranı olan bu birləşmələrin sonradan sintezinə ehtiyac duyulmuş və bu sahədə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində fenolun metil homoloqlarının sulfolaşma, oksidləşdirici dekarboksilləşmə, metilləşmə üsulları ilə alınma prosesləri işlənib hazırlanmışdır. Əsasən mono- və dimetilfenolların alınmasına həsr olunmuş bu işlər bir sıra texnoloji və ekoloji çətinliklər, iqtisadi məhdudiyətlər üzündən geniş vüsət almamış və digər qiymətli metilfenolların, o cümlədən, trimetilfenolların fərdi izomerləri və məqsədyönlü izomer qarışıqlarının alınması istiqamətinə də az diqqət yetirilmişdir.

Ona görə də son illər daha çox əhəmiyyət kəsb edən metilfenolların, o cümlədən, 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenolların effektiv alınma üsulunun işlənib hazırlanması aktual olub xüsusi maraq kəsb edir. Bu üsulun dimetilfenolların metanolla alkilləşmə reaksiyasına əsaslanması və bu məqsədlə fəal, selektiv və yüksək istismar xassələrinə malik olan katalizatorların alınması istifadə edilməsi məsələnin müsbət həllinə təkan verə bilər.

Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət, Universitetinin Kimya və biologiya fakültəsində aparılan elmi-tədqiqat işlərinin mövzusunə uyğun yerinə yetirilmişdir. (Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrası. Dövlət qeydiyyatı № 0111Az 2200, 22.05.2014).

**İşin məqsədi.** Müxtəlif tərkibli katalizatorlar iştirakı ilə dimetilfenolun bütün izomerlərinin metanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi, alınması seçilmiş katalitik sistem iştirakı ilə bu reaksiyanın qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığının alınma prosesinin işlənib hazırlanmasıdır.

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

- ferrit katalizatorları ( $\text{MFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) iştirakı ilə 2.6- və 3.5-dimetilfenolların

metanolla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqi.

- katalizatoradakı ikivalentli metalın (Mg, Co, Zn, Cu) və aktiv kütlənin ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) qatılığının (18-40 kütlə %) 2.6- və 3.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasındakı aktivlik və selektivliklərinin öyrənilməsi.

-ferrit katalizatorunun modifikasiyası ilə onların katalitik və istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması.

-sinklə modifikasiya olunmuş kobaltferrit katalizatoru ( $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; SMOKF) iştirakı ilə dimetilfenolların metanolla alkülləşməsi ilə trimetilfenolların fərdi və izomer qarışıqlarının alınması.

-Y və H-mordenit katalizatorlarının nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş nümunələrinin tərkibinin 3.5- və 2.3-dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasına təsirinin öyrənilməsi.

-seçilmiş Pd, H- mordenit katalizatorlarının dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasındakı aktivliyinin öyrənilməsi.

-SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2.6- dimetilfenolun metanolla alkülləşmə prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, kinetik modelinin tərtib edilməsi, adekvatlığının yoxlanılması və nəzəri texnoloji optimallaşdırılmasının aparılması.

-SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2.6- dimetilfenol və metanol əsasında 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığının alınma prosesinin prinsipal texnoloji sxeminin hazırlanması.

**Tədqiqat üsulları.** Dimetilfenollarınmetanolla alkülləşmə reaksiyası tərpnəmz laylı katalizatoru olan reaktorda həyata keçirilmiş, kinetik tədqiqatlar isə diferensial reaktorlu qurğuda aparılmışdır. Xammal, aralıq və son məhsulların, həmçinin katalizatorların analizində rektifikasiya, qaz-mayə xromato-qrafiyası, PMR və İQ spektroskopiyadan istifadə edilmişdir.

**Elmi yenilik.** Dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında ilk dəfə olaraq üçlü ferrit katalizatorlarının, nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş Y və mordenit növlü seolitlərin katalitik xassələri öyrənilmişdir.  $\text{MFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tərkibli katalizatorunda ikivalentli metalın (Mg, Zn, Co, Cu) və aktiv kütlənin qatılığının (18-40% kütlə) 2.6- və 3.5-dimetilfenolların metilləşmə reaksiyasına təsiri öyrənilmiş, seçilmiş tərkibli kobaltferrit katalizatorunun katalitik və istismar xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün onun modifikasiya aparılmış və onun optimal tərkibi  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$

$\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  müəyyən edilmişdir. 2.3 və 3.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş CaY və H-mordenitlərin katalitik xassələrinin müqayisəli təhlili nəticəsində Pd, H-mordenit katalizatoru seçilib əsaslandırılmışdır. Müqayisəli təhlil nəticəsində yaradılmış SMOKF katalizatoru iştiraki ilə dimetilfenolların metanolla alkülləşməsi nəticəsində trimetilfenolların bütün izomerlərinin əhəmiyyətli sintezi həyata keçirilmişdir. Bu katalitik sistemin tətbiqi ilə 2.6-dimetilfenol və metanol əsasında 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenolların alınma reaksiyasının qanunauyğunluqları öyrənilmiş əsas və yan çevrilmələrinin təbiəti aşkar edilmiş, kinetik tədqiqatlar aparılaraq kinetik sabitlər hesablanmış və kinetik model alınmışdır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Seçilmiş Pd, H-mordenit və SMOKF katalizatoru iştiraki ilə dimetilfenolun müvafiq izomeri müəyyən edilərək onun metanolla qarşılıqlı təsirindən trimetilfenolların fərdi izomerləri və izomer qarışıqlarının praktiki əhəmiyyət kəsb edən göstəricilərlə alınması üçün reaksiya şəraiti müəyyən edilmişdir. SMOKF iştiraki ilə 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə prosesinin nəzəri texnoloji optimallaşması adekvat kinetik model əsasında aparılmış, 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığının 90.5-94.7% selektivliklə və 33.5- 45.2% çıxımla alınma üsulu işlənilib hazırlanmış və prinsiplə texnoloji sxemi verilmişdir.

**İşin aprobeiasyası.** Dissertasiya işinin nəticələri aşağıda qeyd olunan elmi konfranslarda məruzə edilmişdir: “Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə sənaye ilinə həsr olunmuş VIII ənənəvi beynəlxalq elmi konfransda (Sumqayıt -2014); Akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtgü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda keçirilmiş respublika elmi konfransında (Bakı-2015); M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransında (Bakı -2016); Akademik B.Q.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Neft-kimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz mövzusunda keçirilmiş beynəlxalq elmi texniki konfransda (Bakı-2017); “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” mövzusunda keçirilmiş beynəlxalq elmi konfransda (Sumqayıt-207).

**Nəşr edilmə.** Dissertasiyanın mövzusunda dair 6 elmi məqalə və 5 məruzə təzisi nəşr edilmişdir.

**Dissertasiyanın quruluşu və həcmi.** Dissertasiya giriş, 6 fəsil, nəticələr və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Dissertasiyanın ümumi həcmi 29 şəkil, 28 cədvəl və 121 adda mənbədən ibarət ədəbiyyat siyahısı da daxil olmaqla 149 səhifə təşkil edir.

Birinci fəsildə fenolların metanolla alkülləşmə reaksiyası ilə mono-, di- və trimetilfenolların alınması istiqamətində aparılmış elmi tədqiqatların tənqidi təhlili verilmiş və bu reaksiyaların kinetikasi və mexanizmi barədə nəşr olunmuş elmi işlər araşdırılmışdır. İstifadə olunan xammal komponentlərinin fiziki xassələri, təcrübələr və analizlərin aparılma qaydaları və katalizatorların alınması ilə bağlı məlumatlar ikinci fəsildə verilmişdir.

Ferrit katalizatorlarının optimal tərkibinin müəyyən edilməsi, dimetilfenolların metanolla alkülləşməsində onların aktivliklərinin tədqiqi, katalizatorların katalitik və istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədilə aparılmış modifikasiyanın nəticələri üçüncü fəsildə verilmişdir.

Dördüncü fəsildə ksilenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş CaY və H- mordenitin katalitik xassələri müqayisəli şəkildə təhlil edilmiş və seçilmiş Pd, H-mordenit iştirakı ilə trimetilfenolların sintezinin nəticələri öz əksini tapmışdır.

Daha yüksək katalitik xassələrə malik olan  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakı ilə ksilenolların xüsusən də 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşməsi reaksiyasının qanunauyğun-luqlarının tədqiqi ilə bağlı alınan nəticələr beşinci fəsildə verilmişdir. Altıncı fəsildə 2.6-dimetilfenol və metanol əsasında 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığının alınma prosesinin kinetik tədqiqatları, modelləşmə və optimallaşmasının nəticələri, katalitik üsulun işlənilib hazırlanması ilə bağlı elmi nəticələr öz əksini tapmışdır.

## **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

Təcrübələrdə xammal kimi 3-metilfenol, 2.6-, 2.5-, 2.4-, 2.3-, 3.4- və 3.5- dimetilfenollar, metanol və etanoldan istifadə olunmuş, onların təmizliyi xromatoqrafik analiz vasitəsilə və fiziki-kimyəvi göstəricilərinin təyini nəticəsində müəyyən edilmişdir. İlk tədqiqatlar katalizatorların seçilib əsaslandırılması ilə bağlı olmuşdur.

Əvvəlcə 2.6- və 3.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında ferrit katalizatorlarının daha sonra isə 2.3- və 3.5-dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyası misalında nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş Y və mordenit katalizatorlarının katalitik xassələri tədqiq edilmişdir.

2.6- və 3.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında istifadə olunan  $(\text{MFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3; \text{M}- \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu})$  maqnezium, sink, kobalt və mis ferritlərin hər birinin 4 nümunəsi götürülmüşdür. Onların

tərkibində aktiv kütlənin ( $MFe_2O_4$ ) qatılığı kütlə % ilə 18.0 (A), 25.0 (B), 30.0 (C) və 40.0 (D) olmuşdur.

Ferrit katalizatorlarının alkülləşmə reaksiyasındakı xassələrini müqayisə etmək üçün çevrilmiş dimetilfenola görə hesablanmış trimetilfenollar qarışığının çıxımı (selektivlik) və başlanğıc maddə kimi götürülmüş ksilenolun konversiyası əsas göstəricilər kimi qəbul edilmişdir. Təcrübələr ilkin tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmiş şəraitdə (T-

$360^{\circ}C$ ,  $\nu=0,6 \text{ st}^{-1}$ ,  $\nu=1:1 \text{ mol/mol}$ ) aparılmışdır.

Alınan trimetilfenollar qarışığının tərkibini nəzərdən keçirdikdə aydın olur ki, 2.6-dimetilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən əsasən iki izomer, yəni 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenollar alınır. Bu izomerlərə görə reaksiyanın ümumi selektivliyi daha çox  $CoFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$  katalizatoru iştirakında əldə edilmişdir (86.0 – 93.5 %). Daha aşağı selektivlik isə maqneziumferrit katalizatoruna xasdır (73.9 – 78.0 %). Sinkferrit katalizatorundan fərqli olaraq digər üç ferrit katalizatorları iştirakı ilə alınan trimetilfenollar qarışığında üstünlüyü 2.4.6-trimetilfenol tutur. Bu izomerin 2.3.6-trimetilfenola olan mol nisbəti daha çox misferrit katalizatoru iştirakı ilə əldə olunur (4.1  $\approx$  4.5:1). Tədqiq edilmiş katalizatorlar içərisində  $ZnFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$  sistemi özünəməxsus xassələr nümayiş etdirir. Belə ki, bu katalizator iştirakı ilə 2.6- dimetilfenol və metanoldan alınan trimetilfenollar qarışığında üstünlüyü 2.3.6- trimetilfenol təşkil edir və onun 2.4.6-izomerə mol nisbəti 1.3÷1.6:1 təşkil edir.

Kobaltferrit katalizatoruna gəldikdə isə qeyd etməliyik ki, 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə prosesində alınan 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığında ikinci izomerin qatılığı 35.0 %-ə çatır. Başqa sözlə desək, bu ferritlər iştirakında 2.6-dimetilfenol molekulundakı hidrosil qrupunun p-istiqamətləndirici təsiri oradakı iki metil qrupunun orto istiqamətləndirici təsirindən zəif olur.

Digər tərəfdən istər iqtisadi, istərsə də texnoloji cəhətlərdən ferritlərin B nümunəsi daha əlverişli sayılmışdır. Ona görə ki, aktiv kütlənin katalizatordakı qatılığının sonrakı artımı alınan katalitik sistemlərin (C və D nümunələri) 2.3.6-trimetilfenola görə selektivliyini aşağı salmaqla yanaşı onların aktivliyinə də mənfi təsir göstərir.

Daha sonra trimetilfenolların məqsədyönlü izomer qarışıqlarını daha yüksək çıxım və selektivliklə almaq, katalizatorların regenerasiyalararası

sabit iş vaxtını artırmaq və onların mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə müxtəlif katalitik modifikasiyalar aparılmışdır.

Baza kimi kobalt və zink ferrit katalizatorları götürülmüş, onların müxtəlif modifikasiyaları alınmış və 2.6- dimetilfenolun metanolla alkiləşmə reaksiyasında katalitik xassələri öyrənilmişdir.  $\text{Co}_{0,1}$ ,  $\text{Zn}_{0,9}$   $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  və  $\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatorları iştirakı ilə alınan nəticələri müqayisə etdikdə aydın olur ki, hər iki katalizator 2.6- dimetilfenolun metanolla alkiləşməsini aromatik nüvədəki 3-vəziyyətinə görə həyata keçirir və trimetilfenollar qarışığında 2.3.6-izomer üstünlük təşkil edir. Belə ki, sinklə modifikasiya olunmuş kobaltferrit katalizatoru ( $\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}$   $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) iştirakı ilə alınan trimetilfenolların ümumi selektivliyi 90.5% ,  $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$   $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  iştirakı ilə sintez edilmiş trimetilfenolların ümumi selektivliyi isə 85.5 % olur.

### Cədvəl 1

**Ferrit katalizatorunun tərkibindəki ikivalentli metalın (Co, Zn) kütlə payının (x) 2.6- dimetilfenolun metanolla alkiləşmə reaksiyasının nəticələrinə təsiri**

**Reaksiyanın şəraiti: T-360<sup>0</sup>C,  $\nu$ -0,6st<sup>-1</sup>,  $\nu$ =1:1 mol/mol**

Katalizatorun kimyəvi tərkibi	2.6-di- metilfenol un kon- versiyası %	Çevrilmiş ksilenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımları, %		
		2.4.6- tri- metilfenol	2.3.6- trimetilfenol	tetrametil fenollar
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34.5	34.5	45.5	18.0
$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	38.5	40.0	45.5	13.5
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	43.5	42.0	48.0	9.5
$\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50.0	40.0	50.5	7.5
$\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48.5	55.5	37.5	5.5



Sonuncu halda 2.3.6- trimetilfenolun trimetilfenol qarışığındakı qatılığı 53.0 % olduğu halda  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakı ilə alınan trimetilfenol qarışığında 2.3.6- izomerin qatılığı 56.0% təşkil edir. Sinklə modifikasiya olunmuş kobaltferrit katalizatorunun üstün cəhəti onun 2.6- ksilenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasında daha fəal olmasıdır. 1 sayılı cədvəldən görüldüyü kimi bu zaman 2.6-ksilenolun konversiyası  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  iştirakı ilə əldə olunan analogi göstəricini 11.5 % qabaqlayır. Digər tərəfdən alınan trimetilfenolların başlanğıc ksilenola görə hesablanmış çıxımı da  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  iştirakı ilə 45.3% olub,  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  iştirakı ilə əldə olunan analogi göstəricini 12.4 % üstələyir.

Sinklə modifikasiya olunmuş kobalt ferrit katalizatorunun yüksək katalitik xassələri onun tərkibi və quruluşu ilə izah olunur. Kobalt və sink kationlarının yaxın ölçülərə malik olması katalizatorun quruluşunun əmələgəlməsində müəyyən əhəmiyyət kəsb edir. Mürəkkəb şpinel quruluşlu ferritlərdə aşağı sabitliyə və az miqdarda qatılığa malik olan  $\text{Fe}^{2+}$ -nin yuxarıda qeyd olunan kationlarla, xüsusən də, sinklə əvəz olunması davamlı identik quruluşların yaranmasına səbəb olur. Bu da sistemin enerjisini sabitləşdirir. Çox güman ki, sinkin modifikasiyaedici təsiri bununla izah oluna bilər.

Tədqiqatın növbəti mərhələsində seçilmiş  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizatoru iştirakı ilə dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyası ətraflı tədqiq edilmişdir.

Dimetilfenolun izomerlərinin metanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələrini (cədvəl 2) araşdırdıqda aydın olur ki, katalitik proses paralel-ardıcıl mexanizm üzrə baş verir.

Dimetilfenol molekulunun hidroksil qrupundakı oksigenə görə (O-) alkülləşmə ilə aromatik nüvədəki karbona görə (C-) alkülləşmə paralel çevrilmələrə aiddir. Aromatik nüvədəki karbona görə alkülləşmə isə ardıcıl baş verdiyindən tri-, tetra- və penta metilfenolların alınması ilə yekunlaşır.

O-görə alkülləşmənin məhsulu olan dimetillanizolla müqayisədə C-görə alkülləşmə məhsullarının (tri-,tetrametilfenollar) çıxımı qat-qat yüksək olduğundan SMOKF katalizatoru iştirakı ilə ikinci istiqamətin daha çox baş verdiyi məlum olur.

Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, dimetilfenolların demək olar ki, bütün izomerləri alkülləşmə reaksiyasını trimetilfenolların bu və ya digər izomerlərinə nəzərən istiqamətləndirir. Ksilenol molekulundakı hidroksil və metil qruplarının birinci növ əvəzləyici olmasına baxmayaraq onların qarşılıqlı istiqamətləndirici təsirindən bəzi vəziyyətlərdə əvəzlənmə

rəqabətlə baş verir. Belə ki, 2.6- dimetilfenolda əvəz olunmanın əsasən 4 vəziyyətində gedəcəyi gözlənilirdisə onun əksinə olaraq dimetilfenolun 3- vəziyyətində metilləşmə hesabına 2.3.6- trimetilfenol daha çox əmələ gəlir. Bu izomerə görə reaksiyanın selektivliyi 50,5%, 2.4.6- trimetilfenola görə selektivlik isə 10,5% aşağı olur. 2.4- dimetilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən 2.4.6- və 2.4.5- trimetilfenollar alınır ki, onlara görə reaksiyanın selektivliyi uyğun olaraq 59.5 və 24.5% təşkil edir. 2.5- və 2.3- dimetilfenolların metanolla alkülləşməsindən alınan 2.3.6- trimetilfenolun çevrilmiş ksilenola görə hesablanmış çıxımları uyğun olaraq 70.5 və 78.0% olur. 3.5-ksilenolun metanolla alkülləşməsinə gəldikdə bu zaman 2.3.5- və 3.4.5-trimetilfenolların uyğun olaraq 68.5 və 14.5% selektivliklə alınması müşahidə olunur.

Beləliklə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində SMOKF katalizatorunun dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında qənaətbəxş aktivlik nümayiş etdirdiyi müəyyən edilmiş, trimetilfenolların fərdi izomerlərinin və izomer qarışıqlarının yüksək selektivliklə sintezinə nail olunmuşdur. Alınan nəticələr praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, eyni katalizator iştirakı ilə başlanğıc xammaldakı ksilenolun izomerini dəyişməklə onun metanolla alkülləşməsindən trimetilfenolun istənilən izomerini kifayət qədər yüksək texnoloji göstəricilərlə almaq mümkündür.

Tədqiqatın növbəti mərhələsində dimetilfenollardan 2.3- və 3.5- ksilenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş Y və mordenit növlü seolitlərin katalitik xassələri öyrənilmişdir. Xüsusi tədqiqatlar nəticəsində hər iki seolitdə palladiumun optimal qatılığının 1.0 kütlə % nikelin isə 1.5 kütlə % olduğunu müəyyən edilmişdir. Hər iki növ katalizatorların müqayisəli təhlili göstərmişdir ki, palladium tərkibli seolitlər 2.3- və 3.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərir.

Bunları nəzərə alaraq hər iki katalizator iştirakında dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyası ətraflı tədqiq edilmiş. PdCaY seoliti götürüldükdə dimetilfenollara görə aktivlik sırasının aşağıdakı kimi azalması müəyyən edilmişdir.

3.5-dimetilfenol > 3.4-dimetilfenol > 2.3-dimetilfenol > 2.4-dimetilfenol ➤ 2.5 – dimetilfenol > 2.6- dimetilfenol. Bu zaman ksilenolların konversiyası 32.5-55.5 %, alınan əsas trimetilfenollara görə prosesin selektivliyi isə 50.5 – 83.0 % təşkil edir.

Pd, H-mordenit olan halda isə ksilenollar çevrilmə dərəcəsinin azalmasına görə aşağıdakı sıra üzrə düzülür.

3.5-dimetilfenol > 3.4-dimetilfenol > 2.3-dimetilfenol > 2.4-dimetilfenol > 2.5 – dimetilfenol > 2.6- dimetilfenol.

Hal-hazırda 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenollara daha çox ehtiyac duyulduğunu və xammal ehtiyatının daha əlçatan olduğunu nəzərə alaraq 2.6-dimetilfenolun metanolla alkiləşmə prosesinə üstünlük verilmiş və

№	Di-metilfenolun izomeri	Dimetilfenolun konversiyası, %	Çevrilmiş dimetilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının içicimleri, %							
			Di-metil anizol	2.4.6-tri-metilfenol	2.3.6-tri-metilfenol	2.4.5 - tri-metilfenol	2.3.4-trime-til-fenol	2.3.5 trime-til-fenol	3.4.5 tri-metilfenol	Tetra me-til-fenol
1	2.6- di-metilfenol	50.0	2.0	40.0	50.5	-	-	-	-	6.5
2	2.4- di-metilfenol	59.0	2.5	59.0	-	24.5	-	-	-	11.5
3	2.5- di-metilfenol	56.5	-	-	70.5	14.5	-	-	-	13.0

müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə alınan nəticələr müqayisəli təhlil edilmişdir.

Alınan nəticələrin təhlilindən aydın olurki, praktiki olaraq bütün

4	2.3- di- metil- fenol	57.5	-	-	78.0	-	8.5	4.0	-	8.5
5	3.4- di- metil- fenol	60.0	0.5	-	-	60.0	30.0	-	2.5	6.5
6	3.5- di- metil- fenol	61.5	1.5	-	-	-	-	68.5	14.5	14.0

**Cədvəl 2**

**SMOKF katalizatoru iştirakı ilə dimetilfenolların metanolla**

**alkilləşməsinin nəticələri Reaksiyanın şəraiti T-360<sup>0</sup>C, v-**

**0,6st<sup>-1</sup>, v=1:1 mol/mol**

katalizatorlar iştirakı ilə 2.6 dimetilfenolun metanolla alkilləşməsindən 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenollar qarışığı əmələ gəlir. Bu izomerlərə görə reaksiyanın ümumi selektivliyinin ən aşağı qiyməti (76.0%) OMNİKAT 210P katalizatoru iştirakı ilə, ən yüksək qiyməti isə 92.5% Ni,H-mordenit və Pd,H-mordenit katalizatorları olan halda əldə olunur. Başlanğıc 2.6 dimetilfenola görə hesablanmış 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenolların ümumi çıxımına gəldikdə ən yüksək qiymət (45.3%) SMOKF katalizatoruna, ən aşağı nəticə isə ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitik sisteminə aiddir (27.6%).

2.4.6 - və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığında 2.3.6 izomerin mol payına gəldikdə bu göstərici ən yüksək qiymətə yenə də SMOKF katalizatoru iştirakında əldə olunur (0.8:1).

Bu izomer qarışığına görə daha yüksək selektivlik nümayiş etdirmiş Ni,H-mordenitdə bu nisbət 1:0,6, Pd,H-mordenit iştirakı ilə aparılmış katalitik proses zamanı əmələ gələn uyğun diizomerdə isə 2.3.6-trimetilfenola nəzərən bu nisbət bir qədər çox, yəni 1:0,85 təşkil edir. SMOKF katalizatoru iştirakı ilə alkilləşmə prosesində alınan 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenollara görə reaksiyanın ümumi selektivliyi Ni,H-mordenit və Pd,H-mordenit katalizatorları götürülən hallarla müqayisədə 2.0 %

aşağı olsa da bu izomerlərin başlanğıc ksilenola görə hesablanmış ümumi çıxımı (45.3%) Ni,H-mordenitlə müqayisədə 12.9%, Pd,H-mordenitlə müqayisədə isə 15.2% artıqdır.

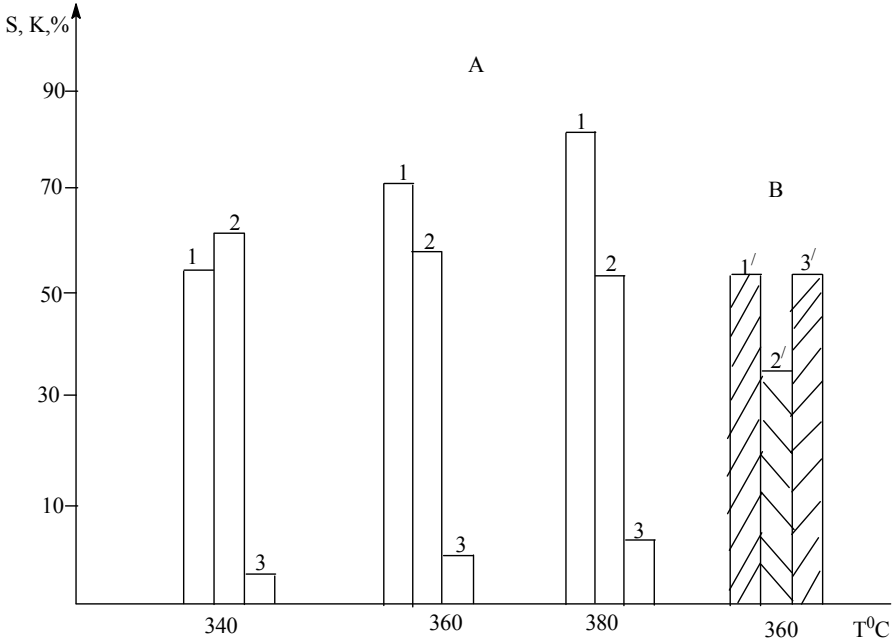
Deyilənləri əsas götürərək 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyası əsasında 2.4.6-və2.3.6-trimetilfenollar qarışığının alınma üsulunun işlənilib hazırlanması və bu prosesin qanunauyğunluqlarının tədqiqi SMOKF katalizatoru iştirakı ilə davam etdirilmişdir.

SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə prosesində alınan katalizatorların tərkibini araşdırdıqda orada 2.6-dimetilfenolun metilefirinə, 2.3.4.6- tetrametilfenola, trimetilfenolların digər izomerinə, həmçinin qaz halında alınan məhsullara rast gəlinir. Bütün bunlar katalitik prosesdəbaş verən əsas çevrilmələrlə yanaşı bir sıra kənar çevrilmələrin də olduğunu göstərir. Bu kimi çevrilmələrin xarakterini müəyyən etmək üçün xüsusi tədqiqatlar aparılmışdır.

Dimetilfenolun metilefirinin 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenolların əmələ gəlməsindəki rolunu müəyyən etmək üçün onun alkülləşmə şəraitindəki çevrilməsi öyrənilmişdir.

Tədqiqatlar SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 340-380<sup>0</sup>C temperaturda xüsusi yükləmənin 0.6st<sup>-1</sup> qiymətində aparılmış və alınan nəticələr 1 sayılı şəkildə verilmişdir. 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasının əsas nəticələri ilə 2.6-dimetilfenolun metilefirinin çevrilməsinin nəticələrini müqayisə etdikdə böyük fərqin olduğu üzə çıxır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz fərqlə yanaşı bir mənalı şəkildə qeyd olunmalıdır ki, 2.6-dimetilfenolun metilefiri alkülləşmə prosesində paralel mexanizm üzrə O-görə alkülləşmə hesabına qismən alınır və C- görə alkülləşmə ilə müqayisədə aşağı sürətə malik olur. Bu efir trimetilfenolların xüsusən də 2.4.6- və 2.3.6- izomerlər qarışığının alınmasında aralıq maddə rolunu oynaya bilməz, çünki onun katalitik çevrilməsinin nəticələri alkülləşmə reaksiyasının nəticələri ilə uzlaşmır. Deməli, 2.6-dimetilfenol və metanol əsasında trimetilfenolların sintezində əsas reaksiya C-görə metilləşmə təşkil edir. Alınan təcrübi nəticələr dediklərimizi sübut edir. 340-360<sup>0</sup>C temperaturda C-görə alkülləşmənin sürəti O- görə alkülləşmənin sürətini qat-qat üstələyir360-380<sup>0</sup>C temperaturalarda isə 2.6-dimetilfenolun metilefiri praktiki olaraq alınmır. 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenolların 2.6-dimetilfenol və metanol əsasında katalitik prosesdə əmələ gəlməsi 2.6-ksilenol molekulundakı aromatik nüvənin 3- və 4- vəziyyətlərində olan karbon atomlarında elektrofil əvəzetmə mexanizminə əsaslanır. Digər tərəfdən aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, alkülləşmə

şəraitində 2.6-dimetilfenol və alınan trimetilfenollar izomerləşmə və disproporsionlaşma reaksiyalarına praktiki olaraq məruz qalırlar.



Şəkil 1.

A- 2.6-dimetilfenolun metilefirinin çevrilmə reaksiyasından alınan 2.4.6-(2) və 2.3.6-(3) trimetilfenolların selektivliyi və dimetilfenolun konversiyasına (1) temperaturun təsiri

B- 360<sup>0</sup>C,  $\nu=0,6st^{-1}$  reaksiya şəraitində 2.6-dimetilfenolun metanolla

alkilləşmə reaksiyasından alınan 2.4.6 (2') və 2.3.6- (3') trimetilfenolların selektivliyi və dimetilfenolun konversiyası (1')

**Cədvəl 3**

**Tədqiq edilmiş katalizatorlar iştirakı ilə 2.6-dimetilfenolun  
metanolla alkülləşməsinin nəticələri**

**Reaksiyanın şəraiti: T-360<sup>0</sup>C, υ-0,8st<sup>-1</sup>, =1:1 mol/mol**

Göstəricinin adı	Katalizatorun ümumi tərkibi							
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·γ-Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SMOK -FK	NiCaY	PdCaY	Ni,H- mor- denit	Pd,H- mor- denit	OMNİ -KAT 210P
Alınmışdır, kütlə % ilə								
Alkilat	91.0	92.5	91.5	91.2	90.0	89.5	90.5	88.0
Su	7.8	6.5	7.5	7.6	8.0	8.0	7.9	9.0
Qaz + itgi	1.2	1.0	1.0	1.2	2.0	2.5	1.6	3.0
Çevrilmiş 2.6-dimetilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı, % ilə, o cümlədən								
2.4.6 trimetilfenol	55.5	34.5	40.0	70.0	61.5	58.0	50.0	40.5
2.3.6 trimetilfenol	37.5	45.5	50.5	21.0	28.0	34.5	42.5	35.5
2.3.4.6-tetrametilfenol	5.0	18.0	7.5	8.0	8.5	5.5	2.5	16.5
2.6-dimetilfenolun konversiyası, %	48.5	34.5	50.0	32.0	38.5	35.0	32.6	44.4
2.4.6- izomerin 2.3.6- izomerə olan mol nisbəti	1:0,7	0,75:1	0,8:1	1:0,3	1:0,45	1:0,6	1:0,85	1:0,88
2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenolların	45.1	27.6	45.3	29.1	34.5	32.4	30.1	33.7

ümumi çıxımı, %								
-----------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Alınan nəticələr əsasında prosesin əsas gedişləri müəyyən edilmişdir.

1.  $2.6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 2.6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2.  $2.6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 2.4.6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
3.  $2.6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 2.3.6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $2.4.6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 2.4.5.6-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{HOH} + \text{H}_2\text{O}$
5.  $2.3.6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 2.4.5.6-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{HOH} + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 0.5 \text{ HCOOCH}_3 + \text{H}_2$

I-ci gediş 2.6- dimetilfenolun oksigenə görə alkülləşməsinə, 2,3,4 və 5-ci gedişlər karbona görə alkülləşməsinə, 6-cı gediş isə bunlardan asılı olmayaraq metanolun kənar çevrilməsinə ifadə edir. Diferensial reaktorda aparılmış kinetik tədqiqatlar nəticəsində kinetik sabitlər hesablanmış məhdudlaşdırıcı mərhələlər müəyyən edilmiş və prosesi kəmiyyət və keyfiyyətə qənaətbəxş ifadə edən kinetik model (2-7) tərtib olunmuşdur.

$$r_I = \frac{K_I P_1 P_2}{D_I} \quad r_{II} = \frac{K_{II} P_1 P_2}{D_I} \quad r_{III} = \frac{K_{III} P_1 P_2}{D_2} \quad (3) \quad (4)$$

$$r_{IV} = \frac{K_{IV} P_3 P_2}{D_I} \quad r_V = \frac{K_V P_4 P_2}{D_2} \quad r_{VI} = \frac{K_{VI} P_2^2}{D_2} \quad (5) \quad (6) \quad (7)$$

$$D_1 = 1 + b_1 P_1 + b_2 P_3 + b_4 P_5 + b_5 P_2$$

$$D_2 = 1 + b_1 P_1 + b_3 P_4 + b_4 P_5 + b_5 P_2$$

Burada,  $b_1, b_2, b_4, b_5$  uyğun olaraq 2.6-dimetilfenol, 2.4.6-trimetilfenol, 2.3.4.6-tetrametilfenol və metanolun katalizatorun reduksiya olunmuş mərkəzlərindəki adsorbsiya əmsallarıdır.

$b_1, b_3, b_4$  və  $b_5$  uyğun olaraq 2.6-dimetilfenol, 2.3.6- trimetilfenol, 2.3.4.6-tetrametilfenol və metanolun katalizatorun başlanğıc mərkəzlərindəki adsorbsiya əmsallarıdır.

$P_1, P_2, P_3, P_4, P_5$  uyğun olaraq 2.6-dimetilfenol, metanol, 2.4.6-trimetilfenol, 2.3.6-trimetilfenol, 2.3.4.6-tetrametilfenolun parsial təzyiqləri.

Kinetik parametrlərin qiymətləri aşağıda göstərilən hədudlarda dəyişir: aktivləşmə enerjisi 38.80-93.0 kC/mol, adsorbsiya istiliyi  $Q_i=15.5-28.2$  kC/mol



SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2.6-dimetilfenol və metanol əsasında 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığının alınma prosesinin riyazi modeli ideal çıxarma rejimli reaktorda sərhəd şərtləri nəzərə alınmaqla parametrlərin təcrübi yolla müəyyən edilmiş dəyişmə hüdudunda tədqiq edilmiş və aşağıda göstərilmiş kinetik tənliklər sistemini və istilik balans tənliyini özündə əks etdirmişdir.

$$\frac{dp_1}{d\tau} = - \frac{K_I P_1 P_2}{D_1} - \frac{K_{II} P_1 P_2}{D_1} - \frac{K_{III} P_1 P_2}{D_2}$$

$$\frac{dp_2}{d\tau} = - \frac{K_I P_1 P_2}{D_1} - \frac{K_{II} P_1 P_2}{D_1} - \frac{K_{III} P_1 P_2}{D_2} - \frac{K_{IV} P_3 P_2}{D_1} - \frac{K_V P_4 P_2}{D_2} - \frac{K_{VI} P_2^2}{D_2}$$

$$\frac{dp_3}{d\tau} = \frac{K_{II} P_1 P_2}{D_1} - \frac{K_{IV} P_3 P_2}{D_1}$$

$$\frac{dp_4}{d\tau} = \frac{K_{III} P_1 P_2}{D_2} - \frac{K_V P_4 P_2}{D_2}$$

$$\frac{dp_5}{d\tau} = \frac{K_{IV} P_3 P_2}{D_1} + \frac{K_V P_4 P_2}{D_2} \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^6 \Delta H_i r_i RT}{\bar{c}_p}$$

Kontakt vaxtından asılı olaraq texnoloji parametrlərin dəyişmə profili tədqiq edilmişdir. 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenolların selektivliklərinin monoton azalması ilə yan reaksiya hesabına 2.4.5.6-tetrametilfenolun əmələ gəlməsi inteqral reaktora keçdikdə ümumi kinetik qanunauyğunluqlarının əsasən dəyişmədiyini göstərir. Digər tərəfdən hesablanmış və təcrübi yolla alınmış 2.6-dimetilfenol, metanol, 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenolların parsial təzyiqlərinin xüsusi yükləmədən asılılığının da təhlili bu qiymətlər arasındakı fərqlərin az olduğunu göstərir. Deməli aldığımız model 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar qarışığının alınma prosesini qənaətbəxş ifadə edir və prosesin optimallaşdırması üçün əsas kimi götürülə bilər. Prosesin nəzəri texnoloji optimallaşmasında skan üsulundan istifadə olunmuşdur. Bu üsul digərləri ilə müqayisədə məqsədli funksiyanın global optimumunu təmin edən həll spektrini əldə etməyə imkan verir. Optimallaşma məsələsi optimallaşma amillərinin seçilməsini və onlara məhdudiyyətlərin qoyulmasını özündə cəmləyir. Bizim halda dəyişənlərə aşağıdakı məhdudiyyətlər qoyulmuşdur:

$$600 \leq T \leq 700, \text{ K} \quad 0 \leq \tau \leq 20, \text{ san}$$

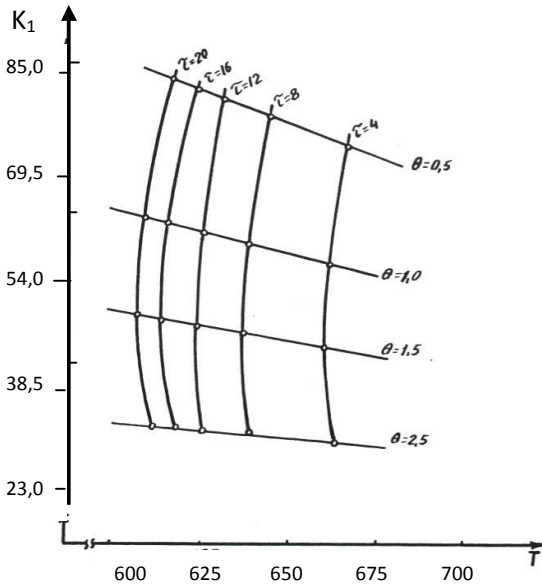
$$0.5 \leq \theta \leq 2.5, \text{ mol} \quad 0.02 \leq P_I \leq 0.04, \text{ MPa}$$

T-prosesin temperaturu,  $\theta$ -2.6-dimetilfenolun metanola olan mol nisbəti,  $P_I$  ilkin qarışıqda 2.6-dimetilfenol və metanolun parsial təzyiqləri cəmi,  $\tau$ -kontakt vaxtı. Hər bir dəyişən üçünəddim aşağıdakı kimi qəbul edilmişdir: 25 (T); 1 ( $\theta$ ); 0.01 ( $P_I$ ); 4 ( $\tau$ ).

Kinetik model və təcrübi nəticələr əsasında bütün mümkün olan variantlarla hesablamalar aparılmış və həll spektrləri alınmışdır. Həmin spektrlər əsasında prosesin idarəetmə strategiyasını müəyyən edən və özündə böyük sayda faydalı məlumat saxlayan müxtəlif qrafiki asılılıqlar tərtib edilmişdir.

Məsələn, məlum olmuşdur ki, standart şəraitdə ( $P_I=0.03$ ) temperaturun və kontakt vaxtının artırılması ilə 2.6-dimetilfenolun konversiyası maksimumu keçir və bu meyl kontakt vaxtından asılı olmayaraq 2.6-ksilenolun metanola olan bütün nisbətlərində saxlanılır. Yüksək temperaturda 2.6-dimetilfenolun konversiyasının azalması 2.6-dimetilfenol-metanol sistemində kənar çevrilmələrin payınınartması və metanolun parçalanmasının sürətlənməsi ilə izah olunur.

Alınan əyrilərinin təhlili göstərir ki, hər bir kontakt vaxtında 2.6-dimetilfenolun konversiyasının maksimal qiyməti müxtəlif temperaturlarda



Şəkil 2 2.6-dimetilfenolun metanola olan mol nisbətinin və kontakt vaxtının müxtəlif qiymətlərində temperaturun 2.6-ksilenolun konversiyasının optimal qiymətinə təsiri.

əldə olunur. Bu maksimal qiymətləri bir xətt ilə birləşdirdikdə müxtəlif kontakt vaxtları üçün optimal temperaturda 2.6-dimetilfenolun konversiyasının maksimal qiymətlərini alırıq.

2 sayılı şəkildə  $\tau$  və  $\theta$ -nin verilən qiymətləri üçün 2.6-dimetilfenolun konversiyasının temperaturdan asılılığının optimal qiymətlərinin ümumiləşdirilmiş sərhə öz əksini tapmışdır.

Analoji tədqiqatlar digər parametrlər üçün də aparılıb təhlil edilmiş 2.6-dimetilfenolun metanolla alkiləşmə prosesi üçün optimal şəraiti və eksperimental göstəriciləri əks etdirən asılılıqlar əldə edilmişdir.

Tədqiqatların nəticələri əsasında prosesin prinsipial texnoloji sxemi verilmişdir. İşlənib hazırlanmış prosesdə katalizatorun sabit iş müddəti 300-350 saat olub oksidləşdirici regenerasiya hesabına o öz aktivliyini bərpa etmək iqtidarındadır. Təklif olunan proses çevikliyi ilə fərqlənir. Başlanğıc dimetilfenolu dəyişməklə trimetilfenolların istənilən

izomerini və ya diizomer qarışığını yüksək texnoloji göstəricilərlə almaq mümkündür.

## NƏTİCƏLƏR

1. Ferrit katalizatorları ( $MFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$ ) iştirakı ilə 2.6- və 3.5-dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasına katalizatoradakı ikivalentli metalın (Mg, Zn, Co, Cu) və aktiv kütlənin ( $MFe_2O_4$ ) qatılığının (18-40 kütlə %) təsirinə öyrənilməsi nəticəsində tərkibində 25.0 kütlə % kobaltferrit katalitik sistemi seçilmişdir. Katalizatorun katalitik və istismar xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün onun sinklə modifikasiyası aparılmış və  $Co_{0.9} Zn_{0.1} Fe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$  tərkibli oksid katalizatoru seçilərək trimetilfenolların selektiv sintezi üçün təklif edilmişdir.

2. Seçilmiş katalizator iştirakı ilə xammaldakı dimetilfenolu dəyişməklə trimetilfenolların praktiki olaraq bütün fərdi izomerlərini və iki izomerdən ibarət qarışıqlarını 83.0-90.5% selektivliklə 44.0-53.0% çıxımla almaq mümkün olmuşdur. 2.6-dimetilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenollar, 2.4-dimetilfenollar götürüldükdə 2.4.6- və 2.4.5-trimetilfenollar, 2.5 və 2.3-dimetilfenollar olan halda 2.3.6- və 2.4.5-trimetilfenollar, 3.4-dimetilfenol götürüldükdə 2.4.5- və 2.3.4-trimetilfenollar və 3.5-dimetilfenolun metanolla alkülləşməsindən 2.3.5- və 3.4.5- trimetilfenollar qarışığı alınır.

3. 25.0 kütlə %  $ZnFe_2O_4$  və 25.0 kütlə %  $CoFe_2O_4$  olan üçlü katalitik sistemlər iştirakı ilə 2.3 və 2.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqi nəticəsində 2.3.6-trimetilfenolun praktiki əhəmiyyət kəsb edən alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır. Zinkferrit katalizatoru iştirakı ilə 2.3-dimetilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən 2.3.6-trimetilfenola görə selektivlik 80.5%, çıxım 35.4%, kobaltferrit olan halda isə uyğun olaraq 75.0 və 36.0% təşkil edir. 2.5-dimetilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 2.3.6-trimetilfenolun selektivliyi 83.0% ( $ZnFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$ ) və 79.05% ( $CoFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$ ) çıxımı isə uyğun olaraq 23.1 və 35.5% olur. Xammal kimi 2.3 və 2.5-dimetilfenollar qarışığı və metanol götürüldükdə daha önəmli nəticələr əldə edilmişdir. Alınan 2.3.6-trimetilfenola görə selektivlik 89.0%-ə qalxmış, dimetilfenolların ümumi konversiyası isə 39.0% olmuşdur.

4. 2.3- və 3.5- dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasının Y və mordenit növlü seolitlərin nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş nümunələrin iştirakı ilə tədqiqi nəticəsində modifikatorun katalizatordakı əlverişli qatılığının 1.0-1.5 kütlə % olduğu müəyyən edilmiş və müvafiq trimetilfenolların alınmasında onların

selektivlik və aktivlik sıralarının eyni olduğu təsdiq edilmişdir. Pd, H-mordenit > Ni, H-mordenit > PdCaY > NiCaY.

5. Pd, H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə dimetilfenolların metanolla qarşılıqlı təsirinə öyrənilməsi nəticəsində trimetilfenolların bütün izomerlərinin alındığı müəyyən edilmiş və əsas texnoloji göstəricilər hesablanmışdır. Dimetilfenolların konverisiyasına görə azalma sırası aşağıdakı kimidir: 3.5- izomer > 2.3-izomer > 2.4- > 2.5-izomer > 2.6-izomer. SMOKF, sinkferrit, PdCaY katalizatorlarının dimetilfenolların etanolla alkiləşmə reaksiyasında tədqiqi nəticəsində onların universal xassələrə malik olduğu və ksilenolların etil törəmələrinin alınmasında da yararlı olduqları təsdiq edilmişdir.

6. SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2.6-dimetilfenolun metanolla alkiləşmə reaksiyasının ətraflı tədqiqatları nəticəsində 2.4.6- və 2.3.6-

trimetilfenolların alınması şəraiti müəyyən edilmişdir. ( $T=360^{\circ}\text{C}$ ,  $\nu=0,6\text{st}^{-1}$ ,

$\nu=1:0,75 \div 1$ ) seçilmiş şəraitdə çevrilmiş 2.6-dimetilfenola görə

hesablanmış 2.4.6- və 2.3.6-trimetilfenolların çıxımı 90.5-94.7% və bu qarışıqdakı 2.4.6- və 2.3.6- trimetilfenolların mol nisbəti  $0.8 \div 0.9:1$ . 2.6-dimetilfenolun konverisiyası 35.4- 45.2% təşkil edir.

7. SMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2.6-dimetilfenolun metanolla alkiləşmə prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və kinetik tədqiqatların aparılması, nəticəsində adekvat kinetik model tərtib edilmişdir. Kinetik model və təcrübi nəticələr əsasında mümkün olan hesablamalar aparılmış, prosesin şəraiti ilə ekstremal ilə texnoloji göstəricilər arasındakı asılılıq əyriləri müəyyən edilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində trimetilfenolları almaq üçün çevik prinsipal texnoloji sxem verilmişdir.

**DİSSERTASIYANIN ƏSAS MÜDDƏALARI AŞAĞIDAKI  
ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ƏKS OLUNMUŞDUR.**

1. Şirinova X. N., Nəsirova İ.M., Ağayev Ə.Ə., “Di-və trimetilfenolların alınmasında səmərəli texnoloji əməliyyatın tədqiqi/ Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə Sənaye ilinə həsr olunmuş VIII ənənəvi beynəlxalq elmi konf.materialları. Sumqayıt 2014,c. 79.

2. Şirinova X. N., Hidayətzadə E.Ə., Ağayev Ə.Ə., 2.6-və 2.4 dimetilfenolların metanolla müqayisəli alkülləşməsi/ Akad.Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası Inst. yarad.50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda keçir. Respublika elmi konf. məruzələrinin tezisləri, Bakı 2015, c.58.

3. Ağayev Ə.Ə., Şirinova X. N., Suleymanova P.V.,Müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə 2.3-və 2.4-dimetilfenolların etanolla alkülləşməsi// SDU-nun Elmi xəbərləri 2016, cild 16 №1, s.34-39.

4. Şirinova X. N., Muradov M.M., Ağayev Ə.Ə., PdCaY iştirakı ilə dimetilfenolların metanolla alkülləşməsi// Kimya problemləri, 2016, N1, S 69-73.

5. Muradov M.M., Şirinova X. N., Huseynova İ.Q., Mustafayev M.M., Aghayev A.A., Alkylation of 2-methyl phenol and 2.6 dimethyphenol by methanol in presence of ferrite catalyst// European Journal of Analytical and Applied Chemistry Vienna 2016, N2 p.33-37.

6. Şirinova X. N., Muradov M.M., Qarayeva İ.E., Ağayev Ə.Ə., 2.6-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları/ M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfran. materialları 15-16 noyabr Bakı 2016 s. 222-223.

7. Агаев А.А., Ширинова Х. Н., Гараева И.Э., Муршудлу Н.А.,Получение 2.3.6-триметилфенола алкили-рованием 2.3-и 2.5-диметилфенолов метанолом // Башкирский химический журнал, 2016, т.23, №2, с.8-11.

8. Şirinova X. N., Mürşüdlü N.A., Muradov M.M., Ağayev Ə.Ə., 3.4-dimetilfenolun etanolla termokatalitik alkülləşməsi/ Тезисы докл. Межд. науч.-тех.конф. Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах посвящ. 100летнему юбилею акад. Б.К. Зейналова Баку 29-30 июня, 2017, s.205.

9. Şirinova X. N., Ağayeva N.Ə., Şahtaxinskaya P.T., Mütəllimova K.M., 2.4.6. Trimetilfenolun katalitik çevrilməsi “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktiki

bağışlar” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransın materialları Sumqayıt, 16-17 noyabr 2017, s.95-96

10. Агаев А.А., Мурадов М.М., Широнова Х.Н., Гараева И.Э., Кинетическая модель процесса получения смеси 2.4.6- и 2.3.6-триметилфенолов алкилированием 2.6-диметилфенола метанолом // SciencesofEurope, 2018, v. 1, № 24, p.15-18

11. Мурадов М.М., Широнова Х. Н., Гусейнова И.Г., Агаев А.А., Исследование стабильной работы ферритового катализатора в реакции алкилирования 2.6-диметилфенола метанолом // Znanstvena misel, 2018, вып 19, p. 16-19

**Хураман Нариман кызы Широнова**  
**Разработка процесса получения триметилфенолов**  
**алкилированием диметилфенолов метанолом над оксидными**  
**катализаторами.**

Исследованы каталитические свойства феррито-вых и цеолитных катализаторов различного состава и строения в реакции алкилирования диметилфенолов метанолом с целью получения триметилфенолов.

В реакции алкилирования 2.6- и 3.5- диметилфенолов метанолом использованы магний, цинк-, кобальт- и медьферритовые катализаторы на  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследовано количество (18-40 масс %) активной массы ( $\text{M Fe}_2\text{O}_4$ ) в составе катализатора на реакцию алкилирования и проведено модифицирование выбранного кобальтферритового катализатора цинком. Получен наиболее активный и селективный катализатор состава  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (КФКМЦ), который позволяет синтезировать практически все изомеры триметилфенола на основе соответствующего диметилфенола и метанола. Данный катализатор по каталитическим свойствам превосходит изученные цеолитные катализаторы, а именно, Pd, H-морденит, Ni, H- морденит, NiCaY, OMNİKAT -210P и др.

Исследована реакция алкилирования 2.6- диметилфенола метанолом в присутствии КФКМЦ с целью получения смеси 2.4.6- и 2.3.6- триметилфенолов. Установлены основные и побочные реакции в условиях каталитического процесса и показано, что образование триметилфенолов происходит в основном за счет C-алкилирования 2.6-ксиленола. В найденных условиях реакции (Т-

360<sup>0</sup>С,  $\nu$ -0,8ч<sup>-1</sup>,  $\nu$ =1:1 моль/моль) выход 2.4.6- и 2.3.6-

триметилфенолов в расчете на прореагировавший 2.6-диметилфенол составляет 40.0 и 50.5% при конверсии ксиленола 50.0%. Проведены кинетические исследования в дифференциальном реакторе определены основные маршруты, рассчитаны кинетические константы и составлена адекватная кинетическая модель процесса получения смеси 2.4.6- и 2.3.6- триметилфенолов.

Методом сканирования проведена теоретическая технологическая оптимизация процесса получения смеси 2.4.6- и 2.3.6- триметилфенолов на основе 2.6-ксиленола и метанола. Предложена гибкая принципиальная технологическая схема процесса получения смеси 2.4.6- и 2.3.6- триметилфенолов алкилированием 2.6-диметилфенола метанолом в присутствии КФКМЦ.

**Khuraman Nariman gizi Shirinova**

**Development of the process of obtaining trimethylphenols by alkylation of dimethylphenols with methanol over oxide catalysts**



The catalytic properties of ferrite and zeolite catalysts of various composition and structure in the alkylation reaction of dimethylphenols with methanol to obtain trimethylphenols have been studied.

In the alkylation of 2,6- and 3,5-dimethylphenols with methanol, magnesium, zinc-, cobalt- and copper ferrite catalysts on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  were used. The amount of active mass in the catalyst composition for the alkylation reaction was studied and the selected cobalt ferrite catalyst was modified with zinc. The most active and selective catalyst of the composition  $\text{CO}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (cobalt ferrite catalyst modified with zinc) is obtained which allows to synthesize practically all isomers of trimethylphenol on the basis of the corresponding dimethylphenol and methanol. This catalyst is superior to the studied zeolite catalysts, namely, Pd, H-mordenite, Ni, H-mordenite, NiCaY, OMNIKAT-210P, etc., by catalytic properties.

The reaction of alkylation of 2,6-dimethylphenols with methanol in the presence of cobalt ferrite catalyst modified with zinc was investigated in order to obtain a mixture of 2,4,6- and 2,3,6-trimethylphenols. The main and side reactions were established under catalytic process conditions and it was shown that the formation of trimethylphenols occurs mainly due to the C-alkylation of 2,6-xylenol. Under the determined reaction conditions (T-360°C,  $\nu - 0,33h - 1, \nu - 1:1$  mole/mole) the yield of 2,4,6- and 2,3,6-trimethylphenols, based on the reacted 2,6-dimethylphenol, is 40.0 and 50.5% with xylenol conversion of 50.0%. Kinetic studies in a differential reactor have been carried out, the main routes have been determined, kinetic constants have been calculated, and an adequate kinetic model of the process for obtaining a mixture of 2,4,6 and 2,3,6-trimethylphenols has been compiled. Theoretical technological optimization of the process of obtaining a mixture of 2,4,6- and 2,3,6-trimethylphenols based on 2,6-xylene and methanol was conducted by the method of scanning. Limitations on variables were chosen, calculations for the kinetic model were made for all possible variants, and a spectrum of decisions that determines the strategy of process control was obtained. A flexible principal technological scheme has been introduced for the preparation of a mixture of 2,4,6- and 2,3,6-trimethylphenols by the alkylation of 2,6-dimethylphenol with methanol in the presence of cobalt ferrite catalyst modified with zinc.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
СУМГАИТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

На правах рукописи

**ХУРАМАН НАРИМАН КЫЗЫ ШИРИНОВА**  
**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ  
ТРИМЕТИЛФЕНОЛОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ  
ДИМЕТИЛФЕНОЛОВ МЕТАНОЛОМ НА ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

**3303.01 Химическая технология и инженерия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**Диссертации на соискание ученой степени доктора  
философии химических наук**

**СУМГАИТ – 2018**