

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

FENOLLARIN SPİRTLƏRLƏ ALKİLLƏŞMƏSİLƏ C₂-C₃ ALKİLFENOLLARIN ALINMA ÜSULUNUN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI

İxtisas: 2314.01- Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nərmin Afıq qızı Mürşüdlü**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Sumqayıt – 2021

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

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor
Əkbər Əli oğlu Ağayev

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, dosent
İlhamə Ağalar qızı Zərbəliyeva

kimya elmləri doktoru, professor
Sevinc Əbdülhəmid qızı Məmmədخانова

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Misir Əhməd oğlu Cavadov

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Sumqayıt Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 2.23 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədr müavini: kimya elmləri doktoru, professor

Ağa Məmməd oğlu Mustafayev

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

Musa Musa oğlu Mustafayev

Elmi seminarın sədri: kimya elmləri doktoru, dosent

Rəvan Abdullətif oğlu Rəhimov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. İstehsalın miqyasına görə fenolun alkil törəmələri içərisində nonil- və oktilfenollardan sonra onun metil, etil, propil və butil homoloqları cəmi gəlir.

Aşağı molekul kütləli alkil (C₁-C₃) fenolların xammal bazası uzun illərdir ki, daş kömür qatranı sayılır və onun tərkibindəki fenolların alkil qrupunun böyüməsi ilə qatılıqları azalır. Əsasən fenol və krezollardan, qismən ksilenol, etilfenol və trimetilfenollardan ibarət olan belə qarışıqlar qeyd etdiyimiz məhsullara olan tələbatı ödəmədiyindən onların digər alınma üsulları işlənilib hazırlanmışdır.

Belə üsulların əsasını sulfolaşma, oksidləşmə, oksidləşdirici dekarboksilləşmə və alkilləşmə prosesləri təşkil edir. Lakin bu proseslərin bir qisminin sənayedə tətbiq edilməsi həyata keçirilsə də onların inkişafı, təkmilləşdirilməsi və yenidən qurulmasına ehtiyac duyulur. Belə ki, bu proseslərin əksəriyyəti çoxmərhələliyi, mürəkkəbliyi, çətin idarə olunması ilə səciyyələnir və iri kapital xərcləri tələb etdiyinə görə geniş istifadə olunmur.

İqtisadi, texnoloji və ekoloji baxımdan aşağı molekul kütləli alkilfenolların istehsalında alkilləşmə prosesinin xüsusi yeri vardır. Lakin fenolların spirtlər və olefinlərlə alkilləşmə prosesi ilə müxtəlif alkilfenolların alınma üsulu müasir neft kimyasının tələbləri səviyyəsində öz həllini tapmamışdır. Bu proseslər üçün effektiv və universal katalitik sistemlərin yaradılması, mürəkkəb olmayan fasiləsiz və aztullantılı üsulların işlənilib hazırlanması aktual məsələlərdən olub alimlərin diqqətini daim cəlb edir.

Dediklərimiz fenolun mono, di, trimetil, etil və propil homoloqlarına aiddir. Ona görə ki, bu qiymətli yarım məhsullar əsasında qatranlar, stabilizatorlar, plastifikatorlar, antioksidantlar, vitaminlər, pestisidlər, neft hasilatında və quyuların montajında işlədilən xüsusi maye qarışıqları istehsal olunur.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı fenol və onun monometil homoloqlarının C₁-C₃ spirtlərlə katalitik alkilləşməsi prosesidir. Manqanla modifikasiya olunmuş kobaltferrit katalizatoru və PdCaY seoliti iştirakında C₁-C₃ alkilfenolların

fasiləsiz alınma üsulunun işlənməsi predmet kimi tədqiqatın müstəvisinə çıxarılmışdır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Müxtəlif tərkibli oksid və seolit katalizatorları iştirakı ilə fenol və monometilfenolların C_1-C_3 spirtlərlə alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi, müəyyən edilmiş katalitik sistem iştirakında 2-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirinin fiziki-kimyəvi əsaslarının öyrənilməsi, 2,6-dimetilfenolun həmçinin 2,6- və 2,4-ksilenollar qarışığının alınma üsullarının işlənilib hazırlanmasıdır.

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

- tərkibində 25 kütlə % MFe_2O_4 (M-Mg, Zn, Co, Cu) olan üçlü katalitik sistemlər ($MFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$), həmçinin sinklə modifikasiya olunmuş kobaltferrit (SMOKF) və manqanla modifikasiya olunmuş kobaltferrit (MMOKF) katalizatorlarının katalitik xassələrinin 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasında müqayisəli tədqiqi.

- 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasında palladium tərkibli seolitlərin (Pd,H-mordenit, PdCaY, Pd-ZSM-5) aktivliyi və selektivliyinin öyrənilməsi.

- effektiv MMOKF katalizatoru ($Co_{0.9}Mn_{0.1}Fe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$) iştirakı ilə 2-, 3- və 4-metilfenolların metanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi.

- modifikasiya olunmuş ferrit katalizatoru iştirakı ilə krezolların metanolla və fenolun C_1-C_3 spirtlərlə alkilləşmə prosesinin tədqiqi.

- krezolların metanol və etanolla alkilləşmə reaksiyasında PdCaY seolitinin katalitik xassələrinin tədqiqi.

- MMOKF katalizatoru iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkilləşməsi ilə 2,6-dimetilfenolun alınma prosesinin qanunauyğunluqlarının tədqiqi, prosesin kinetik modelinin tərtibi və nəzəri texnoloji optimallaşdırılması.

- MMOKF katalizatoru və PdCaY seolitinin sabit iş müddətinin və regenerasiya şəraitinin tədqiqi, müxtəlif durulaşdırıcıların prosesə təsirinin öyrənilməsi, 2-metilfenol və metanol əsasında 2,6-dimetilfenolun fasiləsiz alınma üsulunun işlənilib hazırlanması.

Tədqiqat metodları. Alkilləşmə prosesi tərpənməz laylı ferrit və palladiumtərkibli seolitlər olan çıxarma növlü reaktorda tədqiq

edilmişdir. Xammal və alınan məhsulların analizi və təmizliyinin təyində klassik üsullarla yanaşı müasir fiziki-kimyəvi metodlardan da istifadə edilmişdir. Xromatoqrafik analiz Xrom-5 və Xromateks-Kristal-5001 cihazlarında, spektral analiz Tesla firmasının BS487B (80 Mhz) cihazında aparılmış, kinetik tədqiqatlar və optimallaşmada MATLAB proqramından istifadə olunmuşdur.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar. Alınmış ferrit katalizatorları içərisində aktivliyi və selektivliyi ilə seçilən sink və manqanla modifikasiya olunmuş kobaltferritlərin 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasındakı nəticələrin müqayisəli təhlili.

- 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasında palladium tərkibli seolitlərin katalitik xassələrinin tədqiqi və seçilmiş PdCaY iştirakında krezolların metanol və etanolla alkülləşməsinin nəticələri.

- effektiv MMOKF katalizatoru iştirakında 2-, 3- və 4-metilfenolların metanolla alkülləşməsi ilə fərdi ksilenol izomerləri və məqsədyönlü izomer qarışıqlarının alınması.

- modifikasiya olunmuş ferrit katalizatoru iştirakında fenolun C₁-C₃ spirtlərlə alkülləşməsinin xüsusiyyətləri.

- MMOKF katalizatoru iştirakında 2-metilfenol və metanol əsasında 2.6-dimetilfenolun alınma prosesinin kinetik tədqiqatları, kinetik modeli və nəzəri texnoloji optimallaşması.

- 2-metilfenol və metanol əsasında 2.6-dimetilfenolun alınma prosesində katalizatorların sabit iş müddətinə durulaşdırıcıların təsiri və fasiləsiz üsulun işlənməsi

- 2-metilfenolun metanolla alkülləşməsi ilə 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığının alınma prosesində PdCaY-in yüksək katalitik və istismar xassələri.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasında ilk dəfə olaraq ferrit katalizatorlarının (MFe₂O₄·γ-Al₂O₃; M-Mg, Zn, Co, Cu) və palladiumtərkibli seolitlərin (Pd, H-mordenit, PdCaY, Pd-ZSM-5) aktivliyi və selektivliyi tədqiq edilmişdir. Manqanla modifikasiya olunmuş kobaltferrit katalizatorunun (Co_{0.9}Mn_{0.1}Fe₂O₄·γ-Al₂O₃) yüksək o-selektivlik nümayiş etdirdiyi və onun fenolların spirtlərlə alkülləşmə reaksiyasında universal xassəsi müəyyən edilmişdir. 2-, 3- və 4-metilfenolların metanol və etanolla qarşılıqlı təsirindən və fenolun

propanollarla alkilləşməsindən o-alkilfenolların selektiv sintezi mümkün olmuşdur. Krezolların (orto-, para-, meta-) metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan müvafiq məqsədlik məhsulların (2.6-dimetilfenol, 2.4-dimetilfenol, 2.5- və 2.3-dimetilfenollar qarışığı) selektivliyi 89.8-94.0%, çıxımı 32,8-37,7%, 2-, 3-, 4-metilfenolların etanolla alkilləşməsindən alınan 2-etil-6-metilfenol qarışığının selektivliyi 86.5-90.5% çıxımı isə 33.4-40.3% həddlərində olur. Ferrit katalizatoru iştirakında fenolun 1- və 2-propanollarla alkilləşməsindən 87.0-88.5% selektivlik və 43.9-47.4% çıxımla 2-propil(izopropil)fenol alınır. Tədqiq edilmiş palladiumtərkibli katalizatorlardan PdCaY 2-metilfenol və metanol əsasında 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığının (mol nisbəti 0.9:1.0) daha selektiv (91.5%) və yüksək çıxımla (43.9%) alınmasına imkan verir. PdCaY istifadə etməklə krezolların metanolla qarşılıqlı təsirində dimetilfenolların digər izomerləri və diizomer qarışıqları, etanolla alkilləşməsindən isə məqsədyönlü etil törəmələri alınır. MMOKF katalizatoru iştirakı ilə 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları nəticəsində kinetik parametrlər hesablanmış və 2.6-dimetilfenolun alınma prosesinin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli tərtib edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. MMOKF katalizatoru və PdCaY seolitindən istifadə etməklə fenol, krezol, ksilenollar və C₁-C₃ spirtlər əsasında alkil (C₂-C₃) fenolların alınma prosesi işlənib hazırlanmışdır. Kinetik tədqiqatlar nəticəsində 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə prosesinin alınmış adekvat kinetik modeli əsasında rejim parametrləri ilə ekstremal kriteriyalar arasındakı optimallaşma əyriləri qurulmuş və 2.6-dimetilfenolun fasiləsiz alınma prosesinin çevik prinsipial texnoloji sxemi verilmişdir. Təklif olunan üsulla C₂-C₃ alkilfenolların alınması mövcud metodlarla rəqabətdə olub, onun sənayedə tətbiqi bu qiymətli yarım məhsulların istehsalını daha əlverişli edə bilər.

İşin aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir:

İqtisadiyyatın davamlı inkişafı: problemlər, perspektivlər
Beynəlxalq elmi konfransı (Sumqayıt, 2016), X Международной научно-практической конференции молодых ученых

“Актуальные проблемы науки и техники” (Уфа, 2017), “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktik baxışlar” Beynəlxalq elmi konfransı (Sumqayıt, 2017), akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” Beynəlxalq elmi-praktiki konfransı (Bakı, 2018), “The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Moscow, 2019), AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2019).

Dissertasiya mövzusunə dair 13 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 7-si məqalədir və nüfuzlu jurnallarda (5-i xaricdə) dərc olunmuşdur. Nəşr olunan elmi əsərlər dissertasiyanın məzmununu tam əks etdirir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:

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

Müəllifin şəxsi iştirakı. İddiacı dissertasiyada qarşıya qoyulan məsələlərin həlli, tədqiqatların təcrübi icrası, analizlərin aparılması, alınan nəticələrin təhlili, tezis və məqalələrin, dissertasiyanın yazılışı ilə bağlı hər bir mərhələdə məsul icraçısıdır.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş, 5 fəsil, nəticələr və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 31 şəkil, 27 cədvəl və 134 adda mənbədən ibarət olan ədəbiyyat siyahısı da daxil olmaqla 161 səhifə təşkil edir. Dissertasiyanın ümumi həcmi (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) 192092 işarədən ibarətdir.

Dissertasiyanın əsas məzmunu. Giriş hissəsində mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və vəzifələri, elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, işin aprobeşiyası, quruluşu və həcmi haqqında qısa məlumatlar verilmişdir.

Birinci fəsildə aşağı molekul kütləli alkilfenolların istifadə sahələri araşdırılmış və onların alkilləşmə prosesi ilə alınma üsulları

istiqamətində aparılmış elmi işlər şərh olunub tənqidi təhlil edilmiş və sistemləşdirilmişdir.

İkinci fəsildə istifadə olunan xammallar və onların fiziki xassələri, təcrübələrin aparıldığı qurğular və qaydalar, məhsulların analiz üsulları, katalizatorların tərkibi və alınması ilə bağlı elmi məlumatlar öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə ferrit və palladiumtərkibli seolitlər iştirakı ilə fenolların C₁-C₃ spirtlərlə alkilləşmə reaksiyasının tədqiqinin əsas nəticələri verilmişdir.

Dördüncü fəsildə 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə prosesinin diferensial reaktorda aparılmış kinetik tədqiqatları və alınan kinetik model əsasında yerinə yetirilmiş nəzəri texnoloji optimallaşmasının nəticələri əksini tapmışdır.

Bəşinci fəsildə katalizatorların sabit iş müddətinin tədqiqi onların istismar xassələrinə mühitdəki durulaşdırıcıların təsiri və C₂-C₃ alkilfenolların çevik alınma üsulunun işlənməsinin nəticələri verilir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Təcrübələrdə xammal kimi fenol, 2-, 3- və 4-metilfenolar, 2,3- və 2,5-dimetilfenollar, metanol, etanol, 1- və 2-propanollardan istifadə olunmuş, onların təmizliyi xromatoqrafik analizlə və fiziki-kimyəvi göstəricilərinin təyini nəticəsində müəyyən edilmişdir.

1. Ferrit katalizatorları iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə əsi.

Əvvəlcə 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyası müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə tədqiq edilmişdir. Bu katalitik sistemlərə digər alkilləşmə proseslərində effektivliyi ilə seçilmiş və kafedramızda alınan katalizatorlar, o cümlədən, ferritlər və palladium tərkibli seolitlər aiddir.

İlk növbədə 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyası ilə 2,6-dimetilfenolu yüksək çıxım və selektivliklə almaq üçün müxtəlif ferrit katalizatorlarının katalitik xassələri tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə dəmirferrit (FeFe₂O₄·γ-Al₂O₃), manqanferrit (MnFe₂O₄·γ-Al₂O₃), sinkferrit (ZnFe₂O₄·γ-Al₂O₃), kobaltferrit (CoFe₂O₄·γ-

Al_2O_3), sinklə modifikasiya olunmuş kobaltferrit ($\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) və manqanla modifikasiya olunmuş kobaltferrit katalizatoru ($\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) götürülmüşdür. Katalitik sistemlərdə ikivalentli metalın dəmir (III)-ə olan atom nisbəti 1:2,33, aktiv komponentin (MFe_2O_4) üçlü sistemdəki kütlə payı isə 25.0 kütlə % olmuşdur. Təcrübələr bu şəraitdə aparılmışdır: temperatur – 370 °C, verilən xammalın həcmi sürəti və ya xüsusi yükləmə (ν) - 0.8st-1 2-metilfenolun metanola olan mol nisbəti (ν) -1:0,75.

Müqayisəedici kriteriya kimi çevrilmiş və başlanğıc 2-metilfenola görə hesablanmış 2.6-dimetilfenolun çıxımları və 2-metilfenolun konversiyası götürülmüşdür. Alınmış nəticələrin (cədvəl 1) təhlili aşağıdakıları müəyyən etməyə imkan vermişdir:

- sadə ferritlər modifikasiya olunmuş katalizatorlarla müqayisədə daha aşağı texnoloji göstəricilər nümayiş etdirir. 2.6-dimetilfenola görə selektivlik aşağıdakı sıra üzrə azalır.

$\text{MMOKFK} > \text{SMOKFK} > \text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{FeFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Məqsədli məhsulun çıxımına görə katalizatorların aktivliyi göstərilən sıra üzrə artır.

$\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SMOKFK} > \text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{FeFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MMOKFK}$.

Daha yüksək konversiya $\text{FeFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ iştirakında və MMOKFK olan halda əldə olunur. Çevrilmə dərəcəsinin aşağı qiyməti $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoruna xasdır.

- alkilatların tərkibinə gəldikdə daha mürəkkəb qarışıqlar $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ və $\text{FeFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorları iştirakında əmələ gəlir. Bu katalizatorlar iştirakında alınan digər ksilenollara (2.4- və 2.5-izomerlər qarışığına) görə selektivlik uyğun olaraq 13.0%, 16.7% və 10.2% təşkil edir. Digər katalizatorlar iştirakında əmələ gələn ksilenolların tərkibində isə 2.5-izomerə rast gəlinmir.

- bütün hallarda alkilatların tərkibində trimetilfenolun 2.4.6-izomeri də olur ki, onun çevrilmiş o-krezola görə hesablanmış çıxımı 1.5-4.0% təşkil edir.

- alınan alkilatların çıxımına (92.0%) görə də MMOKFK katalizatoru üstünlük təşkil edir. Bu katalizatorun digər önəmli

nəticəsi də vardır. Çevrilmiş metanola görə hesablanmış 2.6-dimetilfenolun çıxımı 68.0%, metilləşmə məhsullarının ümumi çıxımı isə 75.0% təşkil edir. Göründüyü kimi digər katalizatorlardan fərqli olaraq MMOKFK katalizatorunda metanolun konversiyasının ən az olması nəticə etibarı ilə çıxımın digərlərindən 8-17.6% çox olmasına səbəb olur.

Cədvəl 1

Müxtəlif ferrit katalizatorları iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkilləşməsinin nəticələri

Reaksiyanın şəraiti: T-370 °C, $\nu=0.8$ st-1, $\nu=1:0,75$ mol/mol

Göstəricinin adı	FeFe ₂ O ₄ · γ -Al ₂ O ₃	CoFe ₂ O ₄ · γ -Al ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄ · γ -Al ₂ O ₃	SMOK FK	MMOKF K	MnFe ₂ O ₄ · γ -Al ₂ O ₃
Alkilatın çıxımı, kütlə % ilə	88.0	88.5	89.5	91.5	92.0	88.0
Çevrilmiş 2-metilfenola görə hesablanmış çıxımlar, o cümlədən						
2.6-dimetilfenol	85.8	88.8	80.5	89.0	92.0	81.0
Digər dimetilfenollar	10.2	8.5	16.7	8.6	6.5	13.0
Başlangıç 2-metilfenola görə hesablanmış 2.6-dimetilfenolun çıxımı, %	33.5	32.9	25.7	31.1	35.5	19.4
2-etilfenolun konversiyası,%	39.0	37.0	32.0	35.0	38.6	24.5
Metanolun konversiyası, %	96.0	88.0	90.0	82.0	78.8	100

Bütün bunların təhlili nəticəsində 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyası ilə 2.6-dimetilfenolun selektiv və əlverişli

sintezi üçün MMOKFK katalizatorunun seçilib istifadə olunması məqsədəuyğun sayılmışdır.

2. Palladiumtərkibli seolitlər iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkülləşməsi.

Tərkibi, quruluşu, turşu-əsasi xassələri ferrit katalizatorlarından kəskin fərqlənən palladiumtərkibli bəzi seolitlərin katalitik xassələrini 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasında müəyyən etmək üçün aparılmış tədqiqatlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bu katalitik sistemlər ferritlərdən fərqli olaraq yalnız o-istişamətəndirici kimi deyil, həm də ksilenolun digər mühüm izomerlərinin alınmasına imkan verir. Katalizator kimi Pd,H-mordenit, PdCaY, Pd-ZSM-5 kimi modifikasiya olunmuş seolitlər götürülmüş və onlarda palladiumun kütlə payı 1.0 kütlə % təşkil etmişdir. Pd,H-mordenitdə modul ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) $x=18$, Pd ZSM-5-də $x=40$ olmuş, PdCaY-də kationun əvəz olunma dərəcəsi 85% təşkil etmişdir. Katalizatorların aktivliyi və selektivliyi, həmçinin alınan ksilenol qarışığında 2.6-izomerin 2.4-izomərə olan mol nisbəti müqayisəedici göstəricilər kimi qəbul edilmişdir. İlk növbədə qeyd etmək lazımdır ki, hər üç katalizator iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkülləşməsi nəticəsində əsasən 2.6- və 2.4-ksilenollar alınır (cədvəl 2).

Pd,H-mordenit götürüldükdə bu izomerlərə görə ümumi selektivlik 87.5%, Pd-ZSM-5 seoliti olan halda isə bu göstərici 90.8% olur. Çevrilmiş 2-metilfenola görə hesablanmış 2.6- və 2.4-dimetilfenolların ümumi selektivliyi isə ən yüksək qiyməti (91.5%) PdCaY iştirakında alır. Digər tərəfdən 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığında 2.4-izomerin kütlə payı daha çox olan alkilat da PdCaY seoliti götürüldükdə alınır. Bu zaman 2.4- və 2.6-izomerlərin mol nisbəti 1:0,97 təşkil edir. Bu nisbət Pd-ZSM-5 olan halda 1:0,81, Pd,H-mordenit katalizatorunda isə 1:1 təşkil edir. PdCaY seolitindən fərqli olaraq palladiumla modifikasiya olunmuş mordenit və pentasildə əmələ gələn 2.6- və 2.4-dimetilfenolların ardıcıl alkülləşməsi daha sürətlə baş verir və alınan alkilatlarda 2.4.6-trimetilfenolun qatılığı ~ 2 dəfə artır. Bundan başqa, ksilenolun digər izomeri olan 2.5-dimetilfenolun da qatılığının göstərilmiş

katalizatorlar iştirakında PdCaY ilə müqayisədə qismən artdığı müəyyən edilmişdir.

Bu hallar alkülləşmə reaksiyasında məqsədli izomerlər sayılan 2.6- və 2.4-dimetilfenolların ümumi selektivliyinin xeyli azalmasına səbəb olur. Tədqiq edilmiş katalizatorlar içərisində 2-metilfenolun daha yüksək konversiyası PdCaY-ə (47.5%) aiddir.

Cədvəl 2

Palladium tərkibli seolitlər iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkülləşməsinin nəticələri

Reaksiyanın şəraiti: T-370 °C, $v=0.6$ st-1, $\nu-1,0:0,75$ mol/mol

Göstəricinin adı	Katalizator		
	Pd,H-mordenit	PdCaY	Pd-ZSM-5
Alkilatın çıxımı, kütlə % ilə	89.5	91.5	90.0
Çevrilmiş 2- metilfenola görə hesablanmış çıxımlar, o cümlədən			
2.6-dimetilfenol	44.0	45.5	50.0
2.4-dimetilfenol	43.5	47.0	40.8
2.5-dimetilfenol	2.5	1.5	2.0
2.4.6-trimetilfenol	8.5	3.5	6.0
Başlanğıc 2- metilfenola görə hesablanmış 2.6- və 2.4-dimetilfenolların ümumi çıxımı, %	34.1	43.9	40.0
2- metilfenolun konversiyası, %	39.0	47.5	44.0
Metanolun konversiyası, %	90.0	82.5	93.5

Pd-ZSM-5 də bu göstərici 44.0%, Pd,H-mordenitdə isə 39.0% olur. Pd-ZSM-5 iştirakında metanolun konversiyası daha yüksək olur (93,5%), lakin onun xeyli hissəsi kənar çevrilmələrin baş verməsinə sərf olunur. Bu hal bir qədər az miqdarda Pd,H-mordenitdə də baş verir. Spirtin ən aşağı konversiyası PdCaY iştirakında əldə olunur. Bu katalizator iştirakında çevrilmiş metanola görə hesablanmış 2.6- və 2.4-ksilenolların ümumi selektivliyi digər seolitlərdən xeyli yüksəkdir (61.5%). Əsas göstəricilərdən sayılan 2.6- və 2.4-dimetilfenolların ümumi çıxımına gəldikdə, PdCaY seolitinin digər

seolitlərlə müqayisədə daha aktiv olduğu da üzə çıxır. Belə ki, başlanğıc 2-metilfenola görə hesablanmış 2.6- və 2.4-ksilenolların ümumi çıxımı Pd-ZSM-5-i 3.9%, Pd,H-mordeniti isə 9.8% üstüylərək, PdCaY olan halda 43.9% təşkil edir.

Aparılmış ilkin tədqiqatlar nəticəsində 2-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən 2.6- və 2.4-dimetilfenolları sintez etmək üçün PdCaY seolitinin daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb etdiyi müəyyən edilmişdir.

Daha sonra effektiv MMOKF katalizatoru və PdCaY seoliti iştirakında ətraflı tədqiqatlar aparılmışdır.

3. MMOKF katalizatoru iştirakında krezolların metanol və etanolla alkülləşməsi.

MMOKF katalizatoru iştirakında krezolların metanolla alkülləşmə reaksiyası rejim parametrlərinin aşağıdakı hədudlarında tədqiq edilmişdir: T-310-400 °C, ν -0.4-1.2st-1, ν =1.5-1-1-1.5.

2-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn alkilatlarda çevrilməyən metanol və 2-metilfenol, əmələ gələn 2-metilanizol, 2.6-dimetilfenol, ksilenolun digər izomerləri, o cümlədən 2.4-dimetilfenol, trimetilfenollardan isə əsasən 2.4.6-izomer olur (cədvəl 3). Qaz halında alınan məhsulların miqdarı az olub, formaldehid, metilformiat və karbon oksidlərindən ibarətdir.

3-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasından alınan məhsullara 3-metilanizol, 2.5- və 2.3-dimetilfenollar, trimetilfenollardan isə əsasən 2.3.6-izomerə rast gəlinir (cədvəl 3). Alkilatlarda çevrilməyən 3-metilfenol və metanol da olur. Qaz halında alınan məhsulların tərkibi 2-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn qaz qarışığının tərkibinə əsasən uyğun gəlir.

4-metilfenolun metanolla alkülləşməsindən alınan alkilatlarda 4-metilanizol, 2.4-dimetilfenol, digər ksilenollardan əsasən 2.5-izomer və 2.4.6-trimetilfenol olur (cədvəl 3). Metanolun kənar çevrilmələrindən əmələ gələn məhsullar isə yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi qaz halında olan qarışığın əsas tərkib hissəsini təşkil edir. Aşağı temperaturda (310-340 °C) 2-metilfenolun molekulundakı oksigenə (O-) və karbona (C-) görə paralel alkülləşmə müşahidə olunur. Temperaturun artması ilə (≥ 370 °C) C-a görə metilləşmə prosesdə

əsas istiqamət kimi özünü biruzə verir. Faktiki olaraq bu şəraitdə 2-metilanizol alınmır.

Cədvəl 3

**MMOKF katalizatoru iştirakında metilfenolların
metanolla alkülləşmə reaksiyasının müqayisəli nəticələri**

Reaksiyanın şəraiti: T-370 °C, v=0.8 st⁻¹, v=1:0.75 mol/mol

Alkilatın tərkibi və göstəricinin adı	Xammalın tərkibi		
	2-metilfenol metanol	3-metilfenol metanol	4-metilfenol metanol
Alınmışdır, kütlə % ilə, o cümlədən			
Çevrilməyən metanol	3.5	3.0	3.1
2-, 3- və 4-metilanizol	-	0.3	0.5
Çevrilməyən krezol	51.3	50.0	50.5
2.6-dimetilfenol	33.5	-	-
2.5- dimetilfenol	0.4	18.5	-
2.3- dimetilfenol	-	17.0	-
2.4-dimetilfenol	2.2	-	33.5
Digər dimetilfenollar	-	1.2	2.5
Trimetilfenollar	0.2	0.6	0.5
Su	6.8	7.2	7.0
Qaz + itki	2.1	2.2	2.4
Krezolun konversiyası, %	35.6	40.1	39.5
Metanolun konversiyası, %	78.8	81.8	81.2
Çevrilmiş krezola görə hesablanmış çıxımlar, %			
2.6-dimetilfenol	92.0	-	-
2.4-dimetilfenol	5.8	-	89.8
2.5-dimetilfenol	0.6	49.0	-
2.3-dimetilfenol	-	45.0	-

Bu hal 3-metilfenolun və ya 4-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirində də təkrar olunur. Başqa sözlə desək, ≥ 370 °C temperaturalarda krezolun hər üç izomerinin metanolla alkülləşmə reaksiyası metilfenolun nüvəsindəki o-vəziyyətdə olan karbon

atomunda elektrofil əvəzetmə mexanizmi üzrə baş verir. Bunun nəticəsi olaraq 2-metilfenol və metanol əsasında 2.6-dimetilfenol, 4-metilfenolun metilləşməsindən 2.4-dimetilfenol yüksək selektivliklə alınır. Çevrilmiş krezola görə hesablanmış 2.6-izomerin çıxımı 92.0%, 2.4-dimetilfenolun çıxımı isə 89.8% təşkil edir. 3-metilfenola gəldikdə qeyd etməliyə ki, onun molekulundakı o-vəziyyətdə olan karbon atomlarının hər ikisinin boş olduğuna görə metilləşmə rəqabətli baş verir. Alınan 2.5- və 2.3-dimetilfenollar qarışığının ümumi çıxımı 37.7%, ümumi selektivliyi 94.0%, 2.5- və 2.3-izomerlərin mol nisbəti isə 1:0,9 təşkil edir. Müəyyən edilmiş şəraitdə ($T=370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v=0.8\text{ st}^{-1}$, $v=1:0.75\text{ mol/mol}$) 2- və 4-metilfenolların metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 2.6-dimetilfenol və 2.4-dimetilfenolların çıxımı uyğun olaraq 32.8 və 35.5 % olur.

MMOKF katalizatorunun o-selektiv alkilləşdirmə xassəsinin universallığını digər spirtlərin misalında təsdiq etmək məqsədilə krezolların etanolla qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir.

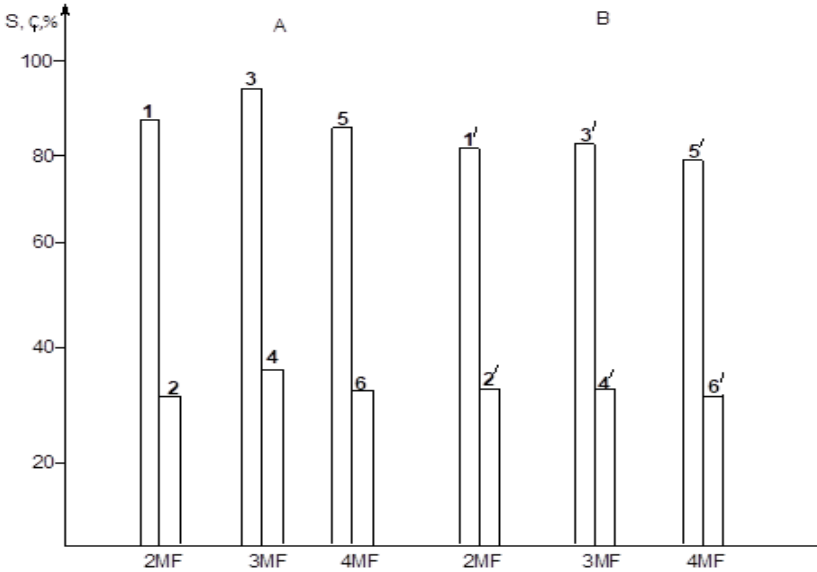
2-metilfenolun etanolla alkilləşmə reaksiyasında alınan reaksiya məhsullarına o-krezolun etil efiri, 2-etil-6-metilfenol (2E6MF), 2.4-dietil-6-metilfenol (2.4-DE6MF) və 2-metilfenolun digər monoetil törəmələri aiddir.

3-metilfenolun etanolla qarşılıqlı təsirindən əsasən 2-etil-5-metilfenol (2E5MF), 2-etil-3-metilfenol (2E3MF) 3-metilfenolun etil efiri və m-krezolun digər monoetil törəmələri alınır.

4- metilfenolun etanolla alkilləşmə məhsullarına isə p-krezolun etil efiri, 2-etil-4-metilfenol (2E4MF), 2-metil-4-etilfenol (2M4EF), 2.6-dietil-4-metilfenol (2.6DE4MF), 3-etil-4-metilfenol (3E4MF) aiddir.

Alınmış nəticələrin təhlilindən aydın olur ki, krezolun etanolla alkilləşmə reaksiyası da əsasən nüvədəki o-vəziyyətində olan karbon atomunda elektrofil əvəzetmə mexanizmi üzrə baş verir. O-ə görə alkilləşmənin payı cüzi olub temperaturun artması ilə kəskin azalır. Etanolun kənar çevrilmələrinə dehidrogenləşmə və qismən molekullarası dehidratasiya reaksiyaları aiddir.

Krezolların metanol və etanolla alkilləşmə reaksiyasında alınan məqsədli məhsulların çıxımı və selektivliklərinin müqayisəli nəticələri 1 sayılı şəkildə verilmişdir.



Şəkil 1. 2-, 3- və 4-metilfenolların metanol (A) və etanolla (B) alkülləşməsindən alınan məqsədli məhsula görə selektivlikləri (1,3,5 və 1',3',5') və onların çıxımları (2,4,6 və 2',4',6').
 Reaksiyanın şəraiti: T-370 °C, $v=0.8$ st-1, $\nu=1:0.75$ mol/mol.

1,2- 2.6-dimetilfenol, 3,4- 2.5 və 2.3-dimetilfenollar qarışığı, 5,6- 2.4-dimetilfenol, 1',2'- 2-etil-6-metilfenol, 3',4'- 2-etil-5-metilfenol və 2-etil-3-metilfenol qarışığı, 5',6'- 2-etil-4-metilfenol.

Göründüyü kimi krezolların metanol və etanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri yaxınlığı ilə diqqəti cəlb edir. Hər iki halda MMOKF katalizatorunun o-istiqamətləndirici xüsusiyyəti özünü biruzə verir. Eyni reaksiya şəraitində (T-370 °C, $v=0.8$ st⁻¹, $\nu=1:0.75$ mol/mol) alınan məqsədli məhsulların selektivliyi metanol olan halda etanolla müqayisədə bir qədər çox olur. Krezolların metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan məqsədli məhsulların (2.6-dimetilfenol, 2.5- və 2.3-dimetilfenollar qarışığı və 2.4-dimetilfenol) selektivliyi 89.8-94.0%, monometilfenolların etanolla qarşılıqlı təsirindən əmələ

gələn krezolun əsas etil törəmələrinin (2E6MF, 2E5MF və 2E3MF qarışığı, 2E4MF) selektivliyi isə 86.5-90.5% həddlərində olur. Analoji məqsədli məhsulların çıxımına gəldikdə krezolların metanolla alkülləşməsi nəticəsində alınan uyğun birləşmələrin çıxımı 32.8-37.7% monometilfenolların etanolla alkülləşməsindən alınan məqsədli məhsulların çıxımı isə 33.4-40.3% həddlərində dəyişir.

Bu nəticələrin təhlili göstərir ki, MMOKF katalizatoru iştirakında reaksiya rejimini dəyişmədən xammaldakı spirti metanol və ya etanol götürüldükdə reaktor bloku universal reaksiya aparatı rolunu oynaya bilər. Başqa sözlə desək, krezolun izomerini və spirti dəyişməklə dimetilfenolların yuxarıda göstərdiyimiz izomerlərini və krezolun məqsədyönlü o-etiltörəmələrini yüksək texnoloji göstəricilərlə (çixım, selektivlik, monometilfenolun konversiyası) almaq mümkündür. Alınan məhsulların sonrakı emalında cüzi təkmilləşmə etməklə və rektifikasiya blokunu tənzimləməklə bu qiymətli məhsulların istehsalını qurmaq mümkündür.

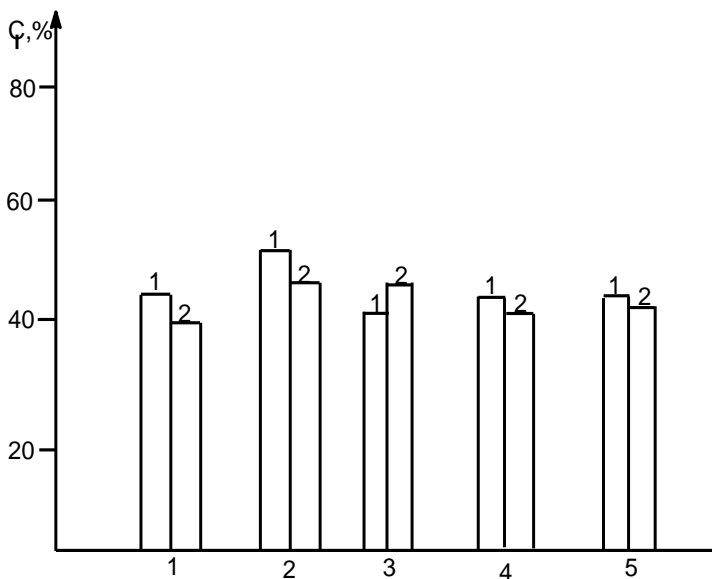
4. Müxtəlif katalizatorlar iştirakında fenolun propanollarla alkülləşməsi.

Tədqiqatların məntiqi davamı olaraq fenolun propanollarla alkülləşmə reaksiyasında da MMOKF-katalizatorunun aktivliyi və selektivliyi yoxlanılmış və bu nəticələr digər katalizatorlar iştirakı ilə əldə etdiyimiz nəticələrlə müqayisəli təhlil olunmuşdur.

Katalizator kimi ferritlər və palladiumtərkibli seolitlərdən istifadə edilmişdir.

Tədqiq edilmiş katalizatorlar iştirakı ilə fenolun 1- və 2-propanollarla alkülləşməsindən alınan 2-propil və 2-izopropilfenolların başlanğıc fenola görə hesablanmış çıxımları 2 sayılı şəkildə verilmişdir. Nəticələrin təhlilindən aydın olur ki, o-alkülləşdirici katalizatorlar olan $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ və MMOKF sistemləri iştirakında alınan 2-alkilfenolların molekulundakı alkil qrupu şəxələndikdə onların alınma çıxımları 3.3-4.5% azalır. Bu çıxımların cüzi azalması Pd-ZSM-5 və Pd,H-mordenit iştirakında da müşahidə olunur. Bu katalizatorlardan fərqli olaraq PdCaY katalizatoru iştirakında alınan 2-izopropilfenolun çıxımı 2-propilfenolun çıxımı ilə müqayisədə 4.6% çox olur. Fenolun propanollarla qarşılıqlı təsirindən alınan 2-propil- və ya 2-izopropilfenollara görə

selektivlik ən çox MMOKF katalizatorunda müşahidə olunur və bu göstərici uyğun olaraq 88.5 və 87.0% təşkil edir. Ən aşağı göstəricilər isə Pd-ZSM-5 seolitinə aiddir və bu katalizatorun o-alkilləşmədəki selektivliyi uyğun olaraq 68.0 və 66.5% təşkil edir. 2-propilfenolun sintezində daha yüksək çıxım yenə də MMOKF katalizatoruna xasdır (47.3%). 2-izopropilfenola görə daha yüksək çıxım PdCaY iştirakında əldə edilmişdir (46.2%).



Şəkil 2. Müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə fenolun propanol-1 və propanol-2 ilə alkilləşməsindən alınan 2-propilfenolun (1) və 2-izopropilfenolun (2) çıxımları.

1. Kobaltferrit katalizatoru. 2. MMOKFK. 3. PdCaY. 4. Pd,H-mordenit. 5. Pd-ZSM-5.

Reaksiyanın şəraiti $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v=0.8\text{st}^{-1}$, $v=1:1\text{ mol/mol}$.

Deməli MMOKF katalizatoru fenolun o-propil və o-izopropil törəmələrini də alkilləşmə prosesi ilə almağa imkan verir və alınan nəticələr praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

5. PdCaY seoliti iştirakında krezolların metanol və etanolla alkülləşməsi.

Krezolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında istifadə olunan o-alkülləşdirici katalizatorlardan fərqli olaraq PdCaY seoliti bu prosesdə ksilenolun digər izomerlərinin alınmasında da özəl xassələr nümayiş etdirir. İlk tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 2-metilfenol və metanolun qarşılıqlı təsirindən 92.5% selektivliklə 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığı əmələ gəlir. Bu zaman 2-metilfenolun birdəfəlik konversiyası da kifayət qədər yüksəkdir (47.5%).

Bütün bunları nəzərə alaraq həmin katalitik sistemin katalitik xassələrinin daha ətraflı öyrənilməsi məqsədilə xüsusi tədqiqatların aparılmasını vacib bildik.

Krezolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında alınan məhsulların çıxımına və krezolun konversiyasına temperatur, həcmi sürət və xammal komponentlərinin mol nisbətlərinin təsiri öyrənilmişdir.

Məsələn, xammalda metanolun qatılığı 16.7% kütlə olduqda krezolların konversiyasının azalması və alınan məqsədyönlü ksilenol izomerlərinin ümumi selektivliyinin artması müşahidə olunur. Belə ki, 2-metilfenol olan halda alınmış 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığına görə ümumi selektivlik 92.0%, 4-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn 2.4-dimetilfenolun selektivliyi 86.0% və 3-metilfenolun metanolla alkülləşməsindən alınan 2.5- və 2.3- dimetilfenollar qarışığının ümumi selektivliyi isə 90.0% olur. Başlanğıc krezola görə hesablanmış müvafiq ksilenolların çıxımına gəldikdə isə qeyd etməliyik ki, 2-metilfenol olan halda 2.6- və 2.4-ksilenol qarışığının çıxımı 35.0%, 4-metilfenoldan alınan 2.4-dimetilfenolun çıxımı 33.5%, 3-metilfenolun alkülləşməsindən əmələ gələn 2.5- və 2.3- ksilenollar qarışığının çıxımı isə 37.4% təşkil edir.

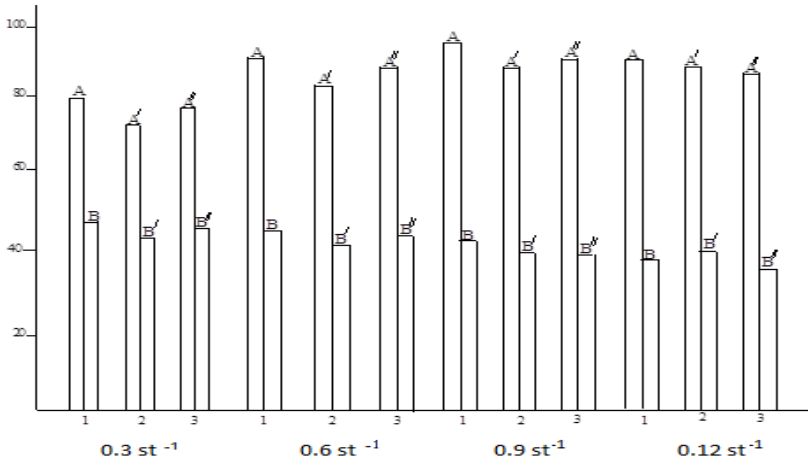
Xammalda spirtin qatılığının 30.8% kütlə olması prosesin göstəricilərinə hər üç halda mənfi təsir göstərir.

Göründüyü kimi yuxarıda qeyd olunan nəticələr praktik əhəmiyyət kəsb edir və PdCaY seoliti iştirakı ilə 2-, 3- və 4-metilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyası ilə 2.6- və 2.4-

dimetilfenollar qarışığının, 2.5- və 2.3-ksilenolların və fərdi 2.4-dimetilfenolun yüksək çıxım və selektivlikə sintezini mümkün edir.

Daha sonra PdCaY seolitinin katalitik xassələri 2-, 3- və 4-metilfenolların etanolla alkilləşmə reaksiyasında da ətraflı öyrənilmişdir. Alınan məhsulların tərkibi MMOKF katalizatoru iştirakında alınan katalizatın tərkibinə yaxındır.

3 saylı şəkildə fenolun monometil homoloqlarının etanolla alkilləşmə reaksiyasında alınan məqsədli məhsulların selektivliyi və çıxımlarına xüsusi yükləmənin təsiri verilmişdir.



Şəkil 3. PdCaY iştirakı ilə krezolların etanolla alkilləşmə reaksiyasına həcmi sürətin (xüsusi yükləmənin) təsiri.

1.2-metilfenol, 2.3-metilfenol, 3.4-metilfenol. A,B çevrilmiş (A) və başlanğıc (B) 2-metilfenola görə hesablanmış 2E6MF və 2M4EF qarışığının ümumi çıxımı, %. A'/B' çevrilmiş (A') və başlanğıc (B') 3-metilfenola görə hesablanmış 2M5EF və 2E3MF qarışığının ümumi çıxımı, %. A''/B''-çevrilmiş (A'') və başlanğıc (B'') 4-metilfenola görə hesablanmış 2E4MF-un çıxımı, %.

Göründüyü kimi xüsusi yükləmənin aşağı qiymətində (0,3st⁻¹) krezolların hər üçünün etanolla qarşılıqlı təsirdən alınan məqsədli məhsulların çevrilmiş krezola görə hesablanmış çıxımları ən aşağı

qiymət alır. Həcmi sürətin bu qiymətində ilkin krezola görə hesablanmış çıxımlar isə hər üç halda yüksək olur. Belə ki, 2-metilfenol və etanoldan alınan 2E6MF və 2M4EF-un ümumi çıxımı 47.0%, 3-metilfenol və metanoldan alınan 2E5MF və 2E3MF qarışığının çıxımı 44.4%, 4-metilfenolun etanolla alkülləşməsindən əmələ gələn 2E4MF-un çıxımı isə 50.0% olur. Bu zaman məqsədli məhsullara görə selektivlik uyğun olaraq 81.0, 74.0 və 80.0% təşkil edir. Xüsusi yükləmənin 0.9st^{-1} -ə qaldırılması kontak vaxtının azalması hesabına baş verən reaksiyaların sürətinin aşağı salır məqsədli məhsulların selektivliyini artırmaqla yanaşı onların çıxımının azalmasına səbəb olur.

Məsələn, 2-metilfenol və etanoldan alınan 2E6MF və 2M4EF qarışığının çıxımı 39.5%-ə düşür. Lakin, onların əmələgəlmə selektivliyi 94.0%-ə qalxır. 3-metilfenolun etanolla alkülləşməsindən əmələ gələn 2E5MF və 2E3MF qarışığının çıxımı 7.5% azalaraq 36.9%, selektivliyi isə 15.0% artaraq 89.0% təşkil edir. Bu kimi dəyişikliklər 4-metilfenola da xasdır. $\nu=0.9\text{st}^{-1}$ olan halda onun etanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 2E4MF-a görə selektivlik 12.0% artaraq 92.0%-ə çatır, çıxımı isə 9.5% azalaraq 40.5% təşkil edir.

Xüsusi yükləmənin 1.2st^{-1} -ə qaldırılması krezolların etanolla alkülləşməsindən alınan məqsədli məhsulların çıxım və selektivliklərini analoji qaydada, lakin az miqdarda dəyişir.

Müəyyən edilmiş şəraitdə krezolların etanolla alkülləşməsindən alınan nəticələr praktiki əhəmiyyət kəsb edir və PdCaY seolitinin o-və p-alkülləşdirmə qabiliyyətinin yüksək olduğunu göstərir.

MMOKF katalizatoru iştirakında fenolun metanol, etanol və propanollarla alkülləşmə reaksiyasının xüsusiyyətləri reaksiya şəraitindən, istifadə olunan spirtin tərkibi və qarışığındakı payından asılıdır. Alınmış nəticələri təhlil etdikdə aşağıdakılar üzə çıxır:

- alkülləşdirici kimi götürülmüş spirtin molekul kütləsi artdıqda yaxın reaksiya şəraitində fenolun konversiyası artır. Metanol olan halda fenolun konversiyası $32\div 45,0\%$, eyni şəraitdə alkülləşməyə etanol götürüldükdə $34,5\text{-}48,5\%$ olur. Propanollarla reaksiya daha mülayim şəraitdə aparıldıqda ($T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\nu=0,8\text{st}^{-1}$) fenolun konversiyasının yüksək göstəricisi 1-propanol olan halda $53,5\%$ təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, fenolun propanollarla qarışığında

ekvimolyar müsbət saxlanılır, digər spirtlərlə alkilləşmə prosesində fenolun metanol və etanola olan mol nisbəti 1:0,75÷1 götürülür. Son iki spirtlə alkilləşmənin temperaturu 370 °C və həcmi sürəti 1,2 st⁻¹ olmuşdur. Digər maraqlı nəticə propanollarda quruluşun şaxələnməsi fenolun birdəfəlik konversiyasını azaltmasıdır.

- fenolun hər üç spirtlə alkilləşməsi reaksiyasının əsas məhsulu 2-alkilfenoldur. MMOKF katalizatorunu səciyələndirən bu xüsusiyyətlər aparılan tədqiqatın ana xəttini təşkil edir. Çevrilmiş fenola görə hesablanmış 2-alkilfenolun çıxımı metanol olan halda reaksiya şəraitindən asılı olaraq 78,0-87,0% olur. 2-alkilfenolun selektivliyinin spirtin tərkibi və quruluşundan asılı olaraq az dəyişdiyini qeyd etməklə yanaşı, bu göstəricinin çevrilmiş spirtə görə hesablanmış qiymətinin daha çox dəyişdiyini vurğulamaq lazımdır. Belə ki, çevrilmiş spirtə görə hesablanmış 2-alkilfenolun çıxımı 52,0-73,0% həddində dəyişir və spirtin mol kütləsi artdıqda bu göstərici azalır. Başqa sözlə desək, spirtin mol kütləsi artdıqca MMOKF katalizatoru iştirakında yan çevrilmələrinin payı çoxalır və alkilləşmə prosesinə meyilliyi qismən azalır. Seolitlərlə müqayisədə bu hal daha zəif baş verir.

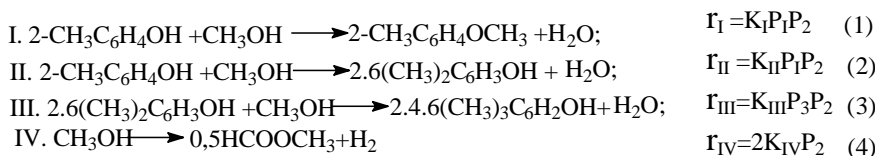
- digər cəlb edən nəticə spirtin mol kütləsinin artması ilə ardıcıl alkilləşmənin sürətinin azalmasıdır. Xammaldakı komponentlərin ekvimolyar nisbətində həmçinin metanolun parsial təzyiqinin fenola görə iki dəfə çox olduğu halda bu qanunauyğunluq özünü biruzə verir. Belə ki, fenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 2.6-dimetilfenolun selektivliyi 9,5-22,0%, fenolun etanolla alkilləşməsindən əmələ gələn 2.6-dietilfenola görə selektivlik 7,5-11,5%, 1-propanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 2.6-dipropilfenolun çevrilmiş fenola görə hesablanmış çıxımı 5,0-8,5%, 2-propanolun alkilləşdirici agent kimi götürülməsi zamanı əmələ gələn 2.6-diizopropilfenolun selektivliyi isə 8,0-10,0% təşkil edir.

- alkilləşdirici agent kimi götürülmüş spirtin molekul kütləsi artdıqca alınan 2-alkilfenolun çıxımı da artır. Belə ki, tədqiq edilmiş şəraitdə ilkin fenola görə hesablanmış 2-alkilfenolun çıxımı, 2-metilfenol əmələ gəldikdə 27,8-35,1%, 2-etilfenol alındıqda 30,1-izopropilfenol olduqda isə 38,5-43,9% olur. Propanolları təhlil etdikdə molekulun şaxələnməsi alınan alkilfenolun çıxımını azaldır.

Bu kimi asılılıqlar krezolların metanol, etanol və propanollarla alkilləşmə prosesində də müşahidə olunur. Bu da tədqiq etdiyimiz MMOKF katalizatorunun hər üç spirtlə alkilləşmə prosesində yaxın katalitik xassələr nümayiş etdirməsini təsdiqləyir.

6. MMOKF katalizatoru iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkilləşməsinin kinetik modeli və optimallaşdırılması.

2-metilfenolun metanolla alkilləşmə prosesinin kinetik modeli və optimallaşdırılması. Diferensial reaktorda aparılmış kinetik tədqiqatların nəticələri əsasında 2.6-dimetilfenolun alınma prosesinin marşrutları müəyyən edilmişdir:



Birinci marşrut 2-metilfenolun oksigenə görə alkilləşməsini, ikinci və üçüncü marşrutlar karbona görə alkilləşməni, dördüncü marşrut isə metanolun kənar çevrilməsini ifadə edir. P_1 , P_2 , P_3 uyğun olaraq, 2-metilfenol, metanol və 2.6-dimetilfenolun parsial təzyiqləridir.

Modelin ilkin tədqiqi və yoxlanması məqsədilə 2-metilfenolun alkilləşmə reaksiyasında MMOKF katalizatorunun aktivliyi və xüsusən də selektivliyi təhlil edilmiş və alınan nəticələr kəmiyyət baxımından kinetik tənliklərin növünü dolayı yolla olsa da təsdiq edir. Bu təhlil prosesin stexiometrik bazisi (I-IV) və prosesin mərhələli sxemi ilə (12 mərhələ) yaxşı uzlaşır.

Təcrübi nəticələr və təklif olunan model əsasında sürət sabitləri hesablanmış, onların qiyməti orta kvadratik xətlərin minimizasiyası üsulu ilə mövcud proqramlar əsasında dəqiqləşdirilmişdir. Uyğun marşrutlar üzrə aktivləşmə enerjisinin qiyməti aşağıdakı kimi olur: $E_{\text{I}}=31,2\text{kC/mol}$; $E_{\text{II}}=105,2\text{kC/mol}$; $E_{\text{III}}=64,5\text{kC/mol}$; $E_{\text{IV}}=35,5\text{kC/mol}$.

Daha əlverişli bazis almaq üçün (1-4) tənliklərdəki kinetik tərtiblərin dəyişdirilməsi və steriometrik əmsallar cədvəlinin yenidən qurulması daha xətalı nəticələrə gətirib çıxarır. Alınan kinetik model nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış və katalizator səthində baş verən əsas

çevrilmələri qənaətbəxş dərəcədə ifadə edir. O, rejim parametrlərinin geniş həddlərində özünü doğruldur və sənaye üçün əhəmiyyət kəsb edir.

Kinetik model 2.6-dimetilfenolun alınma prosesinin optimallaşmasında bazis rolunu oynamışdır.

Optimallaşdırılması nəzərdə tutulan amillərin seçilib onlara məhdudiyyətlərin qoyulması aşağıdakı qaydada həyata keçirilmişdir:

$$600 \leq T \leq 700 \text{ k}$$

$$0.5 \leq \theta \leq 2.5 \text{ mol/mol}$$

$$0.02 \leq P_1 \leq 0.04 \text{ MPa}$$

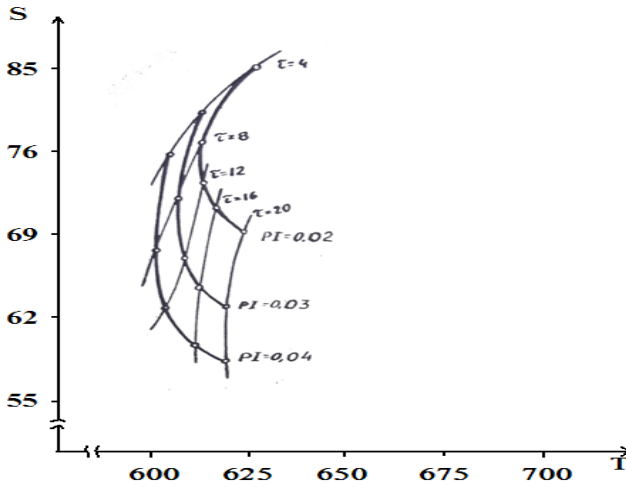
$$0 \leq \tau \leq 20 \text{ san}$$

Burada T-prosesin mütləq temperaturu, θ -2-metilfenolun metanola olan mol nisbəti, P_1 -sistemdəki 2-metilfenol və metanolun parsial təzyiqləri cəmi, τ -kontakt vaxtı.

Hər bir giriş parametri üçün dəyişən addım aşağıdakı kimi qəbul edilmişdir: 25 (T), 1 (θ), 0.01 (P_1); 4 (τ). Prosesin optimallaşması üçün başqa üsullardan fərqli olaraq məqsədli funksiyanın qlobal optimumunu təmin edən skan üsulundan istifadə edilmişdir.

Mümkün olan variantlar üzrə kinetik model və məlum proqramlara (Matlab və s.) əsaslanaraq hesablamalar aparılmış və həll spektrləri əldə edilmişdir. Daha sonra proses barədə çoxlu faydalı məlumat vermək qabiliyyəti olan qrafiki asılılıqlar qurulmuşdur ki, onlar da prosesin idarəetmə strategiyasını müəyyən edirlər.

Məsələn, müxtəlif kontakt vaxtlarında və sistemdəki 2-metilfenol və metanolun parsial təzyiqləri cəminin müxtəlif qiymətlərində 2.6-dimetilfenolun əmələgəlmə selektivliyinə temperaturun təsirini ifadə edən asılılıq əyriləri qurulmuş onlar emal edilərək $\theta=0.5$ olan hal üçün 2.6-ksilenolun əmələgəlmə selektivliyinin temperaturdan asılılığının ümumiləşmiş səthini əks etdirən 4 sayılı şəkil alınmışdır.



Şəkil 4. Müxtəlif kontakt vaxtının və başlanğıc qarışıqda 2-metilfenol və metanolun parsial təzyiqləri cəminin müxtəlif qiymətlərində 2,6-dimetilfenolun əmələgəlmə selektivliyinin optimal qiymətlərinin temperaturdan asılılığı ($\theta=0.5$)

Oxşar tədqiqatlar digər parametrlər üçün də aparılıb araşdırılmış və 2-metilfenolun metanolla alkiləşmə prosesi üçün optimal şəraiti və ekstremal texnoloji kriteriyaları əks etdirən asılılıq əyriləri alınmışdır. 2,6-dimetilfenolun alınma prosesi üçün iki yolla müyyən edilmiş optimal şərait və kriteriyaların maksimal qiymətləri arasındakı xətlər az olduğundan nəzəri texnoloji optimallamanın nəticələri praktiki cəhətdən əhəmiyyətli sayıla bilər.

7. Katalizatorların sabit iş müddətinin tədqiqi və C₂-C₃ alkilfenolların çəvik alınma üsulunun işlənməsi.

Heterogen katalitik proseslərin işlənilib hazırlanmasında fasiləsiz texnologiyanın yaradılması əsas amillərdən biridir. Prosesdə fasiləsizliyi əldə etmək üçün stasionar rejimin yaradılması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Əsas reaksiya aparatı olan reaktorun işə salınması dayandırılması və təmirində qeyri stasionar rejim mövcud olduğu halda prosesin baş verdiyi müddətin uzun olması stasionar rejimin

saxlanılmasından asılıdır. Katalitik proseslərdə bu əsasən istifadə edilən katalitik sistemin sabit iş müddəti ilə əlaqəlidir.

Bunu nəzərə alaraq MMOKF katalizatoru və PdCaY seolitinin 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasındakı sabit iş müddəti tədqiq edilmişdir. İlk növbədə bu reaksiya müxtəlif durulaşdırıcılar iştirakı ilə öyrənilmişdir. Durulaşdırıcı kimi sistemdə müxtəlif parsial təzyiqə malik olan azot qazından, su buxarından azot və su buxarı qarışığından və hidrogendən istifadə edilmişdir.

Hər iki katalizatorun sabit iş müddəti hidrogen mühitində daha çox olur. Belə ki, MMOKF katalizatoru 400 saat, PdCaY seoliti isə 250 saat hidrogenin axınında (600 litr hidrogen /litr katalizator) stasionar rejimdə istismar oluna bilər.

Hidrogen alkülləşmə prosesində praktiki olaraq sərf olunmur, lakin katalizatorun tərkibinin formalaşmasında və istismar xassələrinin yaxşılaşdırılmasında bilavasitə iştirak edir. Aktivliyini itirmiş katalizatorların oksidləşdirici regenerasiyası müəyyən edilmiş şəraitdə ($T=450^{\circ}\text{C}$, havanın 1 litr katalizatoruna görə saatlıq sərfi 600 litr olmuşdur) aparılmış və regenerasiya müddəti 5-8 saat olmuşdur.

Tədqiqatların nəticəsi əsasında prosesin çevik prinsiplial texnoloji sxemi də verilmişdir. Başlangıç fenolu metilfenolları və spirtləri həmçinin katalizatoru dəyişməklə alkil ($\text{C}_2\text{-C}_3$) fenolların fərqli izomerlərini və izomer qarışıqlarını yüksək texnoloji kriteriyalar ilə almaq olar.

NƏTİCƏLƏR

1. 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasında istifadə olunan və tərkibində 25.0 kütlə % aktiv komponent (MFe_2O_4) olan ferrit katalizatorları ($MFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$; M-Mg, Zn, Co, Cu) içərisində kobaltferrit və onun manqanla modifikasiya olunmuş nümunəsi ($Co_{0.9}Mn_{0.1}Fe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$) daha effektivdir [4,6].

2. Orto-vəziyyətində selektiv alkilləşməni həyata keçirən və universal xassəyə malik olan MMOKF katalizatoru krezolların metanolla alkilləşməsində eyni katalitik xassələrə malikdir. Müəyyən edilmiş şəraitdə 2-metilfenol və metanol əsasında alınan 2.6-dimetilfenola görə selektivlik və çıxım 92.0 və 32.8%, 4-metilfenolun metanolla alkilləşməsindən alınan 2.4-dimetilfenolun çevrilmiş və başlanğıc 4-metilfenola görə hesablanmış çıxımları uyğun olaraq 89.8 və 35.5%, 3-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn 2.5 və 2.3-dimetilfenollara görə ümumi selektivlik və ümumi çıxım uyğun olaraq 94.0 və 37.7% təşkil edir [10,11,13].

3. MMOKF katalizatorunun o-alkilləşmə xüsusiyyəti krezolların etanolla alkilləşməsi ilə uyğun o-etil törəmələrini, fenolun 1- və 2-propanollarla alkilləşməsindən isə uyğun olaraq 2-propilfenol və 2-izopropilfenolun selektiv sintezini gərcəkləşdirməklə praktiki nəticələrin alınmasına yol açır [3,13].

4. 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasında istifadə olunan palladiumtərkibli seolitlər (Pd,H-mordenit, PdCaY, PdZSM-5) içərisində 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığının alınmasında daha yüksək ümumi selektivliyi 91.5% və ümumi çıxımı (43.9%) PdCaY göstərir ki, bu zaman 2.6- və 2.4 izomerlərinin mol nisbəti 0.9 :1 təşkil edir. PdCaY seolitinin elektrofil əvəzetmə reaksiyalarında o- və p-istiqamətləndirici xüsusiyyətə malik olması 3- və 4-metilfenolların metanolla və krezolların etanolla alkilləşmə reaksiyasında da özünü göstərir [7,8].

5. MMOKF katalizatoru və PdCaY seoliti iştirakında 2-metilfenolun metanolla alkilləşmə prosesində qismən baş verən yan çevrilmələrə krezoldakı O-görə paralel, C-görə ardıcıl alkilləşməni, fərqli cəhətlərə isə seolitdə metanolun az miqdarda dimetil efirini,

ferritdə isə metilformait əmələ gətirdiyini, həmçinin PdCaY götürüldükdə alınan trimetilfenolların tərkibinin qismən mürəkkəb olduğunu göstərmək olar. Bifunksional katalizator (Pd,HSVМ) iştirakında 2.5-dimetilfenolun daha çox tələb olunan 3.5-dimetanola selektiv (51.5-55.8%) izomerləşməsi həyata keçirilmişdir [2,5,8].

6. Alkilləşmə şəraitində metilanizolların uyğun ksilenollara qeyri selektiv çevrildiyini əsas götürərək dimetilfenolların alınmasında efir mexanizminin yaramadığı aşkar olunmuş və kinetik tədqiqatlarla təsdiqini tapmışdır. Katalitik prosesdə baş verən çevrilmələri vəsfi və miqdarı cəhətdən kafi ifadə edən kinetik model adekvatlığı ilə diqqəti cəlb edir. MMOKF katalizatoru iştirakında alınmış kinetik model əsasında skan üsulu ilə nəzəri texnoloji optimallaşma aparılmış rejim parametrləri ilə ekstremal texnoloji göstəricilər arasındakı praktiki əhəmiyyət kəsb edən asılılıq əyriləri qurulmuşdur [5,12].

7. MMOKF katalizatoru iştirakında 2.6-dimetilfenolun, PdCaY seoliti götürüldükdə isə 2.6- və 2.4-dimetilfenollar qarışığının səmərəliliyi və nisbətən sadəliyi ilə seçilən fasiləsiz (250 və 400 saat) alınma üsulu işlənilib hazırlanmış və onun prinsipial texnoloji sxemi verilmişdir [1,9].

Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı elmi məqalə və konrans materiallarında dərc edilmişdir:

1. Ağayev, Ə.Ə., Muradov, M.M., Mürşüdlü, N.A., Hüseynova, İ.H. Modifikasiya olunmuş ferrit katalizatoru iştirakı ilə fenol və metanol əsasında metilfenolun alınma prosesinin texniki-iqtisadi qiymətləndirilməsi // İqtisadiyyatın davamlı inkişafı: problemlər, perspektivlər Beynəlxalq elmi konfransının materialları, - Sumqayıt: - 27-28 aprel, - 2016, - s. 160.
2. Агаев, А.А. Получение 2,3,6-триметилфенола алкилированием 2,3- и 2,5-диметилфенолов метанолом / А.А.Агаев, Х.Н.Ширинова, И.Э.Гараева, Н.А.Муршудлу // Башкирский химический журнал, - Уфа: - 2016. - т. 23, № 2, - с. 8-11.

3. Ağayeva, N.Ə. Müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə fenolun propanollarla alkiləşməsi / N.Ə.Ağayeva, P.T.Şahtaxtinskaya, R.İ.Məmmədova, N.A.Mürşüdlü // Kimya problemləri jurnalı, - Bakı: - 2017. №2, - s. 211-215.
4. Муршудлу, Н.А., Ширинов, П.М., Мустафаев, М.М., Агаев, А.А. Получение оксидного катализатора для взаимодействия 2-метилфенола этанолом. // Сборник материалов X международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2017», - Уфа: - 14 апреля – 2017. - с. 148-149.
5. Muradov, M.M. Conversion of methanol and dimethyl ether in the conditions alkylation of 2-methylphenol / M.M.Muradov, İ.G.Guseinova, N.A.Murshudlu, A.A.Aghayev // International Journal of Current Research, - India: - 2017. v 7, iss. 07, - p. 54511-54513.
6. Şirinova, X.A., Qarayeva, İ.E., Mürşüdlü, N.A., Ağayev, Ə.Ə. Modifikasiya olunmuş ferrit katalizatoru və 2,6-dimetilfenolun metil efiri iştirakı ilə 2,6-ksilenolun metanolla alkiləşməsi. / “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar” Beynəlxalq elmi konfransının materialları. - Sumqayıt: -15-16 noyabr – 2017. - s. 93-94.
7. Мурадов, М.М. Получение диметилфенолов алкилированием крезолов метанолом / М.М.Мурадов, Н.А.Муршудлу, I. Kh. Khuseynova, А.А.Агаев // Башкирский химический журнал, - Уфа: - 2018. т. 25, №2, - с. 31-34.
8. Мурадов, М.М. Каталитическое превращение 2,5-диметилфенола / М.М.Мурадов, Н.А.Муршудлу, А.А.Агаев // Башкирский химический журнал, - Уфа: - 2018. т. 25, №3, - с. 30-32.
9. Mürşüdlü, N.A., Muradov, M.M., Ağayev, Ə.Ə. Metilfenollar qarışığının ayrılması // Akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” Beynəlxalq elmi-praktik konfransın materialları, - Bakı: - 9-10 oktyabr, - 2018. – 124.

10. Муршудлу, Н.А. Алкилирование 2-метилфенола метанолом над ферритовым катализатором. // Polish journal of science. - Warszawa: - 2019. - Vol. 1, № 21, - p. 24-26.
11. Muradov, M.M., Huseynova I.H., Murshudlu, N.A., Hetemov, M.M., Aghayev, A.A. Synthesis of 2,6-dimethylphenol and its chlorination in the electrochemical system. // BOOK of abstracts. The Fifth International Scientific Conference "Advances in Synthesis and complexing", - Moscow: RUDN University, - 22-26 april, - 2019. - Vol. 2, - p. 176.
12. Mürşüdlü, N.A. 2-metilfenolun metanolla alkiləşməsilə 2,6-dimetilfenolun alınma prosesinin kinetik modeli. // Sumqayıt Dövlət Universitetinin Elmi xəbərləri jurnalı. Təbiət və texniki elmlər bölməsi, - Sumqayıt: - 2019. - cild 19, № 3, - s. 40-44.
13. Mürşüdlü, N.A., Muradov, M.M., Ağayev, Ə.Ə. Fenolun C₂-C₃ spirtlərlə orto-alkiləşməsində istifadə olunan katalizatorlar. // AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş "Müasir kimyanın aktual problemləri" mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransın tezisləri, - Bakı: - 2-4 oktyabr, - 2019. - s. 173.



Dissertasiyanın müdafiəsi “ 07 ” yanvar 2022-ci il tarixində saat 14.00-da Sumqayıt Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 2.23 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ.5008, Sumqayıt şəhəri, 43-cü məhəllə.

Dissertasiya ilə Sumqayıt Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Sumqayıt Dövlət Universitetinin www.sdu.edu.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 03 dekabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 01.12.2021
Kağızın formatı: 60×84 16\1
Həcm: 40776
Tiraj: 100