

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

KREZOLLARIN 1- VƏ 2-PROPANOLLA EFFEKTİV ALKİLLƏŞMƏ PROSESİNİN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI

İxtisas: 2314.01-Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Xəyalə Əmiraslan qızı Hacıyeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2025

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, professor
Çingiz Qnyaz oğlu Rəsulov

kimya elmləri doktoru, professor
Qasım Zülfəli oğlu Hüseynov

kimya elmləri doktoru, professor
Sevinc Əbdülhəmid qızı Məmmədخانova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

kimya elmləri doktoru, dosent
Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent
Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Fenol və krezolların propil və izopropil törəmələri onların aşağı molekul kütləli alkil birləşmələri içərisində mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu qiymətli birləşmələr həm hazır məhsullar, həm də yarımməhsullar kimi qatranların, polimer materiallarının, kimyəvi zəhərli maddələrin, antioksidantların, vitaminlərin və dərman preparatlarının istehsalında geniş tətbiq olunur¹.

Məlumdur ki, fenol və onun metil homoloqlarının əsas xammal bazası daş kömür qatranıdır, lakin onun da ehtiyatları azalmaqdadır.² C₃ və C₄ alkil homoloqların sintezi fenol və krezolların olefinlər, alkil halogenidlər və müvafiq spirtlərlə katalitik alkilləşmə reaksiyası ilə aparılır. Lakin alkenlər və alkil halogenidlərlə bu əməliyyatı apardıqda yan çevrilmələrin kifayət qədər varlığı, metal halogenid katalizatorlarının və alkilhalogenid kimi alkilləşdiricilərin istifadəsi ilə yaranan ekoloji problemlər prosesin səmərəliliyini azaldır, texnologiyanı və idarəetməni çətinləşdirir. Hazırda bu proseslər üçün yeni və səmərəli katalizatorların alınması və istifadəsi ilə yanaşı, spirtlərdən alkilləşdirici kimi istifadə olunması və səmərəli katalitik alkilləşmə üsulunun işlənilib hazırlanması aktual istiqamətlərdən hesab olunur və son dövrlərdə daha çox diqqəti cəlb edir.

Krezolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə prosesində istifadə olunan katalitik sistemlər əsasən *orto* (*o*-) propil və izopropil törəmələrinin sintezində də yararlıdır. Lakin həmin katalitik sistemlər digər izomerlərin və məqsədyönlü izomer qarışıqlarının alınmasında aşağı katalitik xassələr göstərilir. Odur ki, turşu-əsasi xassələri tənzimlənən seolit tərkibli katalizatorların alınması və krezolların C₃ tərkibli doymuş spirtlərlə alkilləşmə prosesində tətbiq edilməsi ehtiyacı ortaya çıxır.

¹ Steve, C. Europe alkylphenols and cresylic acids Chemical Economics Hanbook. - 2015, -p.92-96.

² Ахметкаримова, Ж.С. Изомеризация фенолов фракции каменноугольной смолы / Ж.С. Ахметкаримова, М.И.Байкенов, М.Г.Мейрамов [и др.] // Химия твердого топлива, –Москва: – 2014. №3.– с.70-76.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Tədqiqatın obyekti metilfenolların propil və izopropil spirtləri ilə katalitik alkilləşməsi prosesidir. Palladium tərkibli seolitlər içərisindən seçilmiş Pd-HSVM katalizatoru iştirakında monometilfenolların propil- və izopropil törəmələrinin effektiv alınma üsulunun işlənilib hazırlanması isə tədqiqatın predmeti kimi qəbul edilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin əsas məqsədi metilfenolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə prosesində müxtəlif tərkibli seolit katalizatorlarının aktivlik və selektivlik xassələrinin tədqiqindən, seçilmiş palladium tərkibli seolitlər iştirakında prosesin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsindən, kinetik modelin tərtib edilməsindən və məqsədyönlü məhsulların alınma üsulunun işlənilib hazırlanmasından ibarətdir.

Bu məqsədlə dissertasiya işində aşağıdakı məsələlər qarşıya qoyulmuş və həll edilmişdir:

- 2-metilfenolun propanollarla alkilləşmə reaksiyasına H-mordenitin modulunun təsirinin öyrənilməsi;
- seçilmiş modullu mordenitin palladium və nikellə modifikasiyası ilə onun aktivliyi və selektivliyinin tənzimlənməsi;
- nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş H-mordenit iştirakı ilə 2-, 3- və 4-metilfenolların propanollarla alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqi;
- effektiv katalizator iştirakında 2-, 3- və 4-metilfenolların propil və izopropil efirlərinin izomerləşməsi ilə krezolların müvafiq propil və izopropil törəmələrinin sintezi prosesinin tədqiqi;
- alkilləşmə prosesində baş verən əsas və yan çevrilmələrin müəyyən edilməsi, kimyası və mexanizmi haqqında təsəvvürlərin inkişaf etdirilməsi;
- alkilləşmə prosesinin kinetik tədqiqatlarının aparılması, kinetik sabitlərin hesablanması və prosesin kinetik modelinin tərtib edilməsi;
- 4-metilfenol və 2-propanol əsasında 2,6-diizopropil-4-metilfenolun alınma üsulunun işlənilib hazırlanması.

Tədqiqat metodları. Metilfenolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə prosesi tərpənməz laylı katalizatorla təchiz olunmuş çıxarma növlü reaktorda tədqiq edilmişdir. Alkilləşmə məhsullarının tərkibinin və quruluşunun təyində müasir fiziki-kimyəvi analiz metodlarından, o cümlədən, qaz-mayə xromatoqrafiyasından və ^1H NMR-

spektroskopiyasından istifadə olunmuşdur. Kinetik hesablamalar MATLAB proqramları vasitəsilə aparılmışdır.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar. 2-, 3- və 4-metilfenolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasında H-mordenit, onun palladium və nikellə modifikasiyası yolu ilə alınaraq əlverişli tərkibi müəyyən edilmiş, seolitlərin aktivlikləri və selektivlikləri öyrənilmişdir.

- palladium tərkibli pentasillərin (HSVM və ZSM-5) və PdCaY növlü seolitinin 2-, 3- və 4-metilfenolların propanollarla alkilləşmə reaksiyasında katalitik xassələri araşdırılmışdır.

- Pd-HSVM seoliti iştirakında alkilləşmə prosesinin kimyası, kinetik tədqiqatları, əsas mərhələləri, marşrutları müəyyən edilmiş və tərtib olunmuş az xətalı kinetik modeli verilmişdir.

- 4-metilfenolun Pd-HSVM katalizatoru iştirakında 2-propanolla alkilləşmə reaksiyası əsasında 2,6-diizopropil-4-metilfenolun effektiv alınma prosesi tədqiq edilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. 2-Metilfenolun propanollarla alkilləşmə reaksiyasında H-mordenitin əlverişli modulu ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24$) müəyyən edilmiş və onun palladium və nikellə modifikasiyası aparılmışdır. Effektiv katalizator kimi seçilmiş 1.0 kütlə % Pd, H-mordenit və 1.0 kütlə % Ni, H-mordenitin katalitik xassələri müəyyən edilmiş və digər krezolların propanollarla alkilləşmə reaksiyasında da tədqiq edilərək nəticələr müqayisə olunmuşdur. Metilfenolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasında palladium tərkibli pentasillərin (HSVM, ZSM-5) və PdCaY seolitinin aktivliyi və selektivliyi müəyyən edilərək onların katalizator üzrə dəyişmə sıraları aşkar olunmuş və daha yüksək nəticələr göstərmiş Pd-HSVM seolitinin katalitik xassələri ətraflı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, fenol molekulunda metil qruplarının sayının artması substratın konversiyasını artırır və sterik məhdudiyyəti olan metilfenollarda və 3,4-ksilenolda əmələ gələn izopropil törəmələrinin selektivliyinə təsir edir. Monometilfenolların alkilləşmə reaksiyası ilə çətin alınan propil və izopropil izomerlərinin sintezini 2-, 3- və 4-metilfenolların propil və izopropil efirlərinin izomerləşməsi yolu ilə həyata keçirmək mümkün olmuşdur. Katalitik alkilləşmədə alınan krezolların propil və izopropil efirlərinin yüksək temperaturlarda ($T>340^\circ\text{C}$) aralıq maddə olmadıqları müəyyən edilmişdir, propanolun yan çevrilməsinin dehidrogenləşməsi ilə propanalın alındığı, karbona görə ardıcıl

alkilləşmənin mövcudluğunu əks etdirən və mərhələli sxemə əsaslanan marşrutlar və kinetik tənliklər də daxil olmaqla az xətalı kinetik model tərtib edilmişdir. Pd-HSVM seoliti iştirakında 4-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə prosesi ilə 2,6-diizopropil-4-metilfenolun effektiv alınma prosesi tədqiq edilmiş və bunun əsasında Azərbaycan Respublikasının patenti (İxtira i2021 0045) alınmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. 2-, 3- və 4-Metilfenolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasında Pd və Ni mordenitlərin, palladium tərkibli pentasillərin və PdCaY seolitinin tədqiqi nəticəsində substratlara və alkilləşdiricilərə görə katalizatorların aktivlik və selektivlik sıraları müəyyən edilmişdir. Krezolların praktiki əhəmiyyət kəsb edən propil və izopropil törəmələrinin alınma üsulları işlənmiş və Pd-HSVM seoliti iştirakı ilə 4-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə prosesi əsasında 2,6-diizopropil-4-metilfenolun 91.50 – 97.50% selektivliklə və 38.2 – 46.5% çıxımla alınmasına nail olunmuşdur. Ölkəmizdə neft-kimya xammal bazasının mövcud olması onun gələcəkdə praktiki tətbiqinə imkan verəcəkdir.

İşin aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə ümumilikdə 15 elmi əsər, o cümlədən 3-ü həmmüəllifsiz olmaqla beynəlxalq nüfuzlu jurnallarda 8 məqalə və 6 konfrans materialı çap olunmuş, Azərbaycan Respublikasının bir patenti alınmışdır. Nəşr olunan elmi əsərlər dissertasiya işinin məzmununu tam əks etdirir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri. Dissertasiya işi üzrə elmi nəticələr aşağıda qeyd edilmiş respublika və beynəlxalq miqyaslı konfranslarda məruzə edilmişdir: Akademik V.S.Əliyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Neft emalı və neft kimyasının innovativ inkişaf perspektivləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi-praktiki konfrans (Bakı: 2018), Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” adlı Respublika elmi konfransı (Bakı: 2018), AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfrans (Bakı: 2019), Сборник Трудов Международной Научной Конференции “Математические методы в технике и технологиях” (Санкт-Петербург: 2020), Sumqayıt Dövlət Universitetinin 60 illik yubileyinə həsr olunmuş “Universitet elminin və təhsilinin müasir problemləri” mövzusunda Respublika elmi konfransı

(Sumqayıt: 2022), Akademik Nadir Mir-İbrahim oğlu Seyidovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Katalizatorlar, olefinlər əsaslı yağlar” Respublika elmi konfransı (Bakı: 2022).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Təqdim edilmiş dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universitetinin Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrasında yerinə yetirilib.

Müəllifin şəxsi iştirakı. İddiaçı dissertasiyada əsas ideyaların icrası ilə bağlı məsələlərin qoyuluşu və həlli, tədqiqatların təcrübi icrası, analizlərin aparılması, alınan nəticələrin təhlili, sistemləşdirilməsi elmi əsərlərin və dissertasiya işinin tərtibatı ilə bağlı hər bir mərhələdə məsul şəxsdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Ümumi həcmi 6 şəkil, 40 cədvəl və 137 adda mənbədən ibarət olan ədəbiyyat siyahısı da daxil olmaqla 147 səhifə təşkil edir. Dissertasiyanın ümumi həcmi (şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) 180247 işarədən (giriş – 10812 işarə, birinci fəsil – 52351 işarə, ikinci fəsil – 13028 işarə, üçüncü fəsil – 36102 işarə, dördüncü fəsil – 27928 işarə, beşinci fəsil – 36409 işarə, nəticə – 3617 işarə) ibarətdir.

Dissertasiyanın əsas məzmunu. Giriş hissədə mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın obyektı və predmeti, məqsəd və vəzifələri, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, tədqiqatın elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, işin aprobeşiyası və tətbiqi, quruluşu və həcmi haqqında qısa məlumatlar verilmişdir.

Birinci fəsildə alkilfenolların istifadə sahələri araşdırılmış, aşağı molekulyar kütləli alkilfenolların alınma üsulları, xüsusən alkilfenolların fenolların alkilləşmə reaksiyası üzrə alınması, bu üsulun digər üsullarla müqayisədə üstünlüyü və rəqəbətli metod kimi bir sıra ölkələrdə geniş tətbiq olunması, aşağı molekulyar kütləli alkilfenolların (C₁-C₄) heterogen katalitik yolla alınması, prosesdə istifadə olunan katalizatorlar və bu istiqamətdə aparılmış elmi tədqiqat işləri sistemli şəkildə şərh olunmuş və tənqidi təhlil edilmişdir.

İkinci fəsildə tədqiqat işində xammal qismində və kimyəvi analizlərdə standart birləşmələr kimi istifadə olunan maddələrin, həmçinin sintez edilmiş alkilləşmə məhsullarının fiziki-kimyəvi xarakteristikaları verilmiş, təcrübələrin və analizlərin aparılma metodikası, təcrübələrin

aparıldığı qurğuların texnoloji sxemi və iş prinsipləri, alınan məhsulların analiz üsulları, katalizatorların tərkibi və alınması ilə bağlı elmi məlumatlar, PMR spektrlər və onların təhlili öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə 2-, 3- və 4-metilfenolların 1-propanol və 2-propanollarla alkülləşmə reaksiyasında müxtəlif seolit katalizatorlarının aktivliyi və selektivliyinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Palladium tərkibli seolitlər içərisində müqayisəli təhlil nəticəsində effektiv katalizatorun seçilməsi öz əksini tapmışdır.

Dördüncü fəsildə krezolların praktiki əhəmiyyət kəsb edən propil və izopropil törəmələrinin effektiv alınma üsulunun ətraflı tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Beşinci fəsildə katalitik alkülləşmə prosesində baş verən əsas və yan çevrilmələrin təbiətinin müəyyən edilməsi, alkülləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları, kinetik modelin tərtib edilməsi istiqamətində aparılmış işlərin, həmçinin 2-, 3- və 4-metilfenolların propil və izopropil efirlərinin izomerləşməsi ilə onların digər C_3 törəmələrinin alınmasının nəticələri toplanmışdır.

Dissertasiya işi alınmış nəticələr və istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısı ilə yekunlaşır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Tədqiqat işində xammal qismində, kimyəvi analizlərdə isə standart birləşmələr kimi 2-, 3- və 4-metilfenollardan, 3,4-dimetilfenoldan, 1-propanol və 2-propanoldan və propendən istifadə olunmuşdur.

Təcrübələr tərpənməz laylı katalizatorla təchiz edilmiş axar növlü reaktoru olan laboratoriya qurğusunda aparılmışdır. Alkülləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları diferensial reaktoru olan qurğuda aparılmışdır.

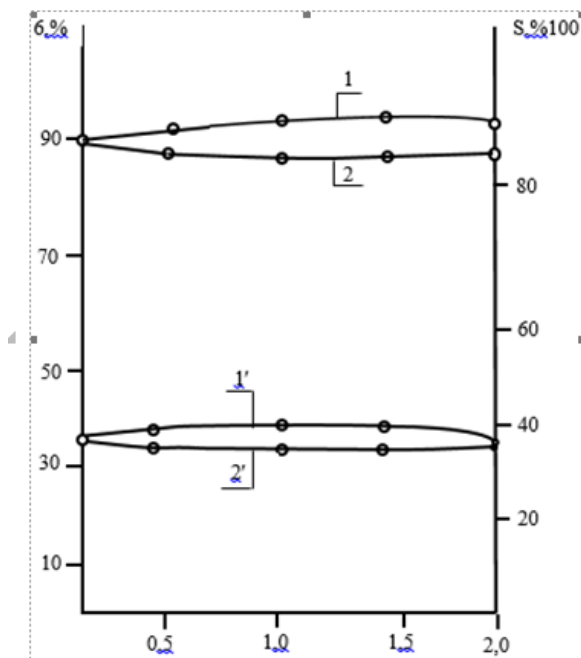
Tədqiqatlarda Y, mordenit, pentasil növlü seolitlərin modifikasiya olunmuş nümunələri, həmçinin Heydər Əliyev adına Bakı Neft Emalı Zavodunun katalitik krekinq qurğusunda istifadə olunan OMNİKAT-210P kontaktı götürülmüşdür. Y və sintetik mordenitlər məlum üsullarla sintez edilmişdir. Əvvəlcə sintetik mordenitin optimal modulu ($SiO_2/Al_2O_3=24$) müəyyən edilmiş, nikel kation şəklində

H-mordenit üzərinə nitrat məhlulu ilə hopdurulmuş və katalizatorlarda bərkidici kimi 20-25% kütlə alüminium oksidi də olmuşdur. Silisiumun qatılığı artırılmış, seolitlər (HSVM və ZSM-5) üzvi və qeyri-üzvi silisiumlu gellərin yüksək temperaturda hidrotermal sintezi şəraitində kristallaşması yolu ilə alınmışdır. Palladium tərkibli seolitlərdə palladium ion mübadiləsi üsulu ilə onun kompleks duzunun $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ sulu məhlulundan istifadə edilərək alınmışdır. Reaksiyanın iştirakçılarının (xammal, aralıq, məqsədli məhsulların) analizi qaz xromatoqrafiyası və PMR spektroskopiyası üsulları ilə həyata keçirilmişdir.

2-Metilfenolun 1- və 2- propanollarla alkilləşmə reaksiyasında H-mordenit tərkibli katalizatorların aktivliyinin tədqiqi

Əvvəlcə H-mordenitlərin deqatyonlaşma və dealüminiumlaşması nəticəsində modulu 18, 24 və 32 olan mordenitlər sintez edilmiş və onların katalitik xassələri 2-metilfenolun 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasında öyrənilmişdir. Alınan nəticələr əsasında 2-metilfenolun 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasında daha yüksək çıxım və selektivlik modulu 24 olan H-mordenitdə əldə edilmişdir.

Seçilmiş H-mordenit katalizatorunun istismar xassələrini, eləcədə aktivliyini və selektivliyini artırmaq məqsədilə onun müxtəlif ionlar ilə (nikel, palladium) modifikasiya prosesi həyata keçirilmişdir. Nikel və palladium ionlarının H-mordenitdəki qatılığı 0.5-2.0 kütlə % hədudlarında dəyişdirilmiş və 2-metilfenolun 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasının nəticələrinə təsiri öyrənilmişdir. Əldə olunan təcrübi nəticələr 1 və 2 sayılı şəkillərdə öz əksini tapmışdır. Müqayisəni əyani şəkildə aparılmasını təmin etmək üçün $x=24$ modullu H-mordenitin iştirakı ilə əldə olunan göstəricilər ordinat oxunda verilmişdir. Onların təhlilindən aydın olur ki, tərkibində 1.0 kütlə % nikel və ya palladium olan H-mordenitlərin hər iki reaksiyadakı texnoloji göstəriciləri daha əlverişli sayıla bilər. Bu katalitik sistemlərin sabit iş müddəti də dəfələrlə artaraq 200-240 saat hədudlarında olur.



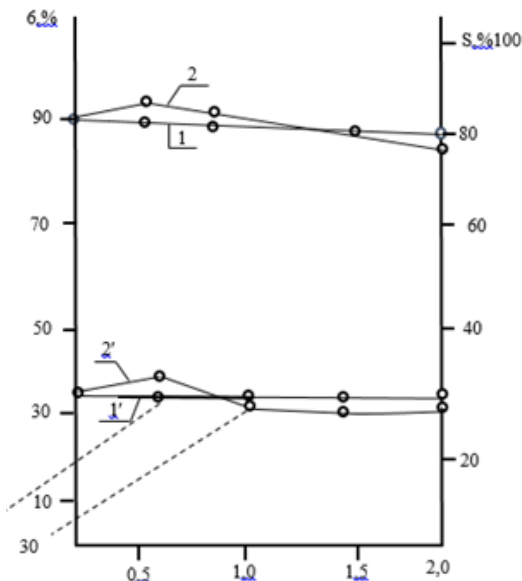
Şəkil 1. H-Mordenitdəki modifikatorun qatılığına 2-metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasından alınan 2-propil-6-metil- və 4-propil-6-metilfenollar qarışığının çevrilmiş (1, 2) və başlanğıc (1', 2') 2-metilfenola görə hesablanmış çıxımlarına təsiri. 1, 1' - Pd, H-mordenit; 2, 2' - Ni, H-mordenit

Ni, H-mordenit və Pd, H-mordenit katalizatorları iştirakı ilə krezolların 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi

Pd, H-mordenit və Ni, H-mordenit katalizatorları iştirakı ilə 2-, 3- və 4-metilfenolların 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyasının alınmış nəticələri ətraflı təhlil edilmişdir.

Beləliklə, aparılmış təcrübələrin nəticələrindən aydın olur ki, Pd, H-mordenit 2-, 3- və 4-metilfenolların 1-propanolla alkilləşməsindən o-izomerlərin müvafiq olaraq 75.5 və 80.5% selektivliklə alınmasını həyata keçirir, Ni, H-mordenit isə uyğun olaraq, o-alkilləşməni xeyli az, yəni 60.5, 68.0 və 78.5% selektivliklə aparır. İkinci halda alkilatlarda digər izomerlərin payı daha çoxdur

(6.0-28.5%). Alınmış nəticələr praktiki əhəmiyyət kəsb edir və texnologiyanın yaradılmasında əsas kimi götürülə bilər.



Şəkil 2. H-Mordenitdəki modifikatorun qatılığının 2-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə reaksiyasından alınan 2-izopropil-6-metil- və 4-izopropil-6-metilfenollar qarışığının çevrilmiş (1, 2) və başlanğıc (1', 2') 2-metilfenola görə hesablanmış çıxımlarına təsiri. 1, 1' - Pd, H-mordenit; 2, 2' - Ni, H-mordenit

Pd, H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə krezolların 1-propanolla alkilləşməsindən alınan monopropil törəmələrinin selektivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır: 2-metilfenol (96.5%) > 3-metilfenol (93.5%) > 4-metilfenol (84.0%). Həmin katalizator iştirakı ilə krezolların 2-propanolla alkilləşməsindən alınan nəticələri təhlil etdikdə aşağıdakı sıra üzə çıxır: 3-metilfenol (90.5%) > 2-metilfenol (89.0%) > 4-metilfenol (82.5%). Ni, H-mordenitə gəldikdə 1-propanolla alkilləşməni apardıqda selektivliyə görə azalma sırası aşağıdakı kimi alınır: 2-metilfenol (93.0%) > 3-metilfenol (91.0%) > 4-metilfenol (84.5%). Krezolları 2-propanolla alkilləşdirdikdə isə analogi göstəriciyə əsaslanan azalma sırası aşağıdakı kimi olur: 2-metilfenol (91.0%) > 3-metilfenol (88,5%) > 4-metilfenol (80.0%).

Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, krezollar içərisində daha çox ardıcıl propilləşmə və izopropilləşməyə meyilli olanı 4-metilfenoldur. Tədqiq edilmiş katalizatorların iştirakında əmələ gələn 2,6-dipropil-4-metilfenola görə selektivlik 12.5-14.5%, 2,6-diizopropil-4-metilfenola görə həmin göstərici 14.0-16.0% təşkil edir.

Bəzi katalizatorlardan³ fərqli olaraq, palladium və nikellə modifikasiya olunmuş H-mordenitlər krezolların propanollarla, xüsusən də 2-propanolla qarşılıqlı təsirində O-alkilləşməni də qismən aparırlar. Alkilatların tərkibində monometilfenolların propil və izopropil efirlərinin mövcud olması dediklərimizi təsdiq edir.

Beləliklə, aparılmış təcrübi tədqiqatlar nəticəsində krezolların propanollarla alkilləşmə reaksiyasında daha aktiv modulu müəyyən olunmuş H-mordenitin palladium və nikellə modifikasiya edilmiş aktiv və selektiv növləri aşkar olunaraq, monometilfenolların müxtəlif propil və izopropil törəmələrinin praktiki əhəmiyyət kəsb edən katalitik sintez üsulu təklif olunmuşdur.

Krezolların propanollarla alkilləşmə reaksiyası digər növ seolitlər iştirakında da tədqiq edilmişdir. Tərkibində 1.0 kütlə % palladium olan bu katalizatorlara HSVM ($x=40$), CaY($x=4.7$) və ZSM-5 ($x=60$) aiddir.

Qeyd olunan palladium tərkibli seolitlər iştirakında 2-metilfenolun 1- və 2-propanollarla alkilləşmə reaksiyaları da tədqiq edilmişdir. Nəticədə 2-metilfenolun 1-propanolla qarşılıqlı təsirindən hər üç katalizator *orto* selektivlik (63.5-68.0%) və *para* selektivlik (22-24.5%), 2-propanolla qarşılıqlı təsirindən isə müvafiq olaraq 57.5-66.0% *orto* və 24.0-27.5% *para* selektivlik göstərilir. Daha yüksək ümumi selektivlik (90.0-91.0%) və ümumi çıxım (52.6%) Pd-HSVM-ə aiddir.

Beləliklə, 2-metilfenolun propanollarla alkilləşmə reaksiyasında propil və izopropil törəmələrin selektiv sintezi əldə edilmiş və istifadə olunan palladium tərkibli HSVM, CaY və ZSM-5 seolitlərinin aktivliyi təsdiq edilmişdir.

³ Агаева, Н.А. Каталитическое алкилирование 2-метилфенола 2-пропанолом / Н.А.Агаева, К.М.Муталлимова, Д.Б.Тагиев // Журнал химические проблемы – Баку: - 2014. № 4, - с. 377-380.

Digər krezolların da propanollarla alkilləşmə reaksiyasında Pd-HSVM katalizatoru iştirakında monopropil (izopropil) törəmələrinin ümumi selektivliyi və çıxımı kifayət qədər olur.

Fenolların praktiki əhəmiyyət kəsb edən propil və izopropil törəmələri

Krezolların propil və izopropil törəmələri qatranlar, pestisidlər, antioksidantlar, polimer materialları, dərman preparatları və vitaminlər istehsalında istifadə olunan effektiv və iqtisadi cəhətdən əlverişli olan qiymətli yarımməhsulların çeşidini genişləndirir. Ölkəmizin neft emalı və neft kimya sintezi sənayesinin mövcud xammal bazasını və texnoloji imkanlarını nəzərə alaraq propil və izopropil spirti əsasında qiymətli yarımməhsul və məhsulların istehsalının yaradılması çox aktual görünür. Belə proseslərə yerli neft -kimya xammalına əsaslanan aromatik birləşmələrin, o cümlədən fenol və krezolların propanollarla katalitik alkilləşmə reaksiyası ilə mono- və dipropil (izopropil) törəmələrin alınmasını misal göstərmək olar.

Fenolların praktiki əhəmiyyət kəsb edən propil və izopropil törəmələrinə aşağıdakılar aid edilir:

- xassələrinə görə ionol antioksidantına yaxın olan və ucuz başa gələn yarımməhsullar 2,6-diizopropilfenol və 2,6-diizopropil-4-metilfenol;

- müdafiə örtüklərinin hava vasitəsilə qurudulmasında əmələ gələ bilən səthi plyonkaların qarşısını effektiv ala bilən fenolların izopropil törəmələri;

- xüsusi təyinatlı polimerlərin, xüsusən də işığa həssas makromolekulların sintezində əvəzsiz yarımməhsullar olan fenol və krezolların propil törəmələrinin dehidrogenləşməsindən alınan allilfenollar;

- fenol və krezolun diizo- və diüçlübutil törəmələrinin beta və qamma doymamış norbornen ilə və ya spirt mühitində əsaslar iştirakı ilə katalizindən alınan və poliolefinlərin sintezində tətbiq olunan antioksidantlar.

4-Metilfenol əsasında 2,6-diizopropil-4-metilfenolun sintezi

2,6-Diizopropil-4-metilfenolun alınması üçün 4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyası həm bir, həm də iki mərhələdə tədqiq edilmişdir: Pd-HSVM katalizatoru iştirakı ilə 4-metilfenolun 2-propanolla birmərhələli alkülləşmə prosesi ilə 4-metilfenol və 2-propanoldan birinci mərhələdə alınan 2-izopropil-4-metilfenolun 2-propanolla ikinci mərhələdə ardıcıl alkülləşməsi reaksiyası hesabına alınan nəticələr 1 və 2 sayılı cədvəllərdə verilmişdir.

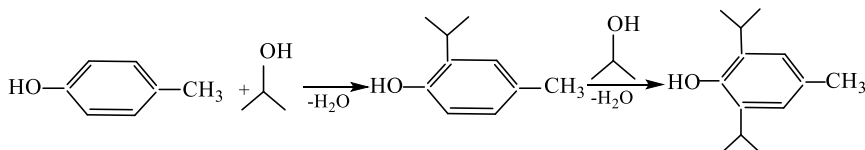
Cədvəl 1

4-Metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti			4-metilfenolun konversiyası	Çevrilmiş 4-metilfenola görə hesablanmış əsas reaksiya məhsullarının çıxımı, %		
Temperatur, °C	ν , st ⁻¹	ν , mol/mol		2İP4MF	2,6DİP4MF	3İP4MF
340	1.0	1:1	45.0	82.0	12.5	3.0
360	1.0	1:1	53.5	76.0	17.5	4.0
360	1.0	1:2	66.5	68.0	24.0	2.5
360	1.0	1:4	80.0	55.0	35.2	3.5
380	1.0	1:1	61.1	66.0	25.0	6.5

Alınan alkilatlarda əsasən 2-izopropil-4-metilfenol (2İP4MF), 2,6-diizopropil-4-metilfenol (2,6DİP4MF) olur. Az miqdarda 3-izopropil-4-metilfenola da rast gəlinir. Yüksək temperaturda aparılmış təcrübələrdən alınan alkilatlarda 4-metilfenolun bəzi etil törəmələrinə və ksilenollara da rast gəlinir. Bu kənar məhsullar 2,6-diizopropil-4-metilfenolun (2İP4MF) izopropil spirti ilə alkülləşməsindən də alınır, lakin onların qatılığı az olur.

Deməli, 4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə prosesi əsasən aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Cədvəl 2

2-İzopropil-4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti			2-izopropil-4-metilfenolun konversiyası, %	Çevrilmiş 2-izopropil-4-metilfenola görə hesablanmış əsas reaksiya məhsullarının çıxımı, %	
Temperatur, °C	v , st^{-1}	v , mol/mol		2,6DİP4MF	Digər məhsullar
340	1.0	1:1	44.0	91.5	5.6
360	1.0	1:1	50.5	92.0	6.0
360	1.0	1:0.75	40.0	95.5	2.5
360	0.8	1:0.5	39.5	97.5	1.0

Beləliklə, 4-metilfenolun Pd-HSVM katalizatoru iştirakında 2-propanolla alkülləşmə reaksiyası ilə, müəyyən edilmiş şəraitdə 2İP4MF və 2,6DİP4MF qarışığını müxtəlif mol nisbətlərində (1:0.13÷0.40) və 90.2÷94.5% ümumi selektivliklə almaq mümkündür. 2İP4MF və 2-propanol əsasında aparılmış katalitik prosesdə alınan 2,6DİP4MF-ə görə selektivlik 91.5÷97.5%, çıxım isə 38.2-46.5% təşkil edir. Alınmış 2İP4MF və 2,6DİP4MF-un təmizlik dərəcəsi ~99.0% təşkil edir.

Pd-HSVM katalizatorunun 3-metilfenolun propanollarla alkülləşmə reaksiyasında katalitik xassələrinin tədqiqi

Pd-HSVM katalizatoru iştirakı ilə 3-metilfenolun 1- və 2-propanollarla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqi 310-400°C temperatur, 0.7-1.3 st^{-1} həcmi sürətdə və krezolun spirtə olan mol nisbətinin 1:0.75÷2 qiymətlərində həyata keçirilmişdir. Alkülləşmə reaksiyasına, alınan məhsulların çıxımına, selektivliyinə və izomer tərkibinə temperaturun, verilən xammalın həcmi sürətinin və xammaldakı komponentlərin mol nisbətinin təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqat zamanı əldə olunan nəticələr cədvəl 3 və 4-də verilmişdir.

Pd-HSVM katalizatoru iştirakı ilə 3-metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti			3- metilfenolun konversiyası, %	Reaksiya məhsullarının çevrilmiş 3-metilfenola görə hesablanmış çıxımları, %						Xammaldakı 3-metilfenola göre hesablanmış çıxımlar, %			
T °C	v, st ⁻¹	v, mol/mol		3MF PE	2P5 MF	2P3 MF	4P3M F	2,6D P3M F	2P5M F	2P3 MF	4P3 MF	2,6D P3M F	
310	1.0	1:1	38.5	9.0	70.0	12.0	6.0	1.5	27.0	4.6	2.3	0.6	
340	1.0	1:1	49.0	3.0	61.5	18.0	13.5	2.5	30.1	8.8	6.6	1.2	
370	1.0	1:1	59.5	-	58.0	20.0	17.5	2.0	34.5	11.9	10.4	1.2	
400	1.0	1:1	66.0	-	54.5	15.5	17.0	11.0	36.0	10.2	11.2	7.3	
370	0.7	1:1	62.5	-	56.0	19.0	19.5	4.0	35.0	11.9	12.2	2.5	
370	1.3	1:1	53.0	1.5	60.0	18.5	16.0	1.5	31.8	9.8	8.5	0.8	
370	1.0	1:0.75	48.5	-	70.0	17.5	10.0	1.5	34.0	8.5	4.9	0.7	
370	1.0	1:2	80.5	1.0	51.0	16.0	16.0	14.5	41.1	12.9	12.9	11.7	

Cədvəl 4

Pd-HSVM katalizatoru iştirakı ilə 3-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti		3-metilfenolun konversiyası, %	Reaksiya məhsullarının çevrilmiş 3-metilfenola görə hesablanmış çıxımları, %					Xammaldakı 3-metilfenola görə hesablanmış çıxımlar, %			
T °C	v , st ⁻¹	v , mol/mol ₁	3MFİ PE	2İP5 MF	3M4İ PF	3İP5 MF	2,4DİP5 MF	2İP5MF	3M4İP F	3İP5MF	2,4DİP5M F
310	1.0	1:1	10.5	70.5	13.0	2.5	2.0	28.2	5.2	1.0	0.8
340	1.0	1:1	4.0	65.0	17.0	5.0	6.0	33.2	8.7	2.6	3.1
370	1.0	1:1	-	61.5	20.0	8.5	7.5	39.0	12.7	5.4	4.8
400	1.0	1:1	-	56.5	16.5	11.0	13.0	39.6	11.6	7.7	9.1
370	0.7	1:1	-	60.0	18.0	9.5	10.5	41.7	12.5	6.6	7.3
370	1.3	1:1	2.0	66.0	16.0	7.0	6.0	36.3	8.8	3.9	3.3
370	1.0	1:0.75	-	69.5	16.0	6.0	6.5	37.5	8.6	3.2	3.5
370	1.0	1:2	1.5	50.0	14.0	14.5	16.5	41.3	11.6	12.0	13.6

İlk növbədə qeyd etmək lazımdır ki, 3-metilfenolun propanollarla qarşılıqlı təsirində baş verən çevrilmələrin sayı çoxdur. Cədvəl 3-dən göründüyü kimi 3-metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasında oksigenə və karbona görə elektrofil əvəzetmə baş verir və alınan alkilatların tərkibində 3-metilfenolun propil efirinə (3MFPE), 2-propil-5-metilfenola (2P5MF), 2-propil -3-metilfenola (2P3MF), 4-propil-3-metilfenola (4P3MF) və 2,6-dipropil-3-metilfenola (2,6DP3MF) rast gəlinir.

Oksigenə görə propilləşməsi aşağı temperaturda (310°C) baş verir və temperaturun artması ilə onun selektivliyi azalır (340°C) və minimuma enir (370°C). Katalitik alkilləşmənin əsas çevrilməsi karbona görə əvəzetmə təşkil edir. Əvvəlcə 3-metilfenolun monopropil törəmələri (2P5MF, 2P3MF və 4P3MF) alınır ki, sonradan temperaturun yüksəldilməsi və xammaldakı spirtin mol nisbətinin artırılması ilə ardıcıl alkilləşmə prosesi sürətlənərək 2,6DP3MF-a görə reaksiyanın selektivliyini 11.0%-dən 14.5%-ə qaldırır.

Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, 3-metilfenolun 1-propanolla alkilləşməsi reaksiyasından əsasən krezolun monopropil törəmələri (2P5MF, 2P3MF və 4P3MF) alınır və onların çevrilmiş krezola görə hesablanmış çıxımları 83.0-97.5%, xammaldakı 3-metilfenola görə hesablanmış çıxımları isə 33.9-66.9% həddlərində olur.

3-Metilfenolun izopropil spirti ilə alkilləşmə reaksiyasına temperatur, həcmi sürət və xammaldakı komponentlərin mol nisbətinin təsiri öyrənilmiş və alınan nəticələr 4 sayılı cədvəldə əksini tapmışdır.

Cədvəldən göründüyü kimi katalitik prosesin əsas məhsullarına 3-metilfenolun izopropil efiri (3MFİPE), 2-izopropil-5-metilfenol (2İP5MF), 3-metil-4-izopropilfenol (3M4İPF), 3-izopropil-5-metilfenol (3İP5MF) və 2,4-diizopropil-5-metilfenol (2,4DİP5MF) aiddir. Katalitik alkilləşmə ardıcıl-paralel mexanizm üzrə baş verir. Oksigenə görə alkilləşmə ilə karbona görə izopropilləşmə reaksiyaları paralel, karbona görə *m*-krezolun diizopropil törəmələrinin alınması isə ardıcıl mexanizm üzrə gedir. Oksigenə görə alkilləşmənin məhsulu olan 3MFİPE 310°C temperaturda 10.5% selektivliklə alınır. Temperatur 370°C -yə qədər yüksəldikdə isə onun bəzi təcrübələrdə az miqdarda (1.5-2.0%) selektivliklə alındığının şahidi oluruq.

Propilləşmədə olduğu kimi, *m*-krezolun 2-propanolla alkülləşməsindən daha yüksək çıxım və selektivliklə alınan izomer 2İP5MF-dur. Belə ki, 310°C-də onun çevrilmiş krezola görə hesablanmış çıxımı 70.5% olur. Temperaturun yüksəldilməsi ilə bu birləşmənin də çıxımı azalır və 370°C-də 61.5%, 400°C-də isə 56.5% təşkil edir.

Digər krezolun monoizopropil izomerləri içərisində 3M4İPF 13.0-20.0% selektivliklə əmələ gəlir. Ən aşağı nəticə 310°C-də, ən yüksək selektivlik isə 370°C-də əldə olunur. Temperaturun artması ilə üçüncü monoizopropil krezolun (3İP5MF) selektivliyi 11.0%-ə yüksəlir. Temperaturun 310°C-dən 400°C-yə qaldırılması digər məhsulun, yəni ardıcıl alkülləşmədən alınan 2,4DİP5MF-un selektivliyini də 2.0%-dən 13.0%-ə qədər yüksəldir.

3-Metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasında əmələ gələn monoizopropil izomerlərin (2İP5MF, 3M4İPF və 3İP5MF) çevrilmiş krezola görə hesablanmış ümumi çıxımı (91.5%) aşağıdakı reaksiya şəraitində əldə olunmuşdur: T-370°C, ν -1.0st⁻¹, ν =1:0.75 mol/mol. Həmin izomerlərin xammaldakı 3-metilfenola görə hesablanmış yüksək çıxımı (64.9%) isə aşağıdakı şəraitdə əldə edilmişdir: T-370°C, ν -1.0st⁻¹, ν =1:2 mol/mol.

Bu tədqiqatların maraqlı cəhətlərindən biri də 3-metilfenolun pestisidlər istehsalında istifadə olunan 5-izopropil törəməsinin xeyli miqdarda alınmasıdır. Cədvəl 4-dən göründüyü kimi Pd-HSVM katalizatorunun özünəməxsus xassələri hesabına alkilatlarda 2.5-14.5% selektivliklə və 1.0-12.0% çıxımla 3İP5M fenolu almaq mümkündür. Alınan *m*-krezolun monoizopropil törəmələrinin qaynama temperaturları arasındakı fərqlin kifayət qədər olması (6.0-15.0°C) onların dəqiq rektifikasiya ilə ayrılmasına imkan verir və təmizlik dərəcələrinin ($\geq$ 99.0%) yüksək olmalarını təmin edir.

Tərkibində palladium olan seolitlər (Y, mordenit, ZSM-5) fenol və krezolların metanol, etanol və propanollarla alkülləşmə reaksiyasında kifayət qədər katalitik aktivlik göstərilir. Lakin bu katalizatorların xassələri fenolun dimetil homoloqlarının propanollarla alkülləşmə reaksiyasında praktiki olaraq tədqiq edilməmişdir. Bunu əsas götürərək dimetilfenollardan 3,4-izomerin 1- və 2-propanollarla alkülləşmə reaksiyası PdCaY, Pd, H-mordenit, Pd-ZSM-5 və Pd-HSVM katalitik sistemlər

iştirakı ilə tədqiq edilmiş və alınan nəticələr krezollar olan hallarla müqayisə edilmişdir.

Krezolların 1- və 2-propanolla alkilləşmə prosesində baş verən əsas və yan çevrilmələrin xarakteri fərqli olaraq reaksiya şəraiti və istifadə olunan katalizatorun tərkibindən asılıdır. Mülayim şəraitdə baş verən prosesdə monometilfenolların propanollarla qarşılıqlı təsirində oksigenə görə alkilləşmənin payı kifayət qədərdir. Temperaturun və kontakt vaxtının artması ilə aromatik nüvədəki karbona görə alkilləşmənin payı artır, oksigenə görə əvəzetmənin sürəti isə kəskin azalır. Reaksiya şəraiti propanolların da əsas və yan çevrilmələrinə təsir göstərir. Bu çevrilmələrin təbiətini müəyyən etmək üçün xüsusi tədqiqatlar aparılmış və onların nəticələri əsasında kinetik marşrutlar aşkar edilmişdir. Bu tədqiqatların önəmli nəticəsi kimi krezolların propil və izopropil törəmələrinin alınmasında yeni üsulun ortaya çıxmasını da göstərmək olar.

NaX seoliti iştirakı ilə 280°C temperaturda verilən xammalın həcmi sürətinin 1.0 st^{-1} qiymətində, 2-, 3- və 4-metilfenolların 1-propanolla (mol nisbəti 1:1) qarışığının alkilləşmə reaksiyasına məruz edilməsi nəticəsində əsasən krezol izomerlərinin propil efirləri alınmış və onların təmizlik dərəcəsi müvafiq emaldan sonra 98.0-99.0% olmuşdur.

Əmələ gələn efirlərin katalitik çevrilməsi Pd-HSVM seoliti və OMNİKAT-210P katalizatoru iştirakında tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticə cədvəl 5-də verilmişdir.

İlk növbədə diqqəti çəkən məqam alınan katalizatların müvafiq krezolun 1-propanolla alkilləşməsindən alınan alkilatların tərkibindən fərqli olmasıdır. Belə ki, 2-metilfenolun propil efirinin izomerləşməsindən əmələ gələn 2-propil-6-metilfenola görə selektivliyi alkilləşmə reaksiyasından alınan bu izomerin analoji göstəricisi ilə müqayisədə bir neçə dəfə azdır. Pd-HSVM götürüldükdə bu izomerə görə selektivlik temperaturdan asılı olaraq 320°C-də 22.0%, 360°C-də isə 10.0% təşkil edir. OMNİKAT-210P katalizatoru iştirakında isə bu göstəricilər bir qədər çox olub müvafiq olaraq 35.0 və 30.0% təşkil edir.

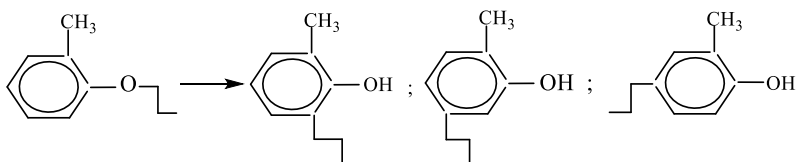
Cədvəl 5.

2-Metilfenolun propil efirinin katalitik çevrilməsinin nəticələri

Göstəricinin adı	Katalizatorun adı			
	Pd-HSVM		OMNİKAT-210P	
Temperatur, °C	320	360	320	360
Həcmi sürət, st ⁻¹	0.8	0.8	0.8	0.8
2-metilfenolun propil efirinin konversiyası, %	86.0	100	77.0	99.0
Çevrilmiş 2-metilfenolun propil efirinə görə hesablanmış məhsulların çıxımları, % ilə, o cümlədən	-	-	-	-
2-propil-6-metilfenol	22.0	10.0	35.0	30.0
2-metil-5-propilfenol	45.0	50.0	30.0	42.0
2-metil-4-propilfenol	30.0	28.0	30.5	20.5
2-metil-3-propilfenol	-	3.0	1.0	1.5
2-metilfenolun dipropil törəmələri	1.0	4.0	1.5	2.5
Krezollar	1.5	3.0	0.5	1.5

2-Metilfenolun digər propil törəmələrinə gəldikdə efirin molekul daxili çevrilməsindən 45-50.0% selektivliklə 2-metil-5-propil 28.0-30.0% selektivliklə 2-metil-4-propilfenol əmələ gəlir. OMNİKAT-210P ilə müqayisədə bu göstəricilər müvafiq olaraq birinci halda 8-15.0%, ikinci halda isə 360°C-də 7.5% çox olur.

Sxematik olaraq 2-metilfenolun propilefirinin əsas çevrilmələrini aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Alınan katalizatlarda 2-metil-3-propilfenolun və 2-metilfenolun dipropil törəmələrinin çıxımları katalizatordan və temperaturdan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, Pd-HSVM iştirakında 320°C-də 1.0%, 360°C-də 3.0%, OMNİKAT-210P iştirakında isə həmin temperaturlarda müvafiq olaraq 1.0, və 4.0% təşkil edir. Temperaturun artması ilə katalitik prosesdə dealkilləşmə

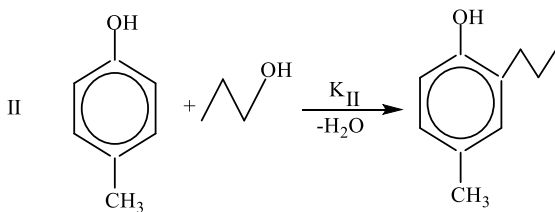
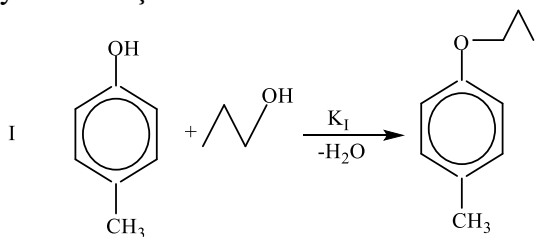
reaksiyasının sürəti az da olsa artır. Əsasən depropilləşmə ilə müşaiyət olunan bu çevrilmədən alınan krezolların əmələgəlmə selektivliyi Pd-HSVM iştirakında uyğun olaraq 1.5 və 3.0%, katalitik krekinq katalizatoru götürüldükdə isə 0.5 və 1.5% olur.

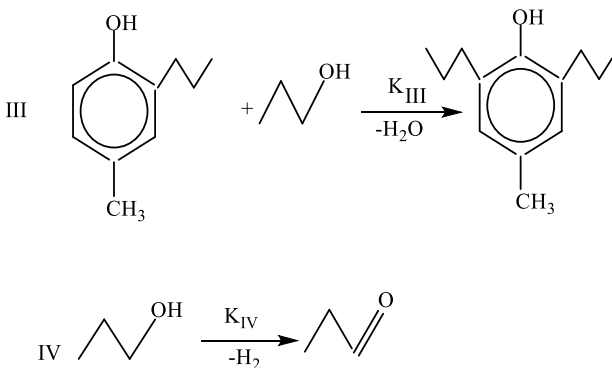
Hər iki katalizator iştirakında 360°C-də efir praktiki olaraq tam çevrilir.

Maraqlı nəticə kimi, 2-metilfenolun propil efirinin çevrilmə prosesində molekul daxili izomerləşməsinin üstünlük təşkil etdiyi qeyd edilməlidir. Belə ki, efirin izomerləşməsindən əmələ gələn krezolun monopropil törəmələrinə görə ümumi selektivlik Pd-HSVM katalizator iştirakında 360°C-də 91.0%, 320°C-də 97.0%, sənaye katalizatorundan istifadə edildikdə isə müvafiq olaraq 94.0 və 96.5% təşkil edir. Göründüyü kimi, temperaturun artması ilə hər iki katalizator da selektivliyin azalması müşahidə olunur.

4-Metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları

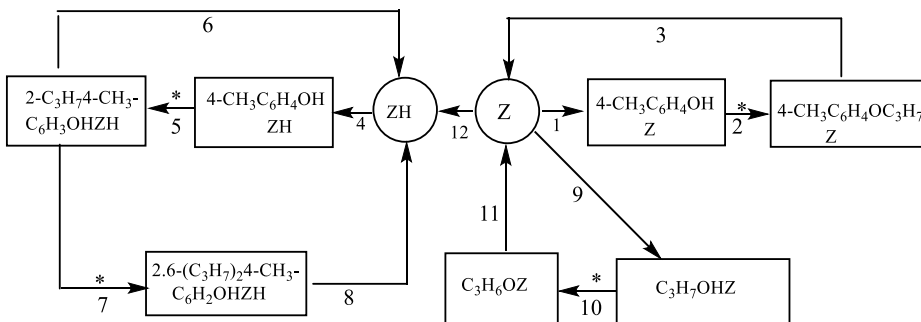
Əvvəlcədən aparılmış tədqiqatların nəticələrinə əsaslanaraq 4-metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə prosesində əsas marşrutlar müəyyən edilmişdir.





Reaksiyanın dörd iştirakçısı açar maddələr (3) kimi seçilmişdir: 4-metilfenol (1), 1-propanol (2), 2-propil-4-metilfenol (3), 2,6-dipropil-4-metilfenol (4).

Seçilmiş açar maddənin nömrəsi ilə onun parsial təzyiqinin nömrəsi uyğun gəlir. Verilmiş stexiometrik bazis katalitik alkilləşmənin qraf mexanizmindən irəli gəlir (şəkil 3).



Şəkil 3. 4-Metilfenolun 1-propanolla katalitik alkilləşmə reaksiyasının qraf mexanizmi

2, 5, 7 və 10-cu mərhələlər məhdudlaşdırıcı, digər aktlar isə sürətlə baş verən tarazlıq mərhələləri seçilmişdir. Səthdəki tarazlıqda olan 2 növ mərkəzləri ifadə etmək üçün 12-ci mərhələ verilmişdir.

Əldə olunan təcrübi nəticələr və təklif olunan model əsasında kinetik sabitlər hesablanmışdır. Onların qiymətləri ilkin olaraq qrafiki

müəyyən edilmiş və sonra MATLAB proqramı əsasında müşahidə olunan və (1-4) tənliklər sistemi vasitəsi hesablanmış sürətlərin *orto* kvadratik xətlərin minimizasiyası üsulu ilə dəqiqləşdirilmişdir.

$$r_I = K_I P_I P_2 \quad (1)$$

$$r_{II} = K_{II} P_I P_2 \quad (2)$$

$$r_{III} = K_{III} P_3 P_2 \quad (3)$$

$$r_{IV} = K_{IV} P_2 \quad (4)$$

Nəticədə aşağıda verilmiş Arreniuslu ifadələr alınmışdır.

$$K_I = 7.4 \cdot 10^2 \cdot \frac{\exp\left(-\frac{33261}{RT}\right) \text{ mol}}{\text{sm}^3(\text{kat}) \cdot \text{st}} \cdot \text{MPa}^2; \quad (5)$$

$$K_{II} = 5.05 \cdot 10^9 \cdot \frac{\exp\left(-\frac{105807}{RT}\right) \text{ mol}}{\text{sm}^3(\text{kat}) \cdot \text{st}} \cdot \text{MPa}^2; \quad (6)$$

$$K_{III} = 3.583 \cdot 10^7 \cdot \frac{\exp\left(-\frac{78560}{RT}\right) \text{ mol}}{\text{sm}^3(\text{kat}) \cdot \text{st}} \cdot \text{MPa}^2; \quad (7)$$

$$K_{IV} = 2.05 \cdot 10^3 \cdot \frac{\exp\left(-\frac{30265}{RT}\right) \text{ mol}}{\text{sm}^3(\text{kat}) \cdot \text{st}} \cdot \text{MPa}; \quad (8)$$

Daha əlverişli bazis almaq üçün (1-4) tənliklərindəki kinetik tərtiblərin dəyişdirilməsi daha xətalı nəticələrin alınmasına səbəb olmuşdur.

Alınmış kinetik model katalitik səthdə baş verən kimyəvi çevrilmələri vəsfi və miqdarı cəhətlərcə kafi ifadə edir və gələcəkdə riyazi modelləşmə, optimallaşma və reaktorun seçilib hesablanmasında istifadə oluna bilər.

NƏTİCƏ

1. 2-Metilfenolun propanollarla alkülləşmə prosesində turşu-əsasi xassələri tənzimlənmiş H-mordenit katalizatorunun daha aktiv və selektiv modulu ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24$) müəyyən edilmiş, onun katalitik və istismar xassələrini artırmaq üçün palladium və nikellə modifikasiyası aparılmışdır. 0.5-2.0 kütlə % modifikatorun olduğu H-mordenitlərdə daha əlverişli tərkiblər 1.0 kütlə % nikel və ya palladiumlu H-mordenitlər olmuşdur [6, 9].

2. Pd, H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə krezolların 1-propanolla alkülləşmə reaksiyasında alınan monopropil törəmələrin selektivliyi aşağıdakı sıra üzrə 2-metilfenol (96.5%) > 3-metilfenol (93.5%) > 4-metilfenol (84.0%), alkülləşmə 2-propanolla aparıldıqda isə analogi göstərici 3-metilfenol (90.5%) > 2-metilfenol (89.0%) > 4-metilfenol (82.5%) sırası üzrə azalır. Ni, H-mordenitdə krezolların 2-propanolla qarşılıqlı təsirində monoizopropil törəmələrinin selektivliyi 2-metilfenol (91.0%) > 3-metilfenol (89.5%) > 4-metilfenol (80.0%) sırası üzrə, alkülləşmə 1-propanolla aparıldıqda isə azalma 2-metilfenol (93.0%) > 3-metilfenol (91.0%) > 4-metilfenol (84.5%) sırası kimi olur. Ardıcıl propilləşmə (izopropilləşmə) daha çox 4-metilfenolda baş verir [3, 12, 13].

3. 2-, 3- və 4-Metilfenolların 1- və 2- propanollarla alkülləşmə reaksiyasında müxtəlif modullu palladium tərkibli (HSVM, ZSM-5 və CaY) seolitlərin aktivliyi və selektivliyi müəyyən edilərək, Pd-HSVM seçilmiş və onun xassələrinin Pd, H-mordenitlə müqayisəsi aparılaraq, krezolların propil və izopropil törəmələrinin alınmasında effektiv katalitik sistem olduğu aşkar edilmişdir [6, 11, 12].

4. Müəyyən edilmişdir ki, Pd-HSVM katalizatoru krezolların propanollarla alkülləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik və selektivlik göstərir. Bu katalizatorun əsasən 2-metilfenolun orto-alkülləşdirici katalizatoru olmaqla yanaşı, alkülləşdirici kimi izopropil spirti götürüldükdə nəzərə çarpacaq dərəcədə para alkülləşdirici xassələri də üzə çıxır [15].

5. Pd-HSVM iştirakında 3-metilfenolun 1-propanolla alkülləşmə reaksiyasından alınan monopropil törəmələrinin (2P5MF, 2P3MF və

4P3MF) çevrilmiş və götürülmüş krezola görə hesablanmış çıxımları cəmi müvafiq olaraq 83.0-97.5% və 33.9-66.9% həddlərində olur. 3-Metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasında əmələ gələn monoizopropil izomerlərinin (2İP5MF, 4İP3MF və 3İP5MF) ümumi selektivliyi 91.5% ($T=370^{\circ}\text{C}$, $v=1.0\text{ st}^{-1}$, $v=1:0.75\text{ mol/mol}$), başlanğıc krezola görə hesablanmış ümumi çıxımı 64.9% isə aşağıdakı şəraitdə əldə edilmişdir: $T=370^{\circ}\text{C}$, $v=1.0\text{ st}^{-1}$, $v=1:2\text{ mol/mol}$. [2, 5, 11].

6. 4-Metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasında Pd-HSVM seolitinin bir və iki mərhələli prosesdə 2,6-diizopropil-4-metilfenolun effektiv alınma üsulu tədqiq edilmiş, 2-izopropil-4-metilfenol və 2,6-diizopropil-4-metilfenol qarışığının müxtəlif mol nisbətlərində ($1:0.13\div 0.40$) $90.2\div 94.5\%$ ümumi selektivliklə, 2-izopropil-4-metilfenolun 2-propanolla qarşılıqlı təsirindən isə diizomerin $91.5\div 97.5\%$ selektivliklə və $38.2-46.5\%$ çıxımla alınması mümkün olmuşdur [1, 4, 7, 10].

7. Pd-HSVM iştirakında propilləşmə və izopropilləşmə reaksiyalarında fenol molekulunda metil qruplarının sayının artması ilə məqsədli məhsullara görə selektivliyin azalması, çıxımların isə artması müşahidə olunur (krezollarla müqayisədə). Belə ki, 3,4-dimetilfenolun propilləşməsindən alınan 2-propil-4,5-dimetilfenolun, izopropilləşməsindən isə əmələ gələn 2-izopropil-4,5-dimetilfenolun selektivlikləri müvafiq olaraq, 90.0 və 82.5%, çıxımları isə 47.0 və 54.0% təşkil edir. Krezolların propil efirlərinin katalitik çevrilməsi ilə termodinamiki cəhətdən daha sabit izomerlərin alınması mümkün olmuşdur [14].

8. Krezolların propanollarla alkülləşmə prosesində baş verən əsas çevrilmə ilə yanaşı, yan reaksiyaların təbiətinə aydınlıq gətirilmiş, əsas və yan çevrilmələri özündə əks etdirən 4-metilfenolun 1-propanolla alkülləşmə prosesinin marşrutları müəyyən edilmiş, kinetik sabitləri hesablanmış və az xətalı kinetik modeli tərtib olunmuşdur. Pd-HSVM seoliti iştirakında 4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə prosesi ilə 2,6-diizopropil-4-metilfenolun selektiv və yüksək çıxımla alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır [7, 8, 14].

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MÜDDƏALARI AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ƏKS OLUNMUŞDUR

1. Aghayev, A.A. Alkilation of 4-methylphenol with 1-and 2-propanols over palladium-containing zeolite / Akbar Aghayev, Khayala Gadjeva, Ziyafet Abushova, Penah Shirinov // European Science Review Scientific Journal, – Vienna: -2018. November-December, vol.1, №11-12, - p.133-135.
2. Hacıyeva, X.Ə., Ağayeva, N.Ə., Qarayeva, İ.E., Mütəllibova, K.M. 3-Metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi // Международная научно-практическая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110 летию академика В.С.Алиева, - Баку: - 9-10 ноября, - 2018. - s.51.
3. Hacıyeva, X.Ə., Mütəllibova, K.M. Ramazanov, Q.Ə., Ağayev, Ə.Ə. Mordenitlər iştirakı ilə 4-metilfenolun izopropil spirti ilə alkilləşməsi // Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransının materialları, - Bakı: 30-31 oktyabr 2018. - s.162.
4. Ağayev, Ə.Ə. 2,6-Diizopropilfenolun katalitik alınma prosesinin tədqiqi / Ə.Ə.Ağayev, X.Ə.Hacıyeva, P.T.Şahtaxinskaya, K.M.Mütəllibova // Sumqayıt Dövlət Universitetinin Elmi xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər bölməsi, - Sumqayıt: -2019. cild 19, №4, - s.19-22.
5. Ağayev, Ə.Ə., Hacıyeva, X.Ə., Qarayeva, İ.E., Ağayeva, N.Ə. 3-metilfenolun 2- propanolla katalitik alkilləşməsi // AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual məsələləri” mövzusunda beynəlxalq elmi konfransın tezləri, - Bakı: - 2-4 oktyabr, - 2019. -s.241.
6. Hacıyeva, X.Ə. 2-Metilfenolun 2-propanolla katalitik alkilləşməsi // Doktorantların və Gənc Tədqiqatçıların XXIII respublika elmi konfransının materialları, - Bakı: - 03-04 dekabr, - 2019. cild I, - s.75-76.

7. Hacıyeva, X.Ə. 2,6-Diizopropil-4-metilfenolun alınma prosesinin tədqiqi // - Sumqayıt: Sumqayıt Dövlət Universiteti, Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi, -2020. cild 20, №3, - s.38-40.
8. Агаев, А.А., Мурадов, М.М., Гаджиева, Х.А. Кинетическая модель процесса алкилирования 4-метилфенола 1-пропанолом. Математические методы в технике и технологиях // Сборник трудов международной научной конференции, Издательство Политехнического университета, - Санкт-Петербург: - 2020. том 12, часть 15, - с.13-17.
9. Гаджиева, Х.А. Каталитическое алкилирование 2-метилфенола пропанолами / Х.А.Гаджиева, М.М.Мурадов, М.К.Назарова, А.А.Агаев // Annali d'Italia Scientific Journal of Italy,- Italy: - 2020. Vol.1, №11, -p. 9-11.
10. Ağayev, Ə.Ə. 2-İzopropil-4-metilfenol və 2,6-diizopropil-4-metilfenol qarışığının alınma üsulu, İxtira i2021 0045, Azərbaycan Respublikası / Ağayev Ə.Ə., Muradov M.M., Şahtaxtinskaya P.T, Hacıyeva X.Ə. – 2021.
11. Ağayev, Ə.Ə. 3-Metilfenolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasının müxtəlif katalizatorlar iştirakında tədqiqi / Ə.Ə. Ağayev, M.M. Muradov, X.Ə. Hacıyeva, K.M. Mütəllibova // Sumqayıt Dövlət Universitetinin Elmi xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər bölməsi, - Sumqayıt: -2022. cild 22, №2, - s.17-20.
12. Ağayev, Ə.Ə., Muradov, M.M., Hacıyeva, X.Ə., Mütəllibova, K.M. Krezolların 1-propanolla katalitik alkilləşməsinin tədqiqi // Akademik Nadir Mir-İbrahim oğlu Seyidovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Katalizatorlar, olefinlər əsaslı yağlar” mövzusunda respublika elmi konfransının məruzələrinin tezisləri, - Bakı: - 19-20 may, –2022. - s.79.
13. Hacıyeva, X.Ə. Ni, H-mordenit və Pd, H-mordenit katalizatorları iştirakı ilə krezolların 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi // - Sumqayıt: Sumqayıt Dövlət Universitetinin Elmi xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər bölməsi, -2022. cild 22, №3, -s.46-48.
14. Агаев, А.А. Алкилирование 3,4-диметилфенола пропанолами в присутствии палладий содержащих цеолитов / А.А.Агаев, М.М.Мурадов, Х.А.Гаджиева, Н.А.Муршудлу //

Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, - Москва: -2022. -с.11-13.

15. Агаев, А.А. Алкилирование 2-метилфенола нормальными спиртами C_1-C_3 над Pd-HSVM / А.А.Агаев, М.М.Мурадов, Х.А.Гаджиева // Башкирский химический журнал, - Уфа: - 2023. Том. 30, № 3, - с.7-9.



Dissertasiyanın müdafiəsi 14 may 2025-ci il tarixində saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr., 30

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında (www.nkpi.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 14 aprel 2025-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 09.04.2025

Kağızın formatı: A5

Həcm: 36120

Tiraj: 100