

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

YENİ SİNK FENOLYAT TƏRKİBLİ KATALİZATORLAR İŞTİRAKI İLƏ KARBON QAZI VƏ ETİLENOKSİDİN REAKSİYASINDAN ETİLENKARBONATIN ALINMASI

İxtisas: 3349.01 – Qaz emalı proseslərinin kimyası və texnologiyası

Elm sahəsi: Texnika elmləri

İddiaçı: **Emin Füzuli oğlu Nəsirli**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad.Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Monomerlər, oliqomerlər və kataliz” şöbəsinin “Funksional oliqomerlər” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbərlər:

AMEA-nın müxbir üzvü, kimya elmləri
doktoru, professor

Nazil Fazil oğlu Canibəyov

Kimya elmləri doktoru, professor

Minavər Cəfər qızı İbrahimova

Rəsmi opponətlər:

Texnika elmləri doktoru, professor

Hüseynbala Fazil oğlu Mirələmov

Texnika elmləri doktoru, professor

Fəxrəddin Vəli oğlu Yusubov

Texnika elmləri doktoru, dosent

Qalina Anatolyevna Hüseynova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya
Komissiyasının

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin
akad.Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun
nəzdində fəaliyyət göstərən BED 1.17 Birdəfəlik Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının
sədri:



Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

Akademik, kimya elmləri doktoru,
professor

Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru

Zairə Əlimaratovna Qasimova

Elmi seminarın sədri:

Texnika elmləri doktoru, dosent

Təranə Aslan qızı Məmmədova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Karbon qazı (CO_2) enerji mənbələri kimi istifadə olunan təbii ehtiyatların (neft, qaz, daş kömür və s.) və eləcə də neft-kimya sənayesinin müxtəlif proseslərinin tullantılarının yandırılması nəticəsində yaranan əlavə məhsuldur. Planetimizin iqliminə mənfi təsir göstərən istixana qazlarından biri olması karbon qazının istifadəsi problemini getdikcə kəskinləşdirir. CO_2 -nin utilizasiyası variantlarından biri ondan müxtəlif kimyəvi maddələrin sintezi üçün karbon mənbəyi kimi istifadə edilməsinin mümkünlüyüdür ki, bu da çoxsaylı beynəlxalq tədqiqat proqramlarında öz əksini tapmaqdadır¹. Bu tədqiqatlar "yaşıl kimya" texnologiyalarının əsasını təşkil edir və əsasən karbon turşularının, laktonların, polikarbonatların, tsiklik üzvi karbonatların və s. sintezini əhatə edir.

Üzvi karbonatlar kifayət qədər böyük bazara malikdirlər (təxminən 1,8 milyon ton/il) və həlledicilər, eləcə də ekstraksiya prosesləri üçün seçici həlledici, dərman və kənd təsərrüfatı preparatlarının sintezi üçün reaksiya qabiliyyətli aralıq məhsullar, yanacaqlara əlavələr, polimer sintezi üçün monomerlər və s. kimi geniş tətbiq sahələri tapmışlar. Üzvi karbonatların istehsalı üçün mövcud texnologiyalar ciddi ekoloji problemlərə səbəb olan kifayət qədər zəhərli və bahalı fosgenin istifadəsini nəzərdə tutur. Buna görə də müxtəlif epoksidlərin və CO_2 -nin istifadəsi ilə üzvi karbonatların yeni, ekoloji cəhətdən zərərsiz proseslərinin işlənilib hazırlanması son dərəcə aktual bir məsələdir.

Müasir proseslərdə epoksidlər və CO_2 əsasında tsiklik üzvi karbonatların sintezi üçün katalizator kimi metal-üzvi birləşmələr və komplekslər, klassik Lüs və ya Bronsted turşuları, metal tərkibli ftalosianinlər və s. istifadə olunurlar. Metal oksidlərin katalizator kimi istifadəsinə çox nadir hallarda rast gəlinir. Lakin istifadə edilən katalizatorlar aşağı aktivlik və səmərəliliklə yanaşı, katalizatorların reaksiya mühitində zəif həll olması səbəbindən əlavə həlledicidən

¹ Alper, E., CO_2 utilization: Development in conversion processes / Alper, E., Orhan, O.Y. // Petroleum, - 2017, 3 (1), - p. 109-126.

istifadə zərurəti, katalizatorun çirkləndiricilərə qarşı yüksək həssaslığı və reaksiya zamanı yüksək temperaturun labüdlüyü kimi çatışmazlıqları ortaya çıxarır. Buna görə də, istənilən reaksiya şəraitində (homogen və ya heterogen mühitdə, quru və tərkibində su olan epoksidin iştirakı ilə, əlverişli temperatur və təzyiq şəraitində və s.) tsiklik karbonatların sintezi prosesini həyata keçirməyə imkan verən yeni, yüksək aktivliyə malik və daha səmərəli katalizatorların işlənilib hazırlanması son dərəcə perspektiv olmaqla yanaşı, mühüm nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Aparılmış tədqiqatların əsas məqsədi tsiklik karbonatların, xüsusilə etilenkarbonatın, sintezi üçün prinsipcə yeni, ucuz və “yaşıl” katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanmasıdır. Bu məqsədlə yeni yaradılmış sink fenolyat və ya sink fenolyat/ion-maye katalizatorlarının iştirakı ilə karbon qazı və etilenoksidin tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında etilenkarbonatın alınması prosesi tədqiq edilmişdir.

Dissertasiyada irəli sürülən əsas müddəalar: Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı vəzifələri həll etmək lazım gəlmişdir:

- metilen-bis, tio-bis və ditio-bis alkilfenollar və sink xlorid əsasında sink fenolyat katalizatorlarının sintezi və əsas fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi;

- kation kimi N-metil-2-pirolidon, imidazollar, alkil- və dialkil aminlərdən və anion kimi sirkə turşusu, hidrogen bromid və sink xloriddən istifadə etməklə brom, asetat və sink xlorid tərkibli ion mayələrinin sintezi və əsas fiziki-kimyəvi xassələrinin təyini;

- sintez olunmuş müxtəlif sink fenolyat və ion maye katalizatorlarının aktivliklərinin və seçiciliklərinin etilenoksid və karbon qazının tsiklobirləşmə reaksiyasında tədqiqi;

- etilen karbonatın çıxımına və seçiciliyinə, həmçinin katalizatorun məhsuldarlığına və prosesin TOF-una müxtəlif amillərin (katalizator və etilenoksidin qatılıqları, reaksiya qarışığının qarışdırılma sürəti, CO₂-nin təzyiqi, temperatur və reaksiya müddəti və s.) təsirinin öyrənilməsi;

- müəyyən edilmiş optimal katalizatorlar və reaksiya şəraitindən istifadə etməklə yüksək təzyiqli laboratoriya qurğusunda quru və tərkibində su olan etilenoksidlə karbon qazının tsiklobirləşmə

reaksiyası ilə etilenkarbonatın sintezi prosesinin sınaqdan keçirilməsi.

Tədqiqat obyektləri. Əsas maddələr kimi quru və tərkibində su olan etilenoksid və karbon qazından istifadə edilmişdir. Etilenkarbonatın alınması prosesində metilen-bis, tio-bis və ditio-bis fenollar əsasında sintez edilmiş sink fenolyatlar və kation kimi N-metil-2-pirrolidon, alkil və ya dialkilaminlər və anion kimi sirkə turşusu, hidrogen bromid və sink xloriddən istifadə etməklə sintez olunmuş brom, asetat və sink xlorid tərkibli ion mayelərinin aktivlik və seçicilikləri tədqiq olunmuşdur. Həllədici olaraq metilen xlorid, toluol, xlorbenzol və s. istifadə olunmuşdur.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işi yerinə yetirərkən qaz halında olan maddələrlə yüksək təzyiq altında işləmə və sintetik kimyanın metodları ilə yanaşı müasir fiziki və kimyəvi analiz üsullarından istifadə olunmaqla qarşıda qoyulmuş vəzifələrin həllinə istiqamətləndirilmiş kompleks yanaşmadan istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş katalizatorların və etilenkarbonatın tərkibini və fiziki-kimyəvi xarakteristikalarını təyin etmək üçün analitik, İR-, NMR-spektroskopiya üsullarından istifadə edilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə: yeni müxtəlif tərkibli sink fenolyat (metilen-bis-, tio-bis- və ditio-bis sink fenolyatlar) və/və ya sink fenolyat/ion maye (aminobromid, asetat və sink xlorid) katalizatorları işlənib hazırlanmışdır; təklif olunan katalizatorların iştirakı ilə etilenoksid və karbon qazının tsiklobirləşmə reaksiyası ilə etilenkarbonatın alınması prosesi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, işlənib hazırlanmış yeni katalizatorlar mövcud katalizatorlardan fərqli olaraq, tsiklobirləşmə reaksiyasını tək-cə saf (“quru”) deyil, eləcə də tərkibində su olan (“sulu”) etilenoksid və karbon dioksiddən istifadə etməklə yüksək aktivlik, seçicilik və məhsuldarlıqla həyata keçirmək qabiliyyətinə malikdir (Azərbaycan Respublikası Patentləri № İ 2020 0031, 11.05.2017 və № İ 2023 0036, 11.03.2022).

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Hazırlanmış yeni sink fenolyat tərkibli ion maye katalizatorları iştirakı ilə etilenkarbonatın alınması prosesinin qanunauyğunluqlarından istifadə etməklə müxtəlif epoksidlərin karbon qazı ilə tsiklobirləşmə reaksiyası vasitəsilə bir sıra tsiklik karbonatların (propilen karbonat, butilen karbonat, stirol karbonat və s.) sintezini də həyata keçirmək mümkün olacaqdır.

Alınan tsiklik karbonatlar müxtəlif kimyəvi reaksiyalarda həlledici, kosmetika, kənd təsərrüfatı və s. aralıq və aktiv komponent kimi istifadə oluna bilər. Bu dissertasiya işində əldə edilən elmi nəticələr Petkim şirkətində (SOCAR-Türkiyə, İzmir, Türkiyə) etilen qlikolların istehsalı prosesinin aralıq məhsulu olan və tərkibində su olan (“sulu”) etilenoksidin, eləcə də bu prosesin tullantı məhsulu olan karbon qazının mövcudluğu nəzərə alınmaqla, həmin şirkətdə etilenkarbonatın alınması prosesində istifadəyə tövsiyə edilə bilər.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işinin ideyası, planlaşdırılması, nəzəri və eksperimental tədqiqatların aparılması daxil olmaqla əsas elmi nəticələr şəxsən müəllif tərəfindən və ya onun birbaşa iştirakı ilə əldə edilmişdir. Əldə olunan bütün məlumatlar müəllifin fəal iştirakı ilə sistemləşdirilmiş, təhlil edilmiş, elmi hesabatlar, məqalələr və tezislər şəklində tərtib edilmiş və nəşr olunmuşdur.

İşin aprobasiyası. İşin əsas elmi nəticələri aşağıda göstərilən respublika və beynəlxalq elmi konfranslara təqdim edilmiş və müzakirə olunmuşdur: 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Bakı, 10-13 September, – 2017; S.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, 3 oktyabr, AMEA NKPI, Bakı, – 2017; //“Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktik baxışlar” Elmi Konfransı, AMEA PMİ, Sumqayıt, 15-16 Noyabr, – 2017; 7th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, University of Rostock, Germany, 26-27 July, – 2018; Akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi-Praktiki Konfrans, AMEA NKPI, Bakı, Azərbaycan, Sentyabr, – 2018; International Scientific Conference “Innovative Development Perspectives of Chemical Technology and Engineering”, Sumgait, İPM of ANAS, 28-29 November, – 2019; “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, H.Əliyevin 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, 02-03 May, – 2019; The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry” Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, October 2–4, – 2019; “Kimya və biologiyanın aktual

problemləri” H.Əliyevin 97-ci il dönümünə həsr olunur Beynəlxalq Elmi Konfrans (onlayn), Gəncə Dövlət Universiteti, 12 noyabr, – 2020; Tələbə və gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı, Bakı Ali Neft Məktəbi, 13-28 aprel, – 2021; N.İ.Seyidovun 90 illiyinə həsr olunmuş Konfrans, AMEA NKPI, Bakı, 19-20 May 2022; N.F.Canibəyovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, ARETN NKPI, Bakı, 3-4 noyabr, – 2022; A.H.Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Konfransın materialları, ARETN NKPI, Bakı, 19 noyabr, – 2023.

Elmi məqalələr. Dissertasiya işinin nəticələrinə əsasən 23 elmi əsər, o cümlədən AAK-ın siyahısına daxil olan jurnallarda 6 məqalə (onlardan 3-ü təkmüəlliflidir), beynəlxalq və respublika elmi konfranslarında 15 məruzə tezisləri dərc edilmiş, 2 Azərbaycan Respublikası patenti alınmışdır.

Elmi nəticələrin etibarlılığı. Dissertasiya işində əldə olunan elmi nəticələrin etibarlılığı işlənib hazırlanmış və təklif olunan yeni katalizatorlardan istifadə etməklə təzyiq altında metal reaktorda CO₂-nin etilenoksidlə tsiklobirləşmə reaksiyasının aparılması ilə tsiklik etilenkarbonatın sintezində məlum üsullardan, eləcə də müasir analitik və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarından – İQ-, NMR-spektroskopiyası, xromatoqrafiya və s., kompleks olaraq istifadə etməklə təmin edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda tədqiqat işləri proqramına (Dövlət qeydiyyatı № 0106 AZ 00018 və № 0113 AZ 2034) uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi girişdən, problemin həlli istiqamətini göstərməklə ədəbiyyat materiallarının qısa icmalından, 5 fəsildən, 205 istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından və 2 əlavədən ibarətdir. Dissertasiya işi 52 şəkil, 47 sxem, 22 cədvəl olmaqla, 188 səhifədə təqdim olunur və ümumi olaraq 172675 işarədən ibarətdir.

Girişdə (10640 işarə) təqdim olunan dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsəd və vəzifələri, elmi

yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və nəticələrin tətbiq sahələri öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsil (36540 işarə) sink və sink/ion maye tərkibli katalizatorlardan istifadə etməklə etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyası ilə tsiklik karbonatların sintezinin hazırkı vəziyyətini əhatə edən ədəbiyyat icmalının tənqidi analizinə həsr edilmişdir. Həmçinin, Əlavə 1-də yalnız ion maye katalizatorlarından istifadə etməklə tsiklik karbonatların sintezinə dair qısa ədəbiyyat icmalı verilmişdir.

İkinci fəsildə (28560 işarə) ilkin reagentlərin, katalizator komponentlərinin seçilməsi, təmizlənməsi və hazırlanması, yeni katalizatorların sintezi və onların müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə quruluşlarının və əsas fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi metodikaları, təzyiq altında tsiklobirləşmə prosesinin aparılması üsulu təsvir edilmişdir.

Üçüncü fəsildə (48760 işarə) katalizatorun və etilenoksidin qatılıqları, reaktor qarışdırıcısının fırlanma sürəti, karbon qazının təzyiqi, reaksiyanın temperaturu və aparılma vaxtı və s. kimi müxtəlif amillərin saf (“quru”) etilenoksidin və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyasında sink fenolyat, ion maye, sink fenolyat/ion maye və tərkibində sink fenolyat saxlayan ion maye katalizatorların aktivliyinə, seçiciliyinə və məhsuldarlığına təsirinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

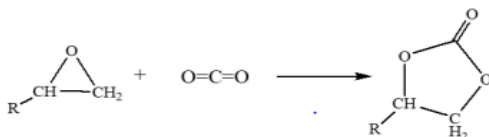
Dördüncü fəsildə (16470 işarə) “quru” və “sulu” etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyasının sink fenolyat, ion maye, sink fenolyat/ion maye və tərkibində sink fenolyat saxlayan ion maye katalizatorları iştirakında aparılmasının əsas qanunauyğunluqlarının nəticələri öz əksini tapmışdır.

Beşinci fəsildə (27690 işarə) tərkibində sink fenolyat saxlayan ion-maye katalizatoru iştirakı ilə etilenoksid və karbon qazının tsiklobirləşmə reaksiyası ilə etilenkarbonatın alınması prosesinin texnoloji sxemi nəzərdən keçirilmiş və təklif olunan prosesin texniki-iqtisadi əsaslandırılmasının nəticələri verilmişdir.

Nəticələrdə (4015 işarə) dissertasiya işinin yerinə-yetirilməsi zamanı əldə olunmuş əsas elmi nəticələrin xülasəsi verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Karbon dioksid (CO₂) əsasında qiymətli məhsulların sintezi atmosferdə zərərli “istixana qazlarının” miqdarının azaldılması üçün ən ümidverici üsullardan biridir. Karbon qazı və epoksid birləşmələrinin tsiklobirləşmə reaksiyası ilə tsiklik karbonatların sintezi CO₂-dən istifadənin ən perspektivli istiqamətlərindən biridir.

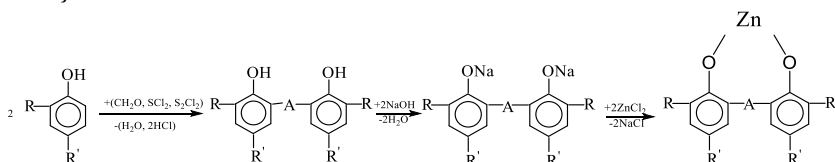


Tsiklik karbonatların sintezində hal-hazırda istifadə olunan katalitik sistemlərin (metal duzları və ya kompleksləri və üzvi katalizatorların - fosfonium və ammonium duzları, spirtlər, fenollar və s.), demək olar ki, aşağı sabitlik və aktivlik, sokatalizatorlardan istifadəyə ehtiyac, bahalıq və s. bu kimi bir sıra çatışmazlıqları mövcuddur. Müxtəlif tsiklik karbonatların sintezi üçün ən sadə və asan əldə edilən katalizatorlar sink birləşmələridir ki, bunlara sink halogenid/dördlü ammonium duzları, sink bromid (sink xlorid)-tetrabutilammonium yodid (ZnBr₂/TBAI), homogen və heterogen sink (II)-piridin katalizatorları aiddir. Bu katalizatorlar iştirakında reaksiya 25-140°C temperaturda və 0.1-1.0 MPa CO₂ təzyiqində aparıldıqda 50-65% çıxımla, lakin TOF (“Turn Over Frequency” – “Çevrilmə Tezliyi”) dəyərləri qənaətbəxş olan (680-1000 saat⁻¹) tsiklik karbonatlar əldə etmək mümkün olur. Sink komplekslərinin əksəriyyətinin yüksək sabitliyinə və qənaətbəxş aktivliklərinə baxmayaraq, onların sintezinin çətinliyi və çoxkomponentli olmaları onları olduqca bəla edir ki, bu da onların geniş sənaye tətbiqini məhdudlaşdırır. Son onilliklərdə ion mayələrinin (İM) katalizator kimi iştirakı ilə tsiklik karbonatların sintezi üçün CO₂-nin epoksidlərlə reaksiyası sahəsində çoxsaylı tədqiqatlar aparılmışdır ki, bu da CO₂-nin və epoksidin C–O əlaqəsinin effektiv şəkildə aktivləşdirilməsinin başa düşülməsini əhəmiyyətli dərəcədə asanlaşdırmışdır.

Məlumdur ki, tsiklik karbonatların alınması ilə CO₂-nin utilizasiyası prosesi üçün tetrabutilamonium duzları və bəzi imidazol əsaslı İM ekoloji cəhətdən təmiz, tərkibində metal saxlamayan,

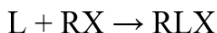
alternativ katalizatorlardır. Bununla belə, bu katalizatorlar çox vaxt yalnız yüksək temperaturlarda ($>120^{\circ}\text{C}$) və yüksək təzyiqlərdə (>10 bar CO_2) effektiv işləyir ki, bu da müsbət CO_2 balansı baxımından prosesi çətinləşdirir. Bu katalizatorların aktivliyini artırmaq üçün reaksiya sürətinə əlverişli təsir göstərən Lüs turşusu tipli metal sokatalizatorları olaraq sink birləşmələri əlavə edilir. Buna görə də CO_2 və epoksidlərdən tsiklik karbonatların (xüsusilə, etilenkarbonatın – EK) alınması reaksiyasında yüksək aktivliyə, seçiciliyə və məhsuldarlığa malik, asanlıqla əldə edilən sink və İM birləşmələrinin sintezi və tətbiqi nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edən aktual məsələdir.

ZnY (burada, Y = metilen-bis, tio-bis və ditio-bis alkilfenollar) katalizatorunun ilkin bis-alkilfenol komponentləri müvafiq alkilfenolun CH_2O və ya SCl_2 və yaxud da S_2Cl_2 ilə KU-2 katalizatoru iştirakında Mannix kondensləşmə reaksiyası ilə sintez edilmişdir. Katalizator kimi istifadə edilən ZnY , sxemə uyğun olaraq, başlanğıc bis-alkilfenolların NaOH (və ya KOH) ilə reaksiyası və əldə edilən natrium (kalium) duzunun ZnCl_2 ilə reaksiyası əsasında sintez edilmişdir:



burada, $\text{A} = -\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$ və ya $-\text{S}-\text{S}-$ qrupları; $\text{R} = \text{H}$, C_1-C_8 alkil qrupları və ya $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-$ (dietilaminometil) qrupu; $\text{R}' = \text{H}$, C_1-C_8 alkil qrupları.

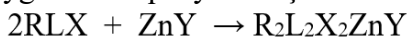
İşdə istifadə olunan, ümumi formulu RLX (burada, $\text{R}=\text{H}$ və ya C_1-C_8 alkil qrupları; $\text{L}=\text{N}$ -metilpirolidonium [NMP], metilimidazolium [MIM], piridinium [Py] və ya alkilaminium kation qrupları; $\text{X}=\text{Br}$, ZnCl_2 , CHCOO^- , CH_3COO^- anion qrupları) olan İM birləşmələri aşağıdakı sxem üzrə sintez edilmişdir:



Ekvimolekulyar miqdarda L və RX (1-alkil bromid, sink xlorid, qarışqa və ya sirkə turşusu, harada, $\text{R} = \text{H}$ və ya C_1-C_8 alkil qrupları; $\text{X} = \text{Br}^-$, CHCOO^- , CH_3COO^-) birləşmələri müvafiq həlledicidə (və ya

həllədicidən istifadə etmədən) üçboğazlı, yumrudibli kolbaya yerləşdirilir, intensiv qarışdırılır və azot mühitində 4-48 saat ərzində 70-100°C-yə qədər qızdırılaraq reaksiya aparılır. Əmələ gələn özlü maye otaq temperaturuna qədər soyudulur və reaksiyaya girməmiş başlanğıc birləşmələrin uzaqlaşdırılması üçün bir neçə dəfə etil asetat (və ya dietil efir) ilə yuyulur və vakuumda 80°C temperaturda qurudulur. RLX İM-nin çıxımı– 85.0-98.0% təşkil edir.

Formulu $R_2L_2X_2ZnY$ (burada, R= H və ya C_1-C_8 alkil qrupları; L= NMP, Im, Py və ya alkilaminium kation qrupları; X= Br və ya $ZnCl_2$; Y= metilen-bis, tio-bis və ya ditio-bis alkilfenolyat qrupları) olan sink fenolyat saxlayan İM-lərinin sintezi azot mühitində RLX ($[RNMP]X$, $[RMIm]X$, $[RPy]X$ və ya $[RAlkAm]X$, burada R=H və ya C_1-C_8 alkil qrupları; X= Br, $ZnCl_2$) ümumi formuluna malik müvafiq İM-lərinin, ümumi formulu ZnY (burada, Y=metilen-bis, tio-bis və ya ditio-bis alkilfenolat qrupları) olan, müvafiq sink fenolyatlarla reaksiyası sxemə uyğun olaraq həyata keçirilir:



Üçboğazlı kolbada ümumi formulu ZnY (0.1 mol) olan müvafiq sink fenolyatın toluolda məhlulu, ümumi formulu RLX (0.2 mol) olan İM-nin metilen xloriddəki məhlulu üzərinə əlavə edilir və 70-100°C temperaturda 3 saat müddətində qarışdırılmaqla reaksiya aparılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra əmələ gələn qalığ məhsul süzülür, bir neçə dəfə etilasetat (və ya dietil efiri) ilə yuyulur və 80°C temperaturda vakuumda qurudulur. $R_2L_2X_2ZnY$ İM-nin çıxımı 95.0-99.0% təşkil edir.

Etilenoksid və karbon qazının tsiklobirləşmə reaksiyası ilə etilenkarbonatın sintezinə aid bütün təcrübələr paslanmayan poladdan hazırlanmış avtoklavda təzyiq altında aparılmışdır. Avtoklavda olan havanın uzaqlaşdırılması üçün o üç dəfə 1.0 MPa təzyiqli karbon qazı ilə doldurmuş və boşaldılmışdır. Daha sonra müvafiq həllədicidə lazım olan miqdarda həll edilmiş katalizator və CO_2 axınında etilenoksid avtoklava yüklənmiş və CO_2 ilə lazımi təzyiq əldə edilmişdir. Avtoklav müvafiq temperatura qədər qızdırılmış, reaksiya müddəti başa çatdıqdan sonra təzyiq aşağı salınmış və avtoklav açılmışdır. Katalizatoru ayırmaq üçün reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulmuş və silikageldən (eluent CH_2Cl_2)

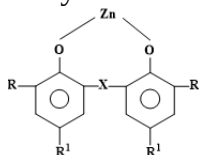
keçirilmişdir.

Bütün ilkin birləşmələrin, bis-alkilfenolların, sintez edilmiş katalizatorların və son məhsulun quruluşları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR və İQ-spektroskopiya üsulları ilə təsdiq edilmişdir. NMR-spektrləri “Bruker-Fourier” spektrofotometrində 300 MHz (^1H -NMR üçün) və 101 MHz (^{13}C -NMR üçün) tezliklərində qeydə alınmışdır. Həlləddici kimi DMSO- d_6 , CDCl_3 , CD_3OD , D_2O və ya CD_2Cl_2 istifadə edilmişdir. İQ-spektrlər Bruker (Almaniya) firmasının istehsalı olan “Lumos FT-IR Microscope” spektrofotometrində 400-4000 sm^{-1} aralığında qeyd olunmuşdur.

İşdə dörd müxtəlif yanaşmadan istifadə edilmişdir: birinci olaraq tsiklik etilenkarbonatın sintezində optimal sink fenolyat katalizatorunu seçmək üçün sintez edilmiş müxtəlif metilen-bis, tio-bis və ditio-bis alkilfenolyat sink birləşməsinin (ZnY) aktivliyi və seçiciliyi öyrənilmiş və optimal reaksiya şəraiti təyin edilmişdir; sonra analogi reaksiya şəraitində müxtəlif tərkibli RLX (N-metilpirolodinium-sink xlorid, N-metilpirolidonium halogenidlər, N-metilpirolidonium formiat, N-metilpirolidonium asetat, tetrabutyl amidinium asetat, imidazolum halogenidlər, dietilaminoasetat və s.) İM-lərinin aktivliyi və seçiciliyi öyrənilmiş və optimal İM və reaksiya şəraiti seçilmişdir; bundan sonra, etilenkarbonatın sintezi reaksiyasında Zn-fenolyat+İM ($\text{ZnY}+\text{RLX}$) binar katalizatorlarının aktivliyi və seçiciliyi tədqiq edilmiş; daha sonra isə optimal sink fenolyat və İM kompleks katalizatorları əsasında sintez edilmiş $\text{R}_2\text{L}_2\text{X}_2\text{ZnY}$ İM katalizatorlarının aktivlik və seçicilikləri yoxlanmış, optimal katalizator və reaksiya şəraiti müəyyən edilmişdir.

Etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyasında sink fenolyat (ZnY) katalizatorlarının aktivliyinin tədqiqi

Etilen karbonatın sintezi üçün sink fenolat katalizatorları kimi ümumi formulu aşağıda göstərilən metilen-bis, tio-bis və ditio-bis alkil fenolyat sink birləşmələri tədqiq edilmişdir:



burada, $\text{X} = -\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{S}-$ qrupları; $\text{R} = \text{H}$, C_1-C_8 alkil qrupları və yaxud $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-$ (dietilaminometil) qrupu; $\text{R}' = \text{H}$, C_1-C_8 alkil qrupları.

CO₂ və EO-dən etilenkarbonatın sintezi üzrə aparılan təcrübələrin nəticələri Cədvəl 1-də ümumiləşdirilmişdir. Katalizatorun məhsuldarlığı 210.0-437.0 q EK/q Kat və prosesin TOF-u 976.6-1500.0 mol EK/mol Kat.·saat intervalındadır.

Optimal katalizator kimi seçilmiş tio-bis-4-butyl-6-dietilamino-metil fenolyat sink (**TB-4-B-6-DEAMF-Zn**) iştirakında EO-in konversiyası – 99.0%, EK-a görə seçicilik – 100.0%, katalizatorun məhsuldarlığı – 372.1 q EK/q Kat və prosesin TOF-u – 1500.0 mol EK/mol Kat.·h təşkil edir.

Cədvəl 1.

Metilen-bis, tio-bis, ditio-bis alkil fenolyat sink tərkibli katalizatorların etilenkarbonatın sintezində aktivlikləri.
Reaksiya şəraiti: [EO] = 3.0 mol/l; [Kat.] = 1.0•10⁻³ mol/l; P_{CO2} = 5.0 MPa; T = 80°C; τ = 60 dəq, həlledici – metilen xlorid.

№	Katalizator	EO-in konversiyası, %	EK-a görə seçicilik, %	Katalizatorun məhsuldarlığı, q EK/q Kat	TOF, mol EK/mol Kat.·saat
1.	MB-4-BF-Zn	85.0	99.0	300.0	1275.0
2.	MB-6-OF-Zn	92.0	99.0	250.0	1380.0
3.	MB-4-B-6-OF-Zn	95.0	99.5	210.0	1426.0
4.	MB-4-B-6-DEAF- Zn	96.0	99.0	350.0	1424.5
5.	TB-6-BF-Zn	88.0	92.0	543.6	1215.0
6.	TB-4-OF-Zn	92.0	91.0	437.2	1255.2
7.	TB-4,6-DBF-Zn	90.0	93.0	437.3	1255.1
8.	TB-4-B-6-DEAF-Zn	99.0	100.0	372.1	1500.0
9.	DTB-6-BF-Zn	82.0	94.0	403.6	976.6
10.	DTB-4-O-6-BF-Zn	91.0	95.0	295.9	1098.0
11.	DTB-4,6-DOF-Zn	94.0	98.0	268.9	1164.0
12.	DTB-4-O-6-DEAF-Zn	96.0	98.0	296.0	1186.6

Etilenkarbonatın sintezində müxtəlif RLX ion maye katalizatorlarının aktivliklərinin tədqiqi

Tədqiqatlarda İM kimi N-metil-2-pirolidonium-sink xlorid ([NMP][ZnCl₂]), N-metil-2-pirolidonium-asetat ([HNMP]Ac), N-metil-2-pirolidonium-formiat ([HNMP]For), N-metil-2-pirolidonium-bromid ([HNMP]Br), 1-metil-imidazoliyum-bromid ([HMIIm]Br), 1-etil-3-metilimidazoliyum-bromid ([HEMIIm]Br), 1-butyl-3-metil-

imidazoliüm-bromid ([HBMIm]Br), 1-butil-3-metil-imidazoliüm-asetat ([BMIm]Ac), dietilammonium-formiat ([HDEA]For), trietilammonium-bromid ([HTEA]Br) və piridiniüm-bromid ([HPy]Br) istifadə olunmuşdur. Alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

Etilenkarbonatın sintezində RLX İM-nin aktivlikləri.

Reaksiya şəraiti: [EO]= 3.0 mol/l; [Kat.] = $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l; P_{CO_2} = 5.0 MPa; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ dəq, qarışdırma sürəti – 350 dövr/dəq., həlledici – metilen xlorid.

Nö	Katalizator	EO-in konversiyası, %	EK-a görə seçicilik, %	EK-in çıxımı, %	Katalizatorun məhsuldarlığı, q EK/q Kar.	TOF, mol EK/mol Kar. saat
1.	[NMP][ZnCl ₂]	98.0	98.0	96.0	1077.2	2880.0
2.	[HNMP]Ac	65.0	86.0	56.0	1128.0	1680.0
3.	[HNMP]For	56.0	85.0	48.0	1083.4	1440.0
4.	[HNMP]Br	96.5	99.0	95.5	1402.0	2865.0
5.	[HMIIm]Br	94.5	98.0	92.6	1500.8	2778.0
6.	[HEMIIm]Br	77.7	95.0	73.0	1009.2	2190.0
7.	[BMIm]Br	99.0	99.0	98.0	1181.1	2940.0
8.	[HDEA]For	52.0	80.0	42.0	930.8	1260.0
9.	[HBMIm]Ac	59.0	81.0	47.8	636.8	1434.0
10.	[HTEA]Br	34.9	95.0	33.0	478.7	990.0
11.	[HPy]Br	31.6	94.0	29.7	490.0	891.0

Göründüyü kimi, [HNMP]Ac, [HNMP]For, [HEMIIm]Br, [HDEA]For, [HBMIm]Ac, [HTEA]Br və [HPy]Br protic İM-ləri etilenkarbonatın sintezində nisbətən aşağı katalitik aktivlik və seçicilik nümayiş etdirirlər. Onların iştirakında EO-in konversiyası – 31.6–77.7%, EK-a görə seçicilik – 80.0–95.0%, katalizatorun məhsuldarlığı

– 478.7–1128.0 q EK/q Kat, prosesin TOF-u isə 891.0–2190.0 mol EK/mol Kat.·saat təşkil edir.

[NMP][ZnCl₂], [HNMP]Br, [HMIm]Br, [HBMIm]Br İM-ləri yüksək aktivlik və seçicilik nümayiş etdirmişdir. Bu zaman EO-in konversiyası və EK-a görə seçicilik, müvafiq olaraq 94.5–99.0% və 98.0–99.0% intervalında dəyişir. Katalizatorun məhsuldarlığı və prosesin TOF-u da nisbətən yüksək olur və müvafiq olaraq 1077.2–1500.8 q EK/q Kat. və 2778.0–2940.0 mol EK/mol Kat·saat təşkil edir.

Optimal ZnY+RLX və ya R₂L₂X₂ZnY katalizatorlarının iştirakı ilə etilenkarbonatın sintezinin tədqiqi

EO və CO₂-nin tsiklobirləşmə reaksiyasında sink fenolyat və İM katalizatorlarının aktivliklərində müşahidə olunan sinergizmin aydınlaşdırılması üçün ikili katalizatorlardan – RLX+ZnY (burada, R=H və ya C₁-C₈ alkil qrupları; L= [NMP], [MIm], [Py] və ya alkilammonium kationları; X= Br⁻, CHCOO⁻, CH₃COO⁻ anionları, Zn= metal, Y= metilen-bis, tio-bis və ditio-bis alkil fenolyat qrupları) istifadə edilmişdir. Təcrübələr aşağıdakı şəəitdə aparılmışdır: [RLX]=2.5·10⁻⁴ mol/l, [ZnY]=2.5·10⁻⁴ mol/l, [EO]=3.0 mol/l; P_{CO2}=5.0 MPa; T= 80°C; τ= 60 dəq, qarışdırıcının fırlanma sürəti – 350 dövr/dəq., həlledici – metilen xlorid. Tədqiqatın nəticələri cədvəl 3-də ümumiləşdirilmişdir.

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi, binary katalizatorlar ilkin komponentlərin aşağı qatılıqlarında (cədvəl 1 və 2-nin əvvəlki təcrübələrində hər bir komponentin 1.0·10⁻³ mol/l qatılığı əvəzinə 2.5·10⁻⁴ mol/l) kifayət qədər yüksək aktivlik və seçicilik nümayiş etdirirlər ki, bu da şübhəsiz, etilenkarbonatın sintezi reaksiyasında onların birgə fəaliyyətində sinergetik effektin yaranmasını sübut edir. Binar katalizatorlar iştirakında EO-in yüksək konversiyası (95.0–99.0%) və EK-a görə seçicilik (97.0–100.0%), katalizatorun yüksək məhsuldarlığı (1000.0–1428.0 q EK/q Kat) və prosesin TOF-u (5238.0–5940.0 mol EK/mol Kat·saat) əldə edilir.

Cədvəl 3

RLX+ZnY və ya R₂L₂X₂ZnY katalizatorları iştirakında EK-in sintezinin nəticələri

№	Katalizator	[Kat] ₀ ·10 ⁴ , mol/l	EO-in konversiyası, %	EK-a görə seçicilik, %	Katalizatorun məhsuldarlığı, q EK/q Kar.	TOF, mol EK/mol Kar. ·saat
1.	[NMP][ZnCl ₂]+TB-4-B-6-DEAF-Zn	2.5+2.5	99.0	100.0	1324.4	5940.0
2.	[HNMP]Br+MB-4-B-6-OF-Zn	2.5+2.5	98.0	99.0	1314.7	5820.0
3.	[BMIm]Br+TB-4,6-DBF-Zn	2.5+2.5	98.0	100.0	1428.0	5880.0
4.	[HPy]Br+DTB-4,6-DOF-Zn	2.5+2.5	90.0	97.0	1000.0	5238.0
5.	[HTEA]Br+MB-4-B-6-DEAF-Zn	2.5+2.5	95.0	98.0	1354.0	5586.0
6.	[NMP][ZnCl ₂][TB-4-B-6-DEAF-Zn]	2.5	99.0	100.0	1315.6	11880.0
7.	[(HNMP)Br] ₂ [TB-4-B-6-DEAF-Zn]	2.5	100.0	100.0	1427.0	12000.0
8.	[(BMIM)Br] ₂ [TB-4-B-6-DEAF-Zn]	2.5	99.0	100.0	1342.4	11880.0
9.	[(HPy)Br] ₂ [TB-4-B-6-DEAF-Zn]	2.5	98.0	99.0	1423.5	11640.0
10.	[(HTEA)Br] ₂ [TB-4-B-6-DEAF-Zn]	2.5	97.0	98.0	1353.6	11400.0

Daha yüksək aktivlik R₂L₂X₂ZnY (burada, R=H və ya C₁-C₈ alkil qrupları; L= NMP, Im, Py və ya alkilammonium kation qrupları; X= Br və ya ZnCl₂ anionları; Y=metilen-bis, tio-bis və ya ditio-bis alkilfenolyat qrupları) İM katalizatorlarından istifadə edərkən müşahidə olunur. Reaksiya şəraiti: [R₂L₂X₂ZnY]= 2.5·10⁻⁴ mol/l, [EO]= 3.0 mol/l; P_{CO2}= 5.0 MPa; T= 80°C; τ= 60 dəq, qarışdırıcının fırlanma sürəti – 350 rpm, həlledici – metilen xlorid olduqda, EO-in çevrilməsi – 97.0-100.0%, EK-a görə seçicilik – 98.0-100.0%,

katalizatorun məhsuldarlığı – 1315.6-1427.0 q EK/q Kat. və prosesin TOF-u 11400.0-12000.0 mol EK/mol Kat.·saat təşkil edir. Bu da onu göstərir ki, $R_2L_2X_2ZnY$ İM katalizatoru etilenkarbonatın sintezində istifadə olunan katalizatorlar içərisində ən yüksək aktivliyə, seçiciliyə və məhsuldarlığa malikdir.

Seçilmiş optimal katalizatorlardan istifadə etməklə tərkibində su olan etilenoksid və karbon dioksidin reaksiyası ilə etilenkarbonatın sintezi

Etilenoksid istehsalında quru etilenoksidin ayrılması və saxlanması prosesinin yüksək təhlükəliliyinə və baha başa gəlməsinə görə, adətən bu məhsul sudan ayrılmadan etilenqlikolların sintezində istifadə olunur və ya tərkibində 20-50%-ə qədər su olan qarışıq halında ayrıla bilər. Ona görə də sonrakı təcrübələrdə Petkim şirkətində (SOCAR-Türkiyə, İzmir, Türkiyə) monoetilenqlikol istehsalı prosesində əldə olunan, tərkibində 20-50%-ə qədər su olan EO və bu prosesin tullantı məhsulu olan və tərkibində 35%-ə qədər su olan karbon dioksiddən istifadənin mümkünlüyü nəzərdən keçirilmişdir.

Əvvəlki tədqiqatların nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuş optimal şəraitdə, tərkibində müxtəlif miqdarda su olan EO və CO_2 -dən etilenkarbonatın sintezi üzrə təcrübələr aşağıdakı optimal katalizatorlardan istifadə etməklə aparılmışdır:

- sink fenolyat katalizatoru – TB-4-B-6-DEAMF-Zn (**katalizator I**);
- ion-maye katalizatoru – $[NMP][ZnCl_2]$ (**katalizator II**);
- sink fenolyat+ion-maye katalizatoru – TB-4-B-6-DEAMF-Zn+ $[NMP][ZnCl_2]$ (**katalizator III**);
- tərkibində sink fenolyat olan ion-maye katalizatoru – $[TB-4-B-6-DEAMF-Zn][(NMP)_2(ZnCl_2)_2]$ (**katalizator IV**).

Tədqiqatın nəticələri müqayisəli olaraq cədvəl 4-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, tərkibində 50% su olan ($H_2O:EO=2.44$, mol) EO-dən istifadə edərkən katalizator I (TB-4-B-6-DEAMF-Zn) iştirakında EO-in konversiyası kəskin şəkildə azalır və 70.0% -ə qarşı 35.0% təşkil edir. Eyni zamanda, həm EK-a görə seçiciliyin (98.0%-dən 50.0%-ə qədər), həm katalizatorun məhsuldarlığının (648.0 q EK/q Kat.-dan 165.3 q EK/q Kat.-a qədər), həm də prosesin TOF-unun (4116.0 mol EK/mol Kat.·saat-dan 1050.0 mol EK/mol Kat.·saat-a

qədər) kəskin surətdə azalması müşahidə edilir.

Cədvəl 4

Tərkibində müxtəlif miqdarda su olan etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyası ilə etilenkarbonatın sintezinin nəticələri. Reaksiya şəraiti: [EO] = 3.0 mol/l; P_{CO2} = 5.0 MPa; T = 80°C; τ = 60 dəq.

Nömrə	Katalizator	Reaksiya komponentləri	H ₂ O/EO (mol)	[Kat.] x 10 ⁴ , mol/l	EO-in konversiyası, %	EK-a görə seçicilik, %	Katalizatorun məhsuldarlığı, q EK/q Kat.	TOF, mol EK/mol Kat.·saat
1.	I	100 % EO + 100 % CO ₂	0	5.0	70.0	98.0	648.0	4116.0
2.	II		0	5.0	75.0	98.0	1571.0	4200.0
3.	III		0	2.5+2.5	99.0	100.0	1324.0	5940.0
4.	IV		0	2.5	99.0	100.0	1315.6	11880.0
5.	I	EO-in 50%-li sulu məhlulu + 100 % CO ₂	2.44	5.0	35.0	50.0	165.3	1050.0
6.	II		2.44	5.0	85.0	56.0	1017.4	2720.0
7.	III		2.44	2.5+2.5	89.0	53.0	630.8	2832.0
8.	IV		2.44	2.5	95.0	62.0	782.7	7068.0
9.	I	100 % EO + CO ₂ -nin 65%-li məhlulu	1.56	5.0	52.0	55.0	270.2	1716.0
10.	II		1.56	5.0	90.0	62.0	1192.7	3188.6
11.	III		1.56	2.5+2.5	95.0	65.0	825.8	3705.0
12.	IV		1.56	2.5	90.0	52.0	711.6	5232.0
13.	I	EO-in 50%-li sulu məhlulu + CO ₂ -nin 65%-li sulu məhlulu	16.7	5.0	15.0	35.0	49.6	315.0
14.	II		16.7	5.0	55.0	45.0	233.8	1485.0
15.	III		16.7	2.5+2.5	48.0	43.0	276.0	1238.4
16.	IV		16.7	2.5	51.0	48.0	325.3	2937.6

Alınan nəticələr sistemdə suyun iştirakı ilə sink fenolyat katalizatorunun strukturunun qismən məhv olduğunu göstərir ki, bu da EO-in konversiyasının və EK-a görə seçiciliyin müşahidə olunan azalmasına səbəb olur. Bu zaman formaldehid, etilenqlikollar (mono-, di-, tri-), 2-metil-1,3-dioksolan, 2-metoksietanol və s. əlavə məhsulların əmələ gəlməsi ilə nəticələnən yan reaksiyalar baş verir.

Müəyyən edilmişdir ki, katalizator II ($[NMP][ZnCl_2]$) İM-dən istifadə edərkən EO-in konversiyası bir qədər (85.0%) artsa da, bu zaman EK-a görə seçicilik (56.0%), katalizatorun məhsuldarlığı (1017.4 q EK/q Kat.) və prosesin TOF-u (2720.0 mol EK/mol Kat.·saat) qeyri-qənaətbəxş olur.

Sink-fenolyat və İM katalizatorlarının kombinasiyasından (katalizator III) istifadə edildikdə, hər bir katalizator komponentinin $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l qatılıqlarında EO-in konversiyası 89.0% və EK-a görə seçicilik 53.0% təşkil edir ki, bu da quru EO-dən istifadə edərkən əldə olunan göstəricilərdən əhəmiyyətli dərəcədə aşağı olur (müvafiq olaraq 99.0% və 100.0%), lakin I və II katalizatorları ilə müqayisədə yüksəkdir. Katalizatorun məhsuldarlığı və prosesin TOF-u, müvafiq olaraq, 630.8 q EK/q Kat. Və 2832.0 mol EK/mol Kat.·saat olur ki, bu da quru EO-dən istifadə olunduqda əldə olunan göstəricidən aşağı olsa da, I və II katalizatorlarının göstəricilərindən daha yüksəkdir. Əldə edilən nəticələr sink fenolyat və İM katalizatorlarının birgə istifadəsində sinergetik 19emper yaranmasını nümayiş etdirir.

Tərkibində sink fenolyat olan İM katalizatorundan (katalizator IV) istifadə edilməsi EO-in konversiyasının 95.0%, EK-a görə seçiciliyin 62.0%, katalizatorun məhsuldarlığının 782.7 q EK/q Kat. Və prosesin TOF-unun 7068.0 mol EK/mol Kat.·saat olması ilə nəticələnir. Bu nəticələr I, II və III katalizatorları iştirakında əldə olunmuş nəticələrlə müqayisədə çox yüksək olsa da, quru EO istifadə etdikdə əldə edilən göstəricilərdən nəzərə çarpan dərəcədə aşağıdır (müvafiq olaraq, 99.0%, 100.0%, 1315.6 q EK/q Kat. Və 11880.0 mol EK/mol Kat.·saat).

Quru EO və tərkibində 35.0% su olan ($H_2O:EO$ nisbəti = 1.56, mol) CO_2 -dən istifadə edildikdə daha ümidverici nəticələr əldə edilir. Belə ki, katalizator I iştirakı ilə EO-in çevrilməsi – 52.0%, EK-a görə seçicilik – 55.0%, katalizatorun məhsuldarlığı – 270.2 q EK/q Kat. Və prosesin TOF-u 1716.0 mol EK/mol Kat.·saat olur. Katalizator II iştirakı ilə aşağıdakı nəticələr əldə olunmuşdur: EO-in çevrilməsi – 90.0%; EK-a görə seçicilik – 62.0%; katalizatorun məhsuldarlığı – 1192.7 q EK/q Kat.; prosesin TOF-u – 3188.6 mol EK/mol Kat.·saat. Katalizator III iştirakında bu göstəricilərdə xeyli yüksəliş müşahidə olunur: müvafiq olaraq, 95.0%; 65.0%; 825.8 q EK/q Kat.; 3705.0 mol

EK/mol Kat.·saat.

Prosesin nisbətən daha yaxşı göstəriciləri katalizator IV iştirakında əldə edilir: müvafiq olaraq 98.0%; 70.0%; 911.6 q EK/q Kat.; 8232.0 mol EK/mol Kat.·saat ki, bu da sinergetik effektlə yanaşı, həmçinin katalizator IV-ün reaksiya zonasında suyun təsirinə qarşı davamlı olması ilə izah edilə bilər.

Tərkibində 50.0% su olan EO və 35.0% su olan CO₂-dən istifadə edildikdə isə prosesin göstəriciləri əhəmiyyətli dərəcədə pisləşir:

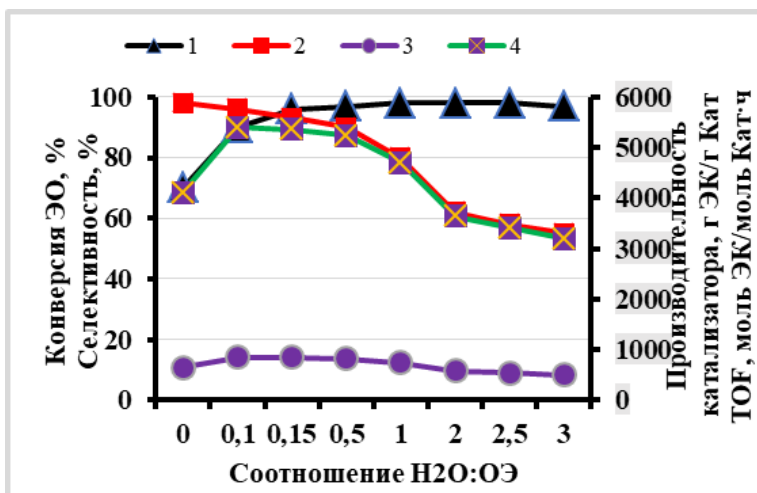
- katalizator I iştirakında: EO-in konversiyası – 15.0%; EK-a görə seçicilik – 35.0%; katalizatorun məhsuldarlığı – 49.6 q EK/q Kat.; prosesin TOF-u – 315.0 mol EK/mol Kat.·saat;

- katalizator II iştirakında: EO-in konversiyası – 55.0%; EK-a görə seçicilik – 45.0%; katalizatorun məhsuldarlığı – 233.8 q EK/q Kat.; prosesin TOF-u – 1485.0 mol EK/mol Kat.·saat;

- katalizator III iştirakında: EO-in konversiyası – 48.0%; EK-a görə seçicilik – 43.0%; katalizatorun məhsuldarlığı – 276.0 q EK/q Kat.; prosesin TOF-u – 1238.4 mol EK/mol Kat.·saat;

- Katalizator IV iştirakında: EO-in konversiyası – 51.0%, EK-a görə seçicilik – 48.0%; katalizatorun məhsuldarlığı – 325.3 q EK/q Kat.; prosesin TOF-u – 2937.6 mol EK/mol Kat.·saat.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq, optimal katalizator IV iştirakında tərkibində müxtəlif miqdarda su olan EO və CO₂-dən istifadə etməklə prosesin ən yüksək göstəricilərinin əldə olunmasına və reaksiya mühitində optimal su miqdarının müəyyən eilməsinə imkan verən 0–3.0 (mol) H₂O:EO nisbətlərində – (suyun miqdarı 0–55.0%) bir sıra təcrübələr aparılmışdır. Əldə olunan nəticələr şəkil 1-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, H₂O:EO nisbətinin 0-dan 0.1 mol-a qədər artması ilə (reaksiya zonasında suyun miqdarı 0-3.9%), EO-in konversiyası 70.0%-dən 90.0%-ə qədər kəskin şəkildə artır.



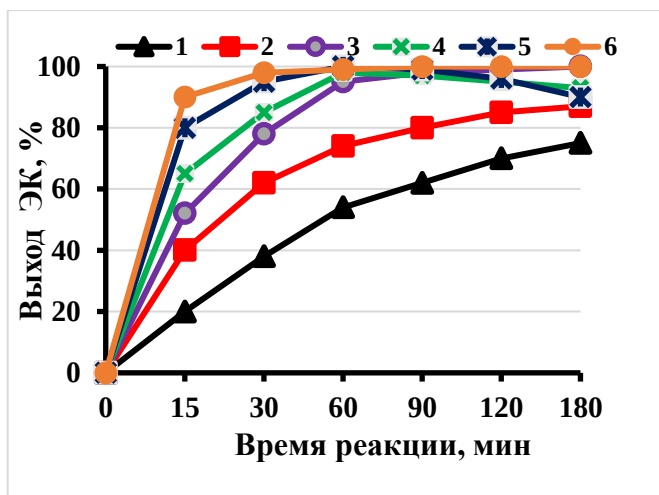
Şəkil 1. EO-in konversiyasının (1 – ▲), EK-a görə seçiciliyi (2 – ■), katalizatorun məhsuldarlığı (3 – ●) və prosesin TOF-unun (4 – ×) H₂O:EO nisbətindən asılılığı.

H₂O:EO nisbətinin 0.15 mol-a qədər yüksəlməsi (su miqdarı 5.8%) EO-in konversiyasının 96.0%-ə qədər artması ilə nəticələnir. Bu nisbət 3.0 mol (suyun miqdarı 55%) səviyyəsinə qədər artması ilə EO-in konversiyası 97.0-98.0% -ə qədər yüksəlir.

Müəyyən edilmişdir ki, H₂O:EO nisbətini 0-3.0 (mol) intervalında dəyişməsi EK-a görə seçiciliyin 98.0%-dən 55.0%-ə qədər azalması ilə müşayiət olunur. EO-in konversiyasında müşahidə olunan artım (70.0%-dən 98.0%-ə qədər) və EK-a görə seçiciliyin azalması həm katalizatorun məhsuldarlığının 850.0-dən 504.0 q EK/q Kat.-a, həm də prosesin TOF-nun 5400.0-dən 3201.0 mol EK/mol Kat·saat-a qədər azalması ilə müşayiət olunur.

Şəkil 2-də katalizator IV iştirakı ilə müxtəlif H₂O:EO nisbətlərində etilenkarbonatın çıxımının reaksiya müddətindən asılılığı göstərilmişdir: 1–0; 2–0.1; 3–0.5; 4–1.0; 5–2.0; 6–3.0. Göründüyü kimi, [Kat.] = $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, [EO] = 3.0 mol/l, P_{CO_2} = 5 Mpa, $T = 80^\circ C$ (su olmadığı şəraitdə əyri 1) 180 dəqiqəyə qədər artan reaksiya müddətində EK-ın çıxımı 75% -ə qədər yüksəlir. H₂O:EO nisbətini 0.1 mol səviyyəsinə qədər yüksəlməsi EK-ın çıxımının

87.0%-ə qədər artmasına səbəb olur (əyri 2). $H_2O:EO=0.5$ mol nisbətində EK-in çıxımının 100%-ə qədər artması müşahidə olunur (əyri 3). Suyun miqdarının 29.0%-ə ($H_2O:EO$ nisbəti = 1.0, mol) qədər daha da artması ilə EK-in çıxımında bir qədər azalma müşahidə olunur və 60 dəq. reaksiya müddətində çıxım 98.0%, 180 dəq. reaksiya müddətində isə 93.0% təşkil edir.



Şəkil 2. Katalizator IV iştirakı ilə müxtəlif $H_2O:EO$ nisbətlərində etilen karbonatın çıxımının reaksiya müddətindən asılılığı: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 2.0; 6 – 3.0.

Optimal olaraq $H_2O:EO=2.0$ (mol) (EO-də suyun miqdarı 45.0%) və $H_2O:EO=3.0$ (mol) (EO-də suyun miqdarı 55.0%) nisbətləri hesab edilə bilər, bu zaman 60 dəq. müddətində müvafiq olaraq EK-in 100% və 99% çıxımı əldə edilir. Lakin reaksiya müddətinin 180 dəq. qədər artması ilə bu göstərici 87.0%-ə qədər azalır. Buna görə də, alınmış nəticələrə əsasən, reaksiya zonasında optimal $H_2O:EO$ nisbətini 1.0-2.0 (mol) (EO-də suyun miqdarı 30-45%) kimi qəbul etmək olar. Bu zaman optimal reaksiya müddəti ərzində (60 dəq.) EK-in 98.0-100.0% çıxımı təmin edilir.

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq, EO və CO_2 -nin tsiklobirləşmə reaksiyası ilə EK-in sintezində tərkibində sink fenolyat

olan İM katalizatorundan $[\text{TB-4-B-6-DEAMF-Zn}][(\text{NMP})_2(\text{ZnCl}_2)_2]$ (katalizator IV), tərkibində 25–45% su olan etilenoksid və quru karbon dioksiddən istifadə edilməsi ilə prosesin aşağıdakı optimal şəraitdə aparılması təklif olunur: $[\text{Kat.}] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $[\text{EO}] = 3.0$ mol/l; $P_{\text{CO}_2} = 5$ Mpa; $T = 80^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ dəq.

Su iştirakında etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyasının ehtimal olunan mexanizmi

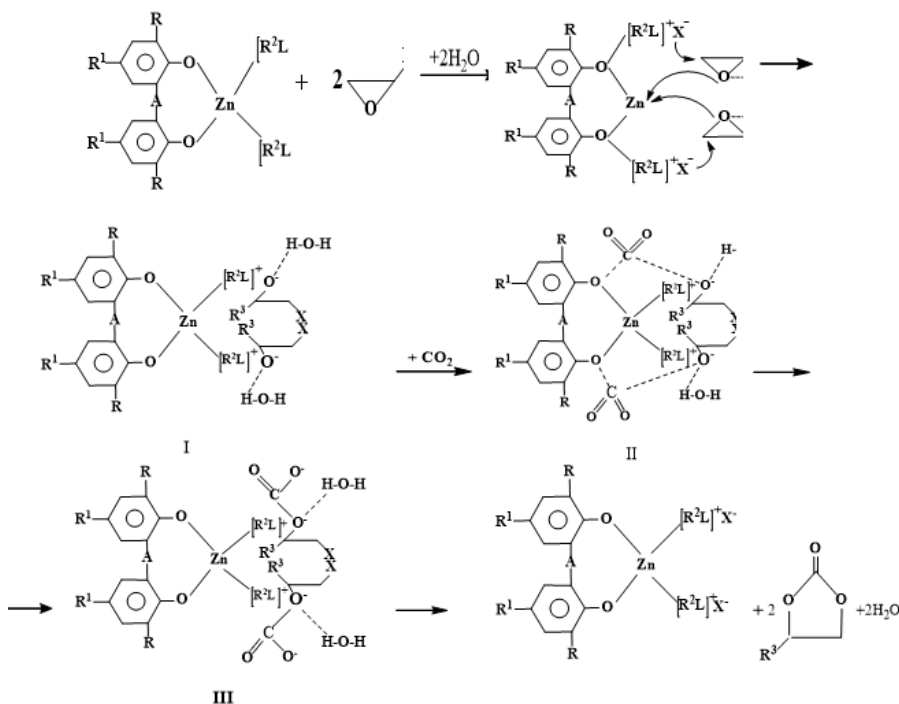
Sink fenolyat, İM və sink fenolyat/İM katalizatorlarından istifadə etməklə etilenkarbonatın sintezi üçün təklif olunan reaksiya mexanizmləri dissertasiya işində verilmişdir. Avtoreferatda optimal katalizator $[\text{TB-4-B-6-DEAMP-Zn}][(\text{NMP})_2(\text{ZnCl}_2)_2]$ (katalizator IV) istifadə edərək reaksiya mühitində su iştirakında etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyası üçün təklif olunan mexanizmin sxemi verilmişdir (şəkil 3). Göründüyü kimi, su (turşu mərkəzi kimi) və Lüzis əsaslı halogenid anionu (əsaslı mərkəz kimi) əvvəlcə epoksidin müxtəlif hissələrində koordinasiya olunur. Su molekulunun H atomunun epoksidin O atomu ilə 23 temperat rabitəsi vasitəsilə koordinasiyası C–O əlaqələrinin polyarlaşmasına gətirib çıxarır və eyni zamanda, halogenid anionu epoksidin daha az sterik çətinləşmiş β-karbon atomuna nukleofil hücum edir. Nəticədə epoksid halqası asanlıqla açılır (I). Sonra oksigen anionu ilə CO_2 arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində alkenilkarbonat anionu (II) əmələ gəlir ki, o da növbəti mərhələdə halogenidin molekul daxili əvəzlənməsi nəticəsində tsiklik karbonata (III) çevrilir. Reaksiyada su Lüzis turşusu kimi epoksid halqasının açılmasında oxşar funksiyanı yerinə yetirir və buna əsaslanaraq Lüzis əsaslı Lüzis turşusu olmadıqda belə yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirə bilər. Alınan nəticələr su molekulaları (Lüzis turşu mərkəzləri) və halogenid anionlarının (Lüzis əsaslı mərkəzləri) epoksid halqasının açılmasında sinergetik effektdə malik olaraq tsiklik alkilenkarbonatların əmələ gəlməsinin sürətləndirilməsinə imkan yaratdığını deməyə əsas verir.

Etilen karbonat istehsalının prinsipli texnoloji sxemi

Təklif olunan katalizatorlardan istifadə etməklə 10.0 min ton/il məhsuldarlıqlı EK istehsalı prosesinin yaradılmasının mümkünlüyünü

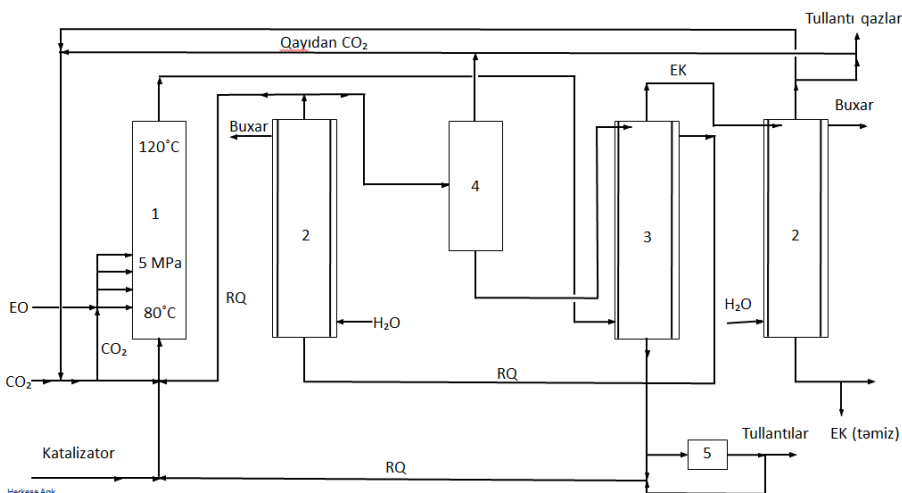
öyrənmək üçün texnoloji sxemlər iki variantda nəzərdən keçirilmişdir:

- 1) Etilenoksidin karbon dioksidlə reaksiyası əsasında EK-in istehsalı;
- 2) Etilen oksid reaktoru ilə integrasiya olunmuş EK istehsalı.



Şəkil 3. Etilenkarbonatın su iştirakı ilə sintezi üçün təklif olunan reaksiya mexanizmi.

Etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyası ilə EK istehsalı prosesinin sxemi şəkil 4-də verilmişdir. EO, CO₂ və katalizator reaktora (1) verilir və 5 Mpa təzyiqdə, 80°C-də proses başlayır. Reaksiya müddəti sona çatdıqdan sonra qarışdırıcı-reactorun (1) yuxarı hissəsindən reaksiya qarışığı (RQ) buxarlandırıcıya (2) ötürülür və onun yuxarı hissəsindən çıxan EK və CO₂ qarışığı istilik dəyişdiricisinə (3) daxil olur. Karbon dioksid regenerasiya olunaraq və EO ilə reaksiya üçün qarışdırıcı-reactora (1) verilir. Alınan hazır EK əmtəə anbarına göndərilir.



Şəkil 4. Etilenkarbonatın istehsalı prosesinin sxemi:

1 – 25empera-qarışdırıcı; 2 – qızdırıcı köynəkli buxarlandırıcı; 3 – buxar istehsalı üçün istilik dəyişdiricisi; 4 – təzyiq tənzimləyicisi; 5 – katalizator regeneratu. RQ – reaksiya qarışığı.

Buxarlandırıcının (2) aşağısından katalizatorla birlikdə çıxan RQ katalizator regeneratu (5) göndərilir, burada katalizator yan məhsullardan ayrılır və reaksiya qarışığı ilə birlikdə qarışdırıcı-reactora (1) daxil edilir və proses davam etdirilir. Eynilə, buxarlandırıcının yuxarı hissəsindən (2) RQ-nın bir hissəsi buxar istehsal olunması üçün ikinci istilik dəyişdiricisinə (3), sonra isə bu istilik dəyişdiricisinin (3) yuxarı hissəsindən reactor-qarışdırıcıya (1) verilir. Eyni vaxtda qarışdırıcı-reactora (1) katalizatorun, etilenoksidin və karbon dioksidin yeni miqdarları verilir və reaksiya fasiləsiz olaraq aparılır.

Absorbsiya və qovulma mərhələləri vasitəsilə etilenoksid reaktoru ilə integrasiya olunmuş EK istehsalı prosesinin texnoloji sxemi şəkil 5-də təsvir edilmişdir.

saxlanılır ki, bu da daxil olan qazların təzyiqindən bir qədər aşağıdır. Reaktora (6) xətt (VIII) vasitəsilə CO₂-nin əlavə miqdarı verilir. Etilenkarbonat boru kəməri (IX) vasitəsilə çıxarılır, artıq CO₂ boru kəməri (X) vasitəsilə EK reaktoruna (6) qaytarılır və həll edilmiş, reaksiyaya girməmiş EO-I EK-dan ayırmaq üçün desorbsiya qazı olaraq CO₂-nin boru kəməri (XIII) vasitəsilə verildiyi buxarlanma kolonuna (7) göndərilir. Sonuncu həm də əlavə CO₂ mənbəyi kimi istifadə olunur və CO₂ kompressordan (8) keçərək, boru kəməri (XII) vasitəsilə reaktora (6) qaytarılır, burada qazın təzyiqi EK reaktorundakı (6) təzyiqi aşmaq üçün kifayət qədər artırılır. Əsas EK məhsulu boru kəməri (XI) vasitəsilə təmizləmə mərhələsinə göndərilir və təmizlənmiş hazır məhsul etilenkarbonatın çəkisinin təyini xəttinə, oradan isə saxlanma anbarına göndərilir.

Etilenkarbonat istehsalı prosesinin material balansı və texniki-iqtisadi əsaslandırılması

Etilenkarbonatın alınması prosesinin ilkin məlumatları:

- Məqsədli məhsul EK-a – 30.0 t/gün;
(C₃H₄O₃) görə qurğunun məhsuldarlığı
- Texniki EO-in tərkibində – 30.0 %;
suyun miqdarı
- Texniki CO₂-nin tərkibində – 0 %;
suyun miqdarı
- EO-in konversiyası – 95.0 %;
- CO₂-nin konversiyası – 50.0 %;
- EK-a görə seçicilik – 96.0%;
- EK-in optimal çıxımı – 1250.0 кг/час (91.2 %);
- Katalizatorun məhsuldarlığı – 465.0 q EK/q Kat.;
- Prosesin TOF-u – 4210.0 mol EK/mol Kat.:saat
- Hesablamalar üçün reaksiya sxemi:
$$C_2H_4O + CO_2 \longrightarrow C_3H_4O_3$$

İlkin məlumatlar nəzərə alınmaqla prosesin material balansı

hesablanmış (cədvəl 5) və tərkibində sink fenolyat olan İM katalizatorundan istifadə etməklə etilen oksid və karbon dioksid əsasında etilen karbonatın alınması prosesinin texniki-iqtisadi əsaslandırılması aparılmışdır.

İlkin hesablamalara görə, nəzərdə tutulan texnologiya üzrə məqsədli məhsulun (EK-ın) ümumi dəyəri 1455.33 manat/ton təşkil edir. Dünya bazarında EK-ın qiyməti təqribən 1400 dollar/ton, dollar/manatın hazırkı məzənnəsini nəzərə alsaq, 2380 manat/tondur. Məhsulun Azərbaycan Respublikasına çatdırılması xərcləri, eləcə də gömrük rüsumları nəzərə alınmaqla, EK-ın qiyməti təxminən 2400-2600 manat/t arasında dəyişəcək. Beləliklə, EK istehsalının təşkili orta hesabla 1000 manat/ton qənaət etməyə imkan verəcək ki, bu da ildə təxminən 10 milyon manata bərabərdir.

Cədvəl 5.

Etilenkarbonat istehsalı prosesinin yekun material balansı

Adı	% (kütlə)	Miqdarı, t/il	Adı	% (kütlə)	Miqdarı, t/q
1. Götürülmüşdür:			2. Alınmışdır:		
Texniki EO	36,19	6 582	Etilenkarbonat	54,98	10 000
Texniki CO ₂	61,06	11 106	Reaksiyaya girməmiş EO	1,39	253
Katalizator	0,12	22	Reaksiyaya girməmiş CO ₂	26,39	4 800
Katalizator üçün həlləddici	2,63	478	Katalizator	0,09	16
			Su	12,75	2319
			Yan məhsullar	2,20	400
			Cəmi:	97,80	17 788
			3.İtkilər:	2,20	400
Yekun:	100,0	18 188	Yekun:	100,0	18 188

Nəticələr

1. Metilen-bis, tio-bis və ditio-bis fenollar və sink xlorid əsasında sink fenolyat katalizatorlarının, həmçinin tərkibində brom, asetat və sink xlorid anionları və N-metil-2-pirolidonium, imidazolium, alkil və dialkilammonium kationları saxlayan müxtəlif ion mayeləri sintez edilmiş, əsas fiziki-kimyəvi göstəriciləri tədqiq edilmişdir [1, 3, 10, 20, 22, 23].

2. Sintez edilmiş sink fenolyat və ion-maye katalizatorlarının etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında etilenkarbonatın sintezi reaksiyasında yüksək effektivlikləri müxtəlif amillərin etilenoksidin konversiyasına və seçiciliyinə, katalizatorun məhsuldarlığına və prosesin TOF-una təsirinin öyrənilməsi ilə sübut edilmişdir [1, 2, 4-13, 15, 17-19, 21, 22].

3. Müəyyən olunmuşdur ki, sink fenolyat ZnY (burada, Zn = metal, Y = metilen-bis, tio-bis və ditio-bis alkil fenolyat qrupları) katalizatorlarının iştirakı ilə müəyyən edilmiş optimal şəraitdə $[Kat.] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[EO] = 3.0$ mol/l; $P_{CO_2} = 5.0$ MPa; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ dəq, qarışdırıcının fırlanma sürəti = 350 dövr/dəq., etilenoksidin 80.0-98.0% konversiyası ilə, EK-a görə 98.0-99.5% seçiciliklə və 78.4-97.5% çıxımla etilenkarbonat sintez etmək mümkündür. Bu zaman katalizatorun məhsuldarlığı – 245.7-448.9 q EK/q Kat. və prosesin TOF-u – 2328.0-2850.0 mol EK/mol Kat.·saat təşkil edir [2,7,8,12,18].

4. RLX (burada, $R = H$ və ya C_1-C_8 alkil qrupları; $L = [NMP]^+$, $[MIm]^+$, $[Py]^+$ və ya $[AlkAm]^+$ kationları; $X = Br^-$, $HCOO^-$, CH_3COO^- anionları) ion-maye katalizatorlarının iştirakı ilə, eyni şəraitdə, 80.0-95.0% seçiciliklə etilenkarbonat alınır [15-19, 21].

5. Sink fenolat+ion mayesi ($ZnY+RLX$) binar katalizatorlarından istifadə edərkən optimal şərtlərdə: $[RLX] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[ZnY] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[EO] = 3.0$ mol/l; $P_{CO_2} = 5.0$ MPa; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ dəq, qarışdırıcının fırlanma sürəti 350 dövr/dəqiqə, aşağıdakı proses göstəriciləri əldə edilir: seçicilik – 97.0-100.0%, EK-in çıxımı – 87.3-99.0%, EO-in konversiyası – 90.0-99.0%, katalizatorun məhsuldarlığı – 1000.0-1428 q EK/q Kat, prosesin TOF-u – 5238,0-5940,0 mol EK/mol Kat.·saat [15-19, 21].

6. Prosesin ən yaxşı göstəriciləri tərkibində sink fenolyat olan

ion maye katalizatorları $R_2L_2X_2ZnY$ (burada, $R=H$ və ya C_1-C_8 alkil qrupları; $L=N$ -metilpirolidonium [NMP], imidazolium [Im], piridinium [Py] və ya alkilammonium [AlkAm] kation qrupları, $X=Br$ və ya $ZnCl_2$ anionları, $Y=$ metilen-bis, tio-bis və ya ditio-bis alkil fenolyat qrupları) istifadə etməklə əldə edilir. Optimal şərait: $[R_2L_2X_2ZnY]=2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[EO]=3.0$ mol/l; $P_{CO_2}=5.0$ MPa; $T=80^\circ C$; $\tau=60$ dəq, qarışdırıcının fırlanma sürəti – 350 dövr/dəq. olduqda, etilenoksidin konversiyası – 97.0-100.0%, EK-a görə seçicilik – 98.0-100.0%, katalizatorun məhsuldarlığı – 1315.6-1427.0 q EK/ q Kat. və prosesin TOF-u 11400.0-12000.0 mol EK/mol Kat.·saat olur [16-19, 21].

7. Sintez edilmiş müxtəlif katalizatorların (ZnY , RLX , $ZnY+RLX$ və $R_2L_2X_2ZnY$) iştirakı ilə əldə olunmuş təcrübi nəticələr əsasında etilenoksid və karbon dioksidin tsiklobirləşmə reaksiyasının mülahizə olunan mexanizmləri nəzərdən keçirilmişdir. Belə ki, sink fenolyat tərkibli ion-maye katalizatorunun ($R_2L_2X_2ZnY$) iştirakı ilə EK-in sintezi üçün təklif olunan mexanizmi 2 mol etilenoksidin Zn Lüis turşusu ilə əlaqəsindən metal-epoksid kompleksinin yaranması, ion mayesinin X -anionunun (xüsusən, Br və ya $ZnCl_2$ anionunun) epoksidin daha az çətin karbon atomuna nükleofil hücumu ilə epoksid halqasının açılması və oksid-anion quruluşunun əmələ gəlməsi, Br^- ($ZnCl_2^-$) və O^- anionlarının qarşılıqlı təsiri ilə 2 mol CO_2 -nin koordinasiyası, sonra isə molekul daxili tsiklik eliminasiya nəticəsində EK-in əmələ gəlməsi mərhələlərini əhatə edir [18].

8. ZnY , RLX , $ZnY+RLX$ katalizatorlarından, eləcə də optimal olaraq seçilmiş $R_2L_2X_2ZnY$ katalizatorlarından istifadə edərək, tərkibində su olan EO və CO_2 əsasında etilenkarbonat sintez edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, $[R_2L_2X_2ZnY]=2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $[EO]=3.0$ mol/l; $P_{CO_2}=5.0$ MPa; $T=80^\circ C$; $\tau=60$ dəq, qarışdırıcının fırlanma sürəti 350 dövr/dəq. şəraitlərində, EO -in konversiyası – 51.0-99.0%; EK-a görə seçicilik – 48.0-100.0%; katalizatorun məhsuldarlığı – 325.3–1315.6 q EK/q Kat. və prosesin TOF-u 11400.0–12000.0 mol EK/mol Kat.·saat olan etilenkarbonat sintez etmək mümkündür [17-19, 21].

9. Təklif olunan optimal $R_2L_2X_2ZnY$ katalizatorundan istifadə etməklə etilenkarbonatın alınması prosesin prinsipial texnoloji

sxemləri nəzərdən keçirilmiş, prosesin material balansı tərtib edilmiş və texniki-iqtisadi əsaslandırması aparılmışdır [20, 22, 23].

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. Nasirli, E.F., Rafiyeva, S.R., Mamedov, M.Kr., Tagiyeva, A.M., Bakhshiyeva, V.İ., Nasirov, F.A. Synthesis of Ethylene Carbonate by using the Zn-Phenolate Catalysts // 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Baku, – 10-13 September, – 2017, – p. 191.

2. Nəsirli, E.F., Canibəyov, N.F., Nəsirov, F.Ə., İbrahimova, M.C., Rəfiyeva, S.R., Məmmədov, M.X., Tağıyeva, A.M., Baxşiyeva, V.İ. Alkilen tsiklik karbonatların alınması üsulu // Azərbaycan Respublikası patenti, İ 2020 0031, 11.05.2017.

3. Nəsirli, E.F., Mamedov, M.Kh., Rafiyeva, S.R., Qocayeva, M.T., Nasirov, F.A. Keçid metalı fenolyatlarının sintezi və onların mineral yağlarda antioksidant xassələrinin öyrənilməsi // S.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, AMEA NKPI, Bakı, – 3 oktyabr, – 2017, – s.50.

4. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Rafiyeva, S.R., Tagiyeva, A.M., Mamedov, M.Kh., Nasirov, F.A. Carbon Dioxide Utilization by the Reaction of Alkylene Oxide to Alkylene Carbonates in the Presence of new Zink Phenolate Catalysts // “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktik baxışlar” Elmi Konfransı, AMEA PMİ, Sumqayıt, – 15-16 Noyabr, – 2017, – s.57-59.

5. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Rafiyeva, S.R., Tagiyeva, A.M., Mamedov, M.Kh., Nasirov, F.A. Zn-Phenolates – New Highly Active Catalysts in the Cycloaddition Reaction of Carbon Dioxide and Ethylene Oxide // 7th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, University of Rostock, Germany, – 26-27 July, – 2018, – p.91.

6. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Rafiyeva, S.R., Tagiyeva, A.T., Mamedov, M.Kh., Nasirov, F.A. Alkylene Carbonates

Synthesis by the Reaction of Carbon Dioxide and Ethylene Oxide in the Presence of Zinc Phenolates // Akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi-Praktiki Konfrans, AMEA NKPI, Bakı, – Sentyabr, – 2018, – s.26.

7. Насирли, Э.Ф. Синтез этилен карбоната реакцией углекислого газа с этилен оксидом в присутствии новых катализаторов состава фенолят цинка. Евразийский Союз Ученых (ЕСУ), – 2019. 7 (64), – с. 56-60. <https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.64.226>.

8. Nasirli, E.F. Alkylene Carbonates Synthesis by the reaction of Carbon Dioxide and Ethylene Oxide in the Presence of Zinc Phenolates. International Journal of Nano Materials and Chemistry, – 2019. 5, No.2, – p. 19-25. <https://doi.org/10.18576/ijnc/050301>.

9. Nasirli, E.F., Mamedov, M.Kh., Rafiyeva, S.R., Nasirov, F.A. New Zn-Phenolate Catalysts for Alkylene Carbonates Synthesis // Theses and Materials of International Scientific Conference “Innovative Development Perspectives of Chemical Technology and Engineering”, İPM of ANAS, Sumgait, 28-29 November, – 2019, – p. 76-78.

10. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Дитио-бис-алкилфеноляты цинка – эффективные катализаторы синтеза циклических карбонатов из алкилен оксидов и углекислого газа // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, H.Əliyevin 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, Gəncə, – 02-03 May, – 2019, – c.161.

11. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Mamedov, M.Kh., Rafiyeva, S.R., Nasirov, F.A. Synthesis of Ethylene Carbonate by using High Efficiency Zinc-Phenolate Catalysts // The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry” Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, Baku, – October 2–4, – 2019, – p. 402.

12. Nasirli, E.F. Ethylene Carbonate Synthesis by the Reaction of Ethylene Oxide with Carbon Dioxide in the Presence of Zinc-Phenolate Catalysts / E.F.Nasirli, M.J.Ibrahimova, M.Kh.Mamedov, S.R.Rafiyeva, F.A.Nasirov // Processes of Petrochemistry and Oil

Refining, – 2020. Vol.21, № 1, – p. 14-25.

13. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Синтез алкиленкарбонатов с использованием новых высокоэффективных Zn-фенолятных катализаторов // “Kimya və biologiyanın aktual problemləri” H.Əliyevin 97-ci il dönümünə həsr olunur Beynəlxalq Elmi Konfrans (onlayn), Gəncə Dövlət Universiteti, – 12 noyabr, – 2020, – s. 211-214.

14. Nasirli, E.F. Carbon dioxide: properties, sources and utilization methods // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2020. Vol.21, № 2, – p. 186-207.

15. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Mammadov, M.Kh., Rafieva, S.R., Nasirov, F.A. Zink Phenolates in Combination with Ionic Liquids-Highly Effective Catalysts for the Synthesis of Ethylene Carbonate // Tələbə və gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı, 13-28 aprel, Bakı Ali Neft Məktəbi, Bakı, – 2021, – s. 235.

16. Nasirov, F.A. Cyclic carbonates synthesis by cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides in the presence of zinc-containing and ionic liquid catalysts / F.A.Nasirov, E.F.Nasirli, M.J.Ibrahimova // Journal of the Iranian Chemical Society, Review, 3 July, – 2021. – p. 353–379. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02330-9>.

17. Nəsirli, E.F., Nəsirov, F.Ə., İbrahimova, M.C., Məmmədov, M.X., Rəfiyeva, S.R., Tağıyeva, A.M., Şükürov M.H. / Etilen karbonatın alınması üsulu // Azərbaycan Respublikası patenti № İ 2023 0036, 11.03.2022.

18. Nasirli, E.F. Synthesis of ethylene carbonate from ethylene oxide and CO₂ in the presence of zink phenolates/ionic liquid catalysts / E.F.Nasirli, M.J.Ibrahimova, M.Kh.Mamedov, S.R.Rafieva, F.A. Nasirov // Azerbaijan Chemical Journal, – 2022. No.2, – p. 69-86.

19. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Новые цинк алкилен-бис-фенолят/ионно-жидкостные катализаторы для синтеза этиленкарбоната. N.İ.Seyidovun 90 illiyinə həsr olunmuş Konfransın materialları, NKPI, Bakı, – 19-20 May, – 2022, –s.

20. Насиров, Ф.А., Гаджиев, Р.К., Гасанова, Г.Н., Салманов, С.С., Тагизаде, З.Я., Ахундов, И.А. Фосфор, сера и

азотсодержащие органические дитиопроизводные металлов – компоненты высокоэффективных катализаторов различных процессов (Пленарный доклад). N.F.Canibəyovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, – 3-4 Noyabr, – 2022, – s. 9-13.

21. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Высокоэффективные цинк фенолятные и ионно-жидкостные катализаторы для синтеза этиленкарбоната. N.F.Canibəyovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, 3-4 Noyabr, – 2022, – s. 18.

22. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Mamedov, M.Kh., Rafieva, S.R., Nasirov, F.A. Carbon dioxide utilization in ethylene carbonate synthesis. AMEA-nın həqiqi üzvü, kimya elmləri doktoru, professor, Əməkdar Elm Xadimi Akif Həmid oğlu Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş “Metalkompleks və metalüzvi kataliz, (so)oliqomer, (so)polimerlərin sintezi və tədqiqi” mövzusunda elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, –19 Noyabr, – 2023, – s. 55.

23. Насиров, Ф.А., Ибрагимова, М.Дж., Рафиева, С.Р., Асланбейли, А.М., Гасанова, Г.Н., Тагизаде, З.Я., Насирли, Э.Ф. Академик Азизов А.Г. – один из основоположников металлокомплексного и металлоорганического катализа в Азербайджане. AMEA-nın həqiqi üzvü, kimya elmləri doktoru, professor, Əməkdar Elm Xadimi Akif Həmid oğlu Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş “Metalkompleks və metalüzvi kataliz, (so)oliqomer, (so)polimerlərin sintezi və tədqiqi” mövzusunda elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, – 19 Noyabr, – 2023, – s. 9-13.



Dissertasiyanın müdafiəsi “31” may 2024-cü il tarixində saat 14⁰⁰-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən BED 1.17 Birdəfəlik Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1025, Azərbaycan Respublikası, Bakı ş., Xocalı pr., 30

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akad.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 (nkpi.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “29” aprel 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 22.04.2024

Kağızın formatı: A5

Həcm: 40000 işarə

Tiraj: 30