

UOT 541.128.3

BƏZİ AROMATİK BİRLƏŞMƏLƏRİN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYASINDA NANOÖLÇÜLÜ TİTAN-RUTENİUM KONTAKTININ AKTİVLİYİ

MURADOV MAHAL MAİL oğlu

Sumqayıt Dövlət Universiteti, dosent

mailoglu@mail.ru

Açar sözlər: fenol, 2-metilfenol, anilin, 2-metilanilin, metanol, alkilləşmə, nanoölçülü titan-rutenium kontaktı, 2.6-dimetilfenol, 2.6-dimetilanilin, N-, 2-dimetilanilin, anizol, müqayisəli təhlil.

Kimya texnologiyasının katalitik prosesləri içərisində son vaxtlar nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə katalizin tədqiqinə maraq xeyli artmışdır. Müxtəlif prosesləri [1-5] nanoölçülü katalitik sistemlərin iştirakı ilə tədqiq edən alimlər bu sahənin bir sıra məsələlərinə aydınlıq gəlmədiyini və alınan nəticələrin bəzi hallarda özünəməxsusluğu ilə seçildiyini qeyd edirlər. Məsələn, Pekin universitetinin tədqiqatçıları dəm qazı və hidrogeni su mühitində ölçüləri 2 nm olan rutenium klasterinin iştirakı ilə karbohidrogenlərə çevirmişlər. Bu nanoölçülü katalizatorun məhsuldarlığı adi katalizatorla müqayisədə 150 °C-də 35 dəfə, 100 °C temperaturda isə 16 dəfə çoxalır. Digər nanokimyəvi texnologiya vasitəsilə alimlər tərəfindən alkenlərin etanolunda və ya etilasetatdakı məhluluna nanokatalizator daxil edilərək məhlula atmosfer təzyiqdə hidrogen verilmiş və 100 % çıxımla hidrogenləşmə məhsulları alınmışdır. Reaksiyadan sonra katalizator maqnitlə ayrılmış, etilasetatla yuyulduqdan sonra təkrarən istifadə olunmuşdur. Qeyd olunur ki, bu katalizatorndan nitrobirləşmələrin və azidlərin reduksiyasında da uğurla istifadə oluna bilər.

Nanoölçülü katalizatorların istifadəsi praktiki olaraq bir çox proseslərdən, o cümlədən alkilləşmə prosesindən yan keçmişdir.

Fenol, anilin və 2-metilanilin metanolla alkilləşmə reaksiyası ilk dəfə olaraq bizim tərəfdən nanoölçülü titan-rutenium kompozitinin iştirakı ilə tədqiq edilmiş və alınan nəticələr müqayisəli təhlil olunmuşdur [6-8]. Əsasən oksid və seolit katalizatorlarından istifadə etməklə bu proseslərin tədqiqi keçən əsrin sonuncu rübündən başlayaraq aparılır və önəmli nəticələr əldə edilir.

Belə tədqiqatlara fenol və anilinin metanolla alkilləşmə reaksiyasında mineral turşuların [9], müxtəlif metal oksidlərini [10, 11] multimetall katalizatorları [12], seolitləri [13, 14], molekulyar ələkləri [15], gilləri [16] misal göstərmək olar.

Çin alimləri [17] anilinin metil və etil törəmələri ilə yanaşı, izopropil homoloqlarını da almağı qarşılarına məqsəd qoymuş və ona nail olmuşlar. Qeyd olunur ki, HWC-3 çeşidli molekulyar ələklərin iştirakında anilin və izopropanol əsasında 94 % selektivliklə izopropilanilin alınır.

Rusiya alimləri [18] anilinin metanolla alkilləşmə prosesini kalsiumalüminat iştirakı ilə apararaq 90-96 % selektivliklə N-monometilanilini almışlar. Yüksək məhsuldarlığı ilə seçilən prosesdə katalizatorun sabit iş rejimi kifayət qədərdir və onun həmin qurğuda regenerasiyası mümkündür.

Rusiya alimləri [19, 20] anilinin metanolla qarşılıqlı təsirini HZSM-5 seolitinin iştirakı ilə tədqiq etmiş və katalizatorun sintezində məlum klassik üsuldən [21] istifadə olunmuşdur.

Pentasilin modifikasiyası maqnezium və fosforun duz məhlulları ilə aparılmışdır. Qeyd olunur ki, HZSM-5 seoliti iştirakında 275 °C temperatur şəraitində əsas reaksiya məhsulu N-metilanilin, 400 °C-də isə toluidinlərdir. Monometilanilin tərkibi reaksiya şəraitindən asılı olaraq dəyişir. Məsələn, HZSM-5-də alınan toluidinlər qarışığında p-izomerin qatılığı 24.7 %, Mg-ZSM-5 olan halda 48.0 %, P-HZSM-5 seolitində 64.4 %, AlPO-5 iştirakı ilə 82.5 %, AlPO-11 olduqda isə 71.5 % təşkil edir. 2-metilanilin daha çox (60.5 %) AlPO-25 olan halda, 3-metilanilin isə əsasən HZSM-5 götürüldükdə (51.6 %) əmələ gəlir.

Fenol və krezollarının metanolla alkülləşmə reaksiyasını ilk dəfə olaraq HSVM və Pd-HSVM katalizatorlarının iştirakı ilə Azərbaycan alimləri [22] həyata keçirmişlər. Bu katalitik sistemlərin krezol izomerlərinin sintezində əhəmiyyətli xassələr daşdığı sonralar digər alimlər [23]-də təsdiq etmişlər. Fenol və krezolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında H-mordenit, Ni,H-mordenit və Pd-H-mordenit katalizatorlarının katalitik xassələrini ətraflı tədqiq edən azərbaycanlı alimlər [24-28] önəmli nəticələr əldə etmişlər. Fenol və metanol əsasında 2-metilfenolun, o-krezolun metanolla alkülləşməsindən isə 2.6 və 2.4-dimetilfenollar qarışığının alınma üsulları işlənib hazırlanmış və bu proseslər üçün reqlamentlər tərtib edilmişdir.

Qeyd etdiyimiz kimi, müasir neft kimyasının vacib proseslərindən biri olan aromatik birləşmələrin katalitik alkülləşməsi üçün oksid və seolit katalizatorları daha çox diqqəti cəlb edir. Bununla yanaşı, bərk katalizatorların iştirakı ilə yüksək səmərəliliyə malik olan katalitik sistemlərin mükəmməl hazırlanma texnologiyasının yaradılması və ya onların katalitik xassələrinin qabaqcadan proqnozlaşdırılması çətinliklərlə bağlıdır. Bu məhdudiyətlər ilk növbədə kimyəvi çevrilmələrin mexanizmi barədə elmi məlumatların az olması ilə izah olunur. Ona görə də, bəzi tədqiqatçılar [29, 30] bu istiqamətdə məqsədyönlü işlər aparmış katalizator, reaksiya qarışığı və onların təmas müddətində bəzi məsələlərə aydınlıq gətirən müasir spektral üsullardan istifadə etmişlər.

Model reaksiyalar kimi toluol, anilin və fenolun metanolla alkülləşmə reaksiyası götürülmüş və bu aromatik substratların müqayisəli alkülləşmə prosesi təhlil edilmişdir. Bu reaksiyalar fundamental əhəmiyyət kəsb etməklə yanaşı, böyük praktiki əhəmiyyət də daşıyır.

Toluolun metanolla alkülləşmə prosesindən tereftal turşusunun alınmasında istifadə edilən p-ksilolla yanaşı, digər istiqamətdə baş verən, daha dəqiq desək, toluoldakı yan zəncirdə alkülləşmə hesabına alınan etilbenzolu da göstərmək olar. O, isə stirol istehsalında aralıq məhsul sayılır. Anilinun metilləşməsindən alınan məhsullardan daha çox maraq doğuran N-metilanilini və N,N-dimetilanilini göstərmək olar ki, onlar da əzəçılıq və kənd təsərrüfatı sənayesində geniş istifadə olunur. Fenolun metanolla alkülləşməsindən alınan metil fenolların istifadə sahəsi isə daha genişdir [31].

Məlumdur ki, aromatik birləşmələrin alkülləşmə prosesləri seolit katalizatorlarının həm turşu, həm də əsasi mərkəzlərində baş verir. Alkülləşmənin istiqaməti və selektivliyi ilə, eyni zamanda katalizatorun dezaktivasiyasına gətirib çıxara biləcək kənar proseslərin gerçəkləşməsi bu mərkəzlərinin təbiətindən asılıdır.

Müxtəlif növ katalitik mərkəzlərin bu proseslərdə rolunu müəyyən etmək üçün alimlər [32-33] prosesi turşu və əsasi seolitlərin iştirakı ilə tədqiq etmişdir. Model katalizator kimi, H və C₅ formalı Y növlü seolitlər, həmçinin serium hidroksid ilə modifikasiya edilmiş C₅NaY seoliti götürülmüşdür. Tədqiqatlar nəticəsində müxtəlif sinif aromatik birləşmələrin seolit katalizatoru iştirakı ilə metilləşməsinin ümumi qanunauyğunluqları və xüsusiyyətləri müəyyən edilmişdir. Belə ki, turşu mərkəzlərdə alkülləşmənin vahid mexanizm üzrə baş verməsi, əsasi katalizatorlarda isə aromatik birləşmənin növündən asılı olaraq onun dəyişməsi göstərilmişdir.

Müxtəlif turşu mərkəzlərində alkülləşmənin mərhələli sinxron mexanizm üzrə baş verdiyi ehtimal olunur. Birinci halda metanolun Brensted turşu mərkəzləri ilə qarşılıqlı təsirindən səth üzərində metilləşmənin intermediatları kimi metoksi qrupların əmələ gəlməsi güman edilir. İkinci halda reaksiyanın seolit aromatik birləşmə, metanol və ya birinci mərhələdə spirtdən

alınan dimetil efiri də daxil olan səkkiz taqımlı tsiklik keçid birləşməsinin alınması hesabına baş verməsi güman olunur. Alkəlləşmənin istiqamətinin substratın növündən asılı olması müəyyən edilmişdir. Belə ki, toluolda alkəlləşmə aromatik nüvədə, anilində funksional qrupda, fenolda isə həm aromatik nüvədə, həm difunksional qrupda getdiyi göstərilmişdir. Funksional qruplarda alınan məhsullar sonra izomerləşir və metil qrupları aromatik nüvəyə keçir. Anilinın əsasi seolitlərdə metilləşmə mexanizminin birinci mərhələsində metanolun dehidrogenləşməsi baş verir. Alınan formaldehid sonra iki istiqamət üzrə çevrilir: 1) anilini N-metilanilinə qədər alkəlləşdirir və N-metilanilini sonra hidrogenləşdirir; 2) seolitın səthində formiat və metoksi qruplara disproporsionlaşır və sonuncular anilinlə qarşılıqlı təsirdə olaraq N-metilanilini və ardıcılıqla N.N-dimetilanilini əmələ gətirir [34].

Fenolun əsasi katalizatorların iştirakı ilə metilləşməsinin mexanizmi əsasi mərkəzlərdə fenolyat ionlarının əmələ gəlməsi və metanolla qarşılıqlı təsirdən anizolun alınmasını özündə cəmləyir. Katalizatorun turşu mərkəzlərinin dezaktivasiyasını toluol və fenol olan halda kondensləşmiş aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi və məsamələrin bloklaşdırılması ilə izah edənələr anilin olan halda katalitik mərkəzlərin azot tərkibli heterotsiklik birləşmələr vasitəsilə zəhərlənməsini vurğulayırlar.

Seolitın əsasi mərkəzlərinin metilləşmə prosesində sürətlə dezaktivasiyası isə fenolun formaldehidlə qarşılıqlı təsirdən hidroksibenzil spirtlərinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Bu birləşmələr əsasi katalizatorlarda inisiator rolunu oynayan xinometidlərə çevrilir ki, onlar da Muxael kondensləşməsi ilə fenol formaldehid qətranları olan bakelitlərin əmələ gəlməsinin qarşısını alır. Anilinın metilləşməsi zamanı da az miqdarda aminbenzil spirtləri alınır, lakin onlar kondensləşmə məhsullarının əmələ gəlməsində və katalizatorun dezaktivasiyasında praktiki olaraq iştirak etmir.

Krezolların və 2-metilanilinın metanolla alkəlləşmə reaksiyası digər seolitlər iştirakı ilə də tədqiq edilmişdir. Y mordenit və ZSM seolitlərinin H-forması iştirakı ilə 2-metilanilinın metanolla qarşılıqlı təsirdən aşağı temperaturlarda (300 °C) əsasən N-, 2-dimetilanilinın əmələ gəldiyini və bu məhsula görə selektivliyin 90.0 – 96.0 % olduğunu müəyyən etdiyimiz təcrübələrdə temperaturun artması (350 °C) ilə N-, 2-dimetilanilinə görə selektivliyin 15.5 – 23.0 % -ə azaldığı və bu zaman 2.6-dimetilanilinın çevrilmiş 2-metilanilinə görə hesablanmış çıxımının 2.0 – 8.5 %-dən 40.0 – 78.5 % -ə qədər artması müşahidə olunmuşdur. Maraqlı cəhət ondan ibarətdir ki, HY və H-mordenitdən fərqli olaraq H-ZSM seoliti götürüldükdə 350 °C-dən başlayaraq alınan alkilatlarla 2.6-dimetilanilinlə yanaşı, kifayət qədər 2.4-dimetilanilin də əmələ gəlir. Belə ki, pentasil olan halda 2.4-izomerə görə selektivlik 350 °C-dən 30.0 %, 400 °C-də isə 69.0 % təşkil edir. Həmin katalizatorun iştirakı ilə göstərilmiş temperatur şəraitlərində əmələ gələn 2.6-dimetilanilinə görə reaksiyanın selektivliyi uyğun olaraq 40.0 və 18.0 % olur. Çox güman ki, daha güclü turşu mərkəzlərinə malik olan HZSM məsamələrinin optimal həndəsi ölçüləri hesabına 2-metilanilinın o- və p-vəziyyətlərdə alkəlləşməsinə paralel şəkildə həyata keçirir. Analoji xassələr qismən Y növlü seolitdə də müşahidə olunur. H-mordenit katalizatoruna gəldikdə, onun əsasən ortoalkəlləşdirmə qabiliyyətli olduğu üzə çıxmışdır [35].

Y seolitləri iştirakı ilə krezolların metanolla alkəlləşmə reaksiyasının nəticələrini [36] təhlil etdikdə aydın olur ki, palladiumla modifikasiya olunmuş nümunələr daha aktiv və selektiv katalitik sistemlərdir. 2-metilanilindən fərqli olaraq 2-metilfenolun metanolla alkəlləşməsindən 2.6-dimetilfenolla yanaşı, kifayət qədər 2.4-izomer də alınır. Məsələn, seçilmiş reaksiya şəraitində ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\nu = 0.8\text{ st}^{-1}$) alınan 2.6- və 2.4-dimetilfenollara görə selektivlik uyğun olaraq 58.0 və 38.5 % təşkil edir və 2-metilfenol metanol qarışığındakı spirtin 23.0 kütlə % qatılığında götürülmüş xammalın çevrilməsində o-krezolun konversiyası 55.5 % olur. Xammaldakı spirtin qatılığını 16.7 – 30.8 % həddlərində dəyişdikdə alınan alkilatların da tərkibi dəyişir. Spirtin qatılığı 16.7 % olan 2-metilfenolla onun qarışığının katalitik çevrilməsindən 60.5 % selektivliklə 2.6-dimetilfenol, 31.5 % selektivliklə 2.4-izomer alınır və krezolun konversiyası 38.0 təşkil edir. Metanolun xammaldakı qatılığının 30.8 %-ə artırılması 2-

metilfenolun konversiyasını 58.0 %-ə qaldırır ki, bu zaman çevrilmiş 2-metilfenola görə hesablanmış 2.6- və 2.4-dimetilfenolların çıxımı uyğun olaraq 55.0 və 24.0 olur. 4-metilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan 2.4-dimetilfenola görə selektivlik 77.0 – 87.5 %, 3-metilfenolun metanolla alkülləşməsindən əmələ gələn 2.5- və 2.3-dimetilfenollara görə ümumi selektivlik isə 79.0 – 90.0 % olur.

2-metilanilin metanolla alkülləşmə reaksiyasında əmələ gələn N-metilanilin və N- , 2-dimetilanilin rolunu müəyyən etmək üçün müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə tədqiqatlar aparılmışdır. Pd, HSVM, $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ və $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorlarının iştirakı ilə N-metilanilin 87.0-98.5 % konversiyaya uğrayır və bu zaman 2-metilanilin və 3- , 4-metilanilinlərə görə ümumi selektivlik Pd, HSVM iştirakında 84.0 %, misferrit katalizatorunda 92.0 % vanadium-xrom-alüminium oksid sistemində isə 91.5 % təşkil edir. N- , 2-dimetilanilin həmin şəraitdə ($T=380^\circ\text{C}$, $\nu = 1.0 \text{ st}^{-1}$) çevrilmələrindən isə 2.6-dimetilanilin və digər ksilidilər (3.4- , 2.5- və 2.3-izomerlər) alınır ki, onlara görə selektivlik Pd-HSVM iştirakında uyğun olaraq 38.0 və 48.0 % $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ götürüldükdə 53.0 və 42.0 %, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ olan halda isə 48.0 və 47.0 % olur. Bu nəticələri 2-metilanilin metanolla alkülləşməsindən əmələ gələn göstəricilərlə müqayisə etdikdə 2.6-dimetilanilin daha çox nüvədəki karbona görə metilləşmə hesabına alındığı təsdiq olunur [37].

2-metilanilin metanolla alkülləşmə reaksiyası dörd növ ferrit katalizatorları ($\text{MFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, M-Mg, Zn, Fe, Cu) iştirakı ilə tədqiq edilmiş və daha aktiv və selektiv katalitik sistem kimi misferrit katalizatoru seçilmişdir. Aktiv kütlənin qatılığı 30.0 % təşkil edən üçlü oksid katalizatorunda N-2-dimetilanilini daha yüksək selektivliklə (95.2 %) və çıxımla (75.8 %) almaq mümkündür. Aşağı temperaturda (320°C , $\nu = 0.8 \text{ st}^{-1}$, $\nu = 1:4 \text{ mol/mol}$) əsasən azota görə metilləşməni həyata keçirən ferrit katalizatorları içərisində ən aşağı selektivliyi və çıxımı maqneziumferrit nümayiş etdirir. Sink və dəmir ferritlər isə orta mövqedə durur [38].

Sink və kobalt ferrit katalizatorları iştirakı ilə 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələrindən [39] aydın olur ki, 360°C temperaturda istər $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, istərsə də $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ iştirakında o-krezolun metanolla qarşılıqlı təsirindən uyğun olaraq 73.0 % və 89.3 % selektivliklə 2.6-dimetilfenol alınır. Hətta sinklə modifikasiya olunmuş kobalt ferrit katalizatorunun iştirakı ilə 320°C temperaturda 0.6 st^{-1} xüsusi yükləmə və komponentlərin ekvimolyar nisbətində 2-metilfenolun metanolla alkülləşməsindən 91.0 % selektivliklə 2.6-dimetilfenil alınır. Həmin katalizatorun iştirakı ilə 360°C -də məqsədli məhsula görə selektivlik 86.0 2-metilfenolun bir dəfəlik konversiyası isə 44.0 % təşkil edir. Anilin və 2-metilanilindən fərqli olaraq, o-krezolun metanolla alkülləşmə reaksiyasında oksigenə görə alkülləşmənin payı azdır və bu paralel çevrilməyə $\leq 300^\circ\text{C}$ temperaturda qismən müşahidə olunur. Digər tərəfdən 2-metilanilin nisbətən 2-metilfenolun daha yüksək turşuluğa malik olması orta turşu mərkəzlərinə malik olan ferritlərdə öz təsirini bilavasitə göstərir. Çox güman ki, Luis mərkəzlərində daha çox adsorbsiya olan 2-metilfenol həcmdəki metanol ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq C-görə alkülləşməni sürətləndirir. Əsas xassəli 2-metilanilin bu mərkəzlərdə adsorbsiyası daha turşu xassəli metanolla müqayisədə az baş verir və onun alkoqolyatla həcmdən qarşılıqlı təsiri nəticəsində N-alkil anilin əmələ gəlir.

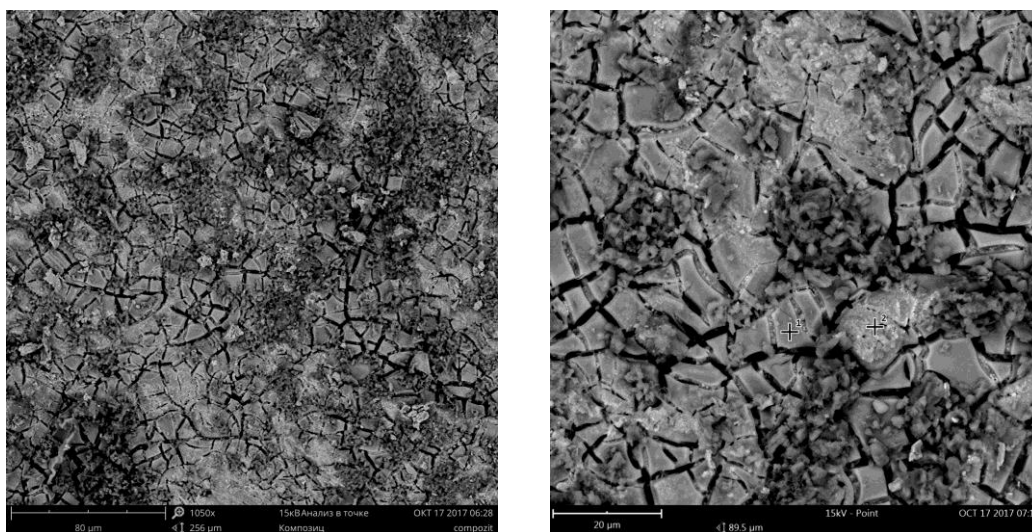
Analoji qanunauyğunluqlar maqnezium, dəmir ferritlərin iştirakı ilə fenol [40] və 2-metilanilin [41] etanolla alkülləşmə reaksiyasında da müşahidə olunmuşdur.

Fenolların metilləşməsi üçün istifadə olunan katalizatorlar $350 - 450^\circ\text{C}$ temperaturda və yüksək təzyiqlərdə effektiv sayılırlar. Ona görə də, bu reaksiyanı daha aşağı temperaturda və təzyiqdə həyata keçirə biləcək katalitik sistemlərin yaradılması məsələsi indi də gündəmdədir.

Bu sahədə Ə.Ə. Ağayevin rəhbərliyi ilə aparılan tədqiqatlar nəticəsində metilfenol və metilnaftolların alınması üçün təklif olunan oksid və seolit katalizatorlar [42-43] nisbətən aşağı temperaturlu katalitik sistemlər olsalar da, daha mülayim şəraitdə işləyən katalizatorlara ehtiyac duyulur. Bu baxımdan titan-rutenium kontaktının (TRK) iştirakı ilə aparılan tədqiqatlar daha çox

diqqəti cəlb edir. Titan - rutenium kontaktı elektrokimya sənayesində istifadə olunan metodika üzrə alınmış tərkibində əsasən rutenium və titan oksidləri vardır. Onların kütlə nisbəti 0.43:1 kimidir. Onun morfoloji quruluşunun tədqiqi [44] nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, nümunənin müxtəlif sahələrində iki növ səth mövcuddur. Bu səthlərə hamar səthlər və qlobullar aiddir. Hamar səthlərin müxtəlif yerlərində atomlar müxtəlif cür yığılır. Atomların müxtəlif qəfəslərdə yerləşməsi ciddi tənzimlənir. Hamar atom qəfəslərinin fonunda ayrı-ayrı həcmli nanoklasterlər olur ki, onların da ölçüləri 3 nm təşkil edir. Qlobullara gəldikdə, qeyd etmək lazımdır ki, onlar bir neçə ölçülü səviyyələrə malikdir. Aşağı səviyyədə onlar bir-biri üzərində yerləşmiş ölçüləri 1-3 nm olan həcmli klasterlərdən ibarətdir. Göründüyü kimi, titan-rutenium kontaktı nanoölçülü tərkib hissələrinə malik olan kompozitdir.

Həmin kontaktın stolüstü skan edən PHENOM-XL (Niderland) elektron mikroskopunda çəkdiyimiz şəkillər aşağıda verilir.



Şəkil. PHENOM-XL (Niderland) elektron mikroskopunda çəkilmiş kontaktın görünüşü.

TRK kontaktının iştirakı ilə fenolun metanolla alkəlləşmə reaksiyası axın növlü reaktorda tədqiq edilmiş, alınan məhsulların analizi xromatoqrafik yolla həyata keçirilmişdir. Təcrübənin və analizin aparılma qaydaları kafedramızda işlənmiş və onlar barədə ətraflı məlumatlar elmi ədəbiyyatda [6] verilmişdir.

Onu da qeyd etməliyik ki, digər katalizatorlardan fərqli olaraq, TRK iştirakı ilə fenolun metanolla alkəlləşmə reaksiyası sistemdə su buxarı olan halda daha çox əhəmiyyət daşıyır. Belə ki, reaksiya sistemində suyun olması fenolun metanolla qarşılıqlı təsiri zamanı alkəlləşmə reaksiyasının payını artırır, digər çevrilmələrin, o cümlədən kondensləşmə, koks əmələ gəlmə kimi reaksiyaları məhdudlaşdırır. İlk tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, xammalın tərkibində suyun olması və onun fenol və ya metanola nəzərən parsial təzyiqinin 8 – 10 dəfə çox olması daha optimal “seyrəklik” yaratmaqla anizol və o-krezolə görə reaksiyanın selektivliyini artırır. Reaksiya sistemində xammal molekullarının nisbətən seyrək olması nanotədqiqatların xüsusiyyətlərindən biri sayılır və bizim misalda da bu, özünü göstərir.

1-ci cədvəldən göründüyü kimi, TRK katalizatorunun iştirakı ilə fenolun metanolla alkəlləşməsi aşağı temperaturda (240 °C) əsasən anizol və o-krezolün alınması ilə yekunlaşır. Bu maddələrə görə reaksiyanın selektivliyi 90.9 %, fenolun konversiyası isə cəmi 10.5 % təşkil edir. Digər katalitik sistemlərdən fərqli olaraq, TRK katalizatoru hətta 200 °C temperaturda belə cüzi aktivlik göstərir. Bu halda fenolun konversiyası 3.0 % olsa da əsas reaksiya məhsulu anizol (61.0 %) və o-krezol (36.2 %) olurlar. 280 °C temperaturda alınan nəticələr isə xüsusi maraq

doğurur. 31.2 % konversiyaya uğrayan fenolun 89.2 %-i o-krezola, 3.0 %-i isə anizola çevrilir. Digər metilfenollardan p-krezola (1.0) və 2.6-ksilenola (3.0) rast gəlinir. Katalizatın belə tərkibdə alınması onun sonrakı emalında əlavə problemlər ortaya çıxarmır və anizol ilə o-krezolun yüksək təmizliklə alınmasına şərait yaradır. Nanoölçülü katalizatorun digər maraqlı cəhəti daha yüksək temperaturda aşağı katalitik xassələr nümayiş etdirməsidir. Göründüyü kimi 320 °C-də reaksiyanın o-krezola görə selektivliyi 78.8, 340 °C temperaturda isə 71.0 % olur (cədvəl 1). Digər tərəfdən katalitik sistemdə ardıcıl və paralel çevrilmələrin payı artır. Bu da katalizatın tərkibinin xeyli mürəkkəbləşməsinə, kondensləşmə və koks əmələgətirmə reaksiyaları hesabına alınan yuxarı temperaturda qaynayan ağır məhsulların katalizator səthində yığılmasına və onun dezaktivasiyasına səbəb olur.

Cədvəl 1.

Titan-rutenium nanokompozitinin iştirakı ilə fenolun metanolla alkülləşməsinin nəticələri

Reaksiyanın şəraiti			Fenolun konver-siyası, %	Çevrilmiş fenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı, %								
T, °C	υ-st ⁻¹	Fenol: metanol:su mol/mol		Anizol	o-krezol	m-krezol	p-krezol	2.6-ksilenol	2.4 və 2.5-ksilenollar	2.3 və 3.5-ksilenollar	Tri-metil fenol	Digər məhsul-lar
200	0.6	1:1:10	3.0	61.0	36.2	-	-	0.5	-	-	-	0.5
240	0.6	1:1:10	10.5	14.4	76.5	-	-	4.0	-	-	-	2.1
260	0.6	1:1:10	20.5	11.0	82.0	-	-	2.0	-	-	-	2.6
280	0.6	1:1:10	31.2	3.0	89.2	-	1.0	3.0	-	-	-	3.0
320	0.6	1:1:10	39.0	-	78.8	1.0	2.5	6.6	1.0	1.2	3.0	5.0
380	0.6	1:1:10	45.4	-	71.0	1.4	4.0	7.2	2.0	2.4	4.0	8.0
280	0.6	1:1:4	40.0	5.0	76.8	-	2.2	4.4	2.2	-	1.2	5.2
280	1.0	1:1:10	21.1	8.0	85.0	-	-	2.5	-	-	-	3.5
280	0.3	1:1:10	-	2.0	80.2	-	2.0	4.0	-	-	3.0	7.6

Xammalın xüsusi yüklənməsi də reaksiyanın göstəricilərinə təsir edir. Kontakt vaxtının artırılması alkülləşmə reaksiyasının anizol və o-krezola görə selektivliyinə mənfi təsir edir və digər çevrilmələrin baş verməsi və onlar əsasında alınan məhsulların çıxımını artırır. Maraqlıdır ki, bu halda hidrogenləşmə, tsiklləşmə və digər reaksiyaların baş vermə ehtimalı artır. Xüsusi yüklənmənin 1.0 st⁻¹ qaldırılması, yəni kontakt vaxtının azaldılması anizol və o-krezola görə reaksiyanın selektivliklərini qismən artırırsa da (cəmi 0.8%), onların başlanğıc fenola görə hesablanmış çıxımlarına aşağıdakı kimi təsir edir: anizol olan halda 0.8 % artır, o-krezol misalında isə kəskin azalır (10.0 %). Reaksiya sisteminin fenol və metanola görə qatılşdırılması (fenol-metanol-su=1:1:4) alınan katalizatın tərkibinin mürəkkəbləşməsinə və məqsədli reaksiyanın payının azalmasına gətirib çıxarır.

TRK iştirakı ilə fenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqi göstərmişdir ki, müəyyən edilmiş şəraitlərdə anizol və o-krezol reaksiyasının əsas məhsulları olur, onların sintezini ilk dəfə olaraq aşağı temperaturlarda həyata keçirmək mümkündür və reaksiya qarışığının fenol və metanola görə durulaşdırılması məqsədli məhsula görə reaksiyanın selektivliyini artırır.

Anilin və 2-metilanlinin metanolla alkülləşmə reaksiyasında titan-rutenium kontaktının katalitik xassələri 2-ci cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi, TRK iştirakı ilə anilin metanolla alkülləşmə reaksiyası başqa katalizatorlarla müqayisədə xeyli aşağı temperaturda baş verir. Məsələn, 240 °C temperaturda anilin çevrilmə dərəcəsi 8.5 %, 380 °C-də isə 28.0 % olur.

Temperaturun 140 °C qaldırılması anilin çevrilmə dərəcəsinə ~19.5 %, 80 °C artması isə konversiyanı 14.5 % çoxaldır. 320 °C-dən sonra prosesin temperaturunun qaldırılması anilin konversiyasını cəmi 4.5 % artırsa da, bu zaman reaksiya məhsullarının tərkibi və onlara görə selektivlik xeyli aşağı düşür. Belə ki, 320 °C temperaturda N-metilanilinə görə selektivlik 74.0

Bəzi aromatik birləşmələrin metanolla alkilləşmə reaksiyasında nanoölçülü titan-rutenium kontaktının aktivliyi

%, 380 °C-də isə 32.0 % olur. Bu zaman anilin molekulundakı karbona görə metilləşmə məhsullarının selektivliyi cəmi 5.8 % artır. Bu da temperaturun sonrakı artması ilə yan çevrilmələrin sürətinin artdığını göstərir. Deməli, temperaturun 320°C-dən yuxarı qaldırılması titan-rutenium kontaktının alkilləşmə qabiliyyətini xeyli aşağı salır və onun xassələrinə mənfi təsir göstərir. Aşağı temperaturda (240 °C) nanoölçülü katalizatorun N-alkilləşmə reaksiyasını yüksək selektivliklə (98.0 %) həyata keçirməsi də bu katalizatorun maraqlı cəhəti sayılmalıdır. 280 °C temperaturda alınan alkilatın da tərkibi maraqlıdır.

Cədvəl 2.

Titan-rutenium kontaktının iştirakı ilə anilin və 2-metilnilinin metanolla alkilləşmə reaksiyasına temperaturun təsiri. Reaksiya şəraiti: $\nu=0.8 \text{ st}^{-1}$, $\nu=1:2.5 \text{ mol/mol}$.

Reaksiyanın temperaturu	Anilin və 2-metilnilinin konversiyası, %	Əsas reaksiya məhsullarına görə selektivlik, %				
		N-, metilanilin	N-, 2-dimetilanilin	2-etilanilin	2,6-dimetilanilin	Digər dimetilnilinlər
Anilin-metanol						
240	8.5	98.0		-	-	-
280	15.4	87.5		11.5	-	-
320	23.0	74.0		24.7	-	-
360	25.0	60.0	2.0	28.0	5.0	1.0
380	28.0	32.0	2.0	30.5	8.5	3.0
2-metilnilin-metanol						
240	11.2	-	98.5	-	-	-
280	19.0	-	85.5	-	8.5	1.0
320	26.5	-	68.0	-	18.6	1.2
360	27.0	-	61.5	-	19.6	2.4
380	29.0	-	30.0	-	20.0	3.0

Əsasən N-metilnilindən (87.5 %) ibarət olan bu qarışıqda 2-metilnilin və 4-metilnilinin çevrilmiş anilinə görə hesablanmış çıxımları uyğun olaraq 10.0 və 1.5 % təşkil edir ki, onların da bir-birindən rektifikasiya yolu ilə ayrılması texnoloji çətinlik törətmir.

TRK-ı özünəməxsus katalitik xassələri 2-metilnilinin metanolla alkilləşmə reaksiyasında da göstərir. Aşağı temperaturda daha yüksək istismar xassələrinə malik olan bu kontaktın iştirakı ilə alınan nəticələrin (cədv. 2) təhlilindən aydın olur ki, 2-metilnilinin alkilləşmə prosesindəki konversiyası 240 °C temperaturda 11.2 %, 380 °C-də isə 29.0 % olur.

Son halda məqsədyönlü reaksiya məhsullarına görə selektivliyin çox aşağı olduğunu və həmin şəraitdə yan çevrilmələrin çox olduğunu nəzərə alaraq, daha əlverişli şərait kimi 320 °C temperaturu seçilmişdir. Bu temperaturda N-metilnilinə və 2.6-dimetilanilinə görə reaksiyanın selektivliyi uyğun olaraq 68.0 və 18.6 % təşkil edir. 2-metilnilinin konversiyası 26.5 %-dir.

N-metilnilinin daha yüksək selektivliklə (85.5-98.0 %) sintezinə 240-280 °C temperatur hüdudunda da nail olmaq mümkündür, lakin bu şəraitdə onun çıxımı 11.0-16.2 % olur.

Nanoölçülü katalitik sistemin maraqlı xüsusiyyətindən biri də ondan ibarətdir ki, temperaturun 320 °C-dən 380 °C-yə artması ilə reaksiyanın qanunauyğunluqları pozulur. İlk növbədə katalizatorun istismar xassələri azalır və onun 1 saatdan sonra dezaktivasiyası baş verir. 240-320 °C temperatur hüdudlarında kontaktın sabit iş müddəti daha çoxdur (~5 saat). Digər tərəfdən temperaturun qaldırılması katalizatın tərkibinə də təsir edir. Prosesdə N- və C- görə metilləşmənin sürəti ikinciə nəzərən artır.

Temperaturun artması metanolun dehidrogenləşmə reaksiyasından alınan karbonilli birləşmələrin anilin və 2-metilnilinlə kondensləşmə və digər çevrilmələr hesabına makromolekullu birləşmələrin əmələ gəlməsini sürətləndirir. Alınan bu birləşmələr isə katalizatorun sabit işinə mənfi təsir göstərir. Digər tərəfdən, çox güman ki, yüksək temperaturda katalitik sistemin termodavamlılığının aşağı olması hesabına onun quruluşunda da

arzuolunmayan dəyişikliklər baş verir. Nəticədə, aşağı temperaturlardan fərqli olaraq, yüksək temperaturda istismar olunan titan-rutenium kontaktı dönməyən dezaktivasiyaya məruz qalır. Aşağı temperaturda kifayət qədər katalitik aktivlik göstərən bu oksid sistemi anilin və 2-metilanilin metanolla qarşılıqlı təsiri zamanı spirtin daha yüksək parsial təzyiqində özünəməxsus xassələri yadda qalır.

Məsələn, TRK-nın maraqlı cəhəti xammaldakı spirtin parsial təzyiqinin artırılması ilə karbona görə metilləşmə məhsullarının selektivliyinin azalmasıdır. Metanolun mol payının iki dəfədən altı dəfəyə qaldırılması 2-metilanilin olan halda alınan 2.6-dimetilanilinə görə selektivliyi təqribən üç dəfə (30.5-dən 10.0 %-ə qədər), anilin metanolla alkilləşməsində isə beş dəfə (24.5 %-dən 5.0 %-ə qədər) azaldır.

Ümumiyyətlə, titan-rutenium oksid sistemi anilin və 2-metilanilin metanolla alkilləşmə prosesi ilə əsasən N-və qismən C-metilləşmə məhsullarının alınmasında yararlı olduğu müəyyən edilmişdir.

Aromatik aminlərin fenollarla müqayisədə aşağı turşuluğa malik olması alkilləşmə prosesinin qanunauyğunluqlarında yuxarıda qeyd etdiyimiz uyğunsuzluqların müşahidə olunmasına gətirib çıxarır.

Titan-rutenium kontaktının təkmilləşdirilmiş sintezinin həyata keçirilməsi və onun katalitik təsiri ilə alkilaromatik aminlərin və metilfenolların bu və ya digər izomerlərinin alınma prosesinin ətraflı tədqiqi və prosesin işlənilib hazırlanması müvafiq hesablamalar, o cümlədən iqtisadi təhlil aparıldıqdan sonra mümkündür. Əsasən N-metil aromatik aminlərin və o-metilfenolların alınmasında səmərəliliyi təsdiq edilərsə, nanoölçülü katalizatorun tətbiqi istiqamətində geniş perspektivlər açıla bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Ağayev Ə.Ə., Ramazanov Q.Ə., Muradov M.M., Nəzərova M.K. Nanoölçülü bərk sistemlərin alınma üsulları və aparatları. Sumqayıt, 2014, 371 s.
2. Məhərrəmov A.M., Ramazanov M.Ə., Vəliyeva L.İ. Nanotexnologiya. Bakı: Çapaşoğlu, 2007, 232 s.
3. Abbasov V.M. Nanokimyaya giriş. Bakı, 2007, 132 s.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003, 288 с.
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008, 134 с.
6. Агаев А.А., Мурадов М.М., Байрамов А.А. Каталитическое метилирование фенола // ЖПХ, 2011, 84, №1, с. 107-110.
7. Шахтактинская П.Т., Агаев А.А., Байрамов А.А. Каталитическое взаимодействие фенола с метилформиатом в присутствии рутений-титанового контакта / Материалы Азербайджано-Российского Междун. симп. Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки. Баку, 2010, с. 62-63.
8. Muradov M.M., Mustafayeva N.A., Ağayev Ə.Ə. Titan-rutenium kontaktı iştirakı ilə anilin və 2-metilanilinnin metanolla alkilləşmə reaksiyasının tədqiqi // SDU, Elmi xəbərlər, 2018, c.18, № 4, 24-27 s.
9. Bhattcharya A.K., Nandi D.K. Alkylation of aniline with methanol in liquid phase // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1975, 14, pp. 159-162.
10. Ko A.K., Yang C.L., Zhu W, Lin H. Synthesis of N-methyl aniline // App. Chem. 1996, 34, pp. 53-60.
11. Narayanan S., Prasad B.I. Wishwanathan V. 2-methylaniline methylation React. Kinet. // Catal. Lett, 1992, 48, pp. 497-501.
12. Rusek M. The alkylation aromatic amines by methanol on the metallic oxides / 9th Int. Conf. Catal., Calgary, Canada, 1988, 3, p.1138.
13. Kikhtyanin O.V., Ione K.G., Malsheva L.V., Toktarev A.Y. Proc. Int. Symp. on Chemistry of Microporous Crystals. Elsevier Amsterdam. 1991, p. 319.

14. Narayanan S., Deshpande K., Prasad B. Alkylation of aniline with methanol over catalysts derived from hydrotalcite like anionic clays // *J. Mol. Catal.* 1994, 88, p. 271.
15. Su B.L., Bardyopadhyay R. Methanol alkylation of aniline over zeolites // *App. Catal.* 1995, 124, pp. 65-73.
16. Rapport Z. *Chemistry of anilines* John Wiley, 2009, 629 p.
17. Zhano Pendfu, Zhao Yang, Wang Cong. Synthesis of alkylariline // *Petrochemical Tech.* 2005, 34, N 1, pp. 22-25.
18. Бачуркин А.А., Голосман Е.С., Мортков Е.С., Нечуговский А.И. Способ получения N-монометиланилина/ Тез. Док. 10-ой межд. научно-тех конф. Научоемкие хим. Техн. 2004, Волгоград, с. 174-176.
19. Кихтиянин О.В., Малышева Л.В., Паукшитс Е.А., Ионе К.Г. Реакция электрофильного замещения на цеолитных катализаторах. *Изв. СОАНРФ сер-хим.* 1999, № 3, с. 120-124.
20. Малышева Л.В., Кихтиянин О.В., Паукшитс Е.А., Ионе К.Г. Алкилирование анилина метанолом//*Изв СО АН РФ сер. хим.* 1999, №3, с. 125-130.
21. Taghiyev D.B., Aghayev A.A. Methanol alkylation of phenol and cresols over zeolites//*Abstr. Int. Conf. Zeocat-90, Leipzig* 1990, p. 102-103.
22. Агаев А.А., Тагиев Д.Б. Алкилирование фенола метанолом на высококремнеземных цеолитах // *ЖПХ* 1985, 59, №12, с. 2734-2736.
23. Василев А.Н., Лимова Т.В., Галинский. Изучение влияния модифицирующих добавок к СВК цеолитам на их каталитические свойства в реакции метилирования фенола // *ЖПХ*, 1989, 62, № 8, с. 1833-1836.
24. Агаев А.А., Тагиев Д.Б., Муталлимова К.М. Алкилирование крезоло метанолом на Ni,H-мордените / Тез.док. IV Всесоюзн. конф. Применение цеолитов в катализе, М.: Наука, 1989, с.125-127.
25. А.с. 2503/70 СССР. Способ получения 2,6- и 2,4-ксиленолов / Агаев А.А., Муталлимова К.М., Тагиев Д.Б., Эминов Г.О., Пашаев З.М. / Оpub. В РЖХим 1994, 3Н102П.
26. Агаев А.А., Эминов Г.О., Муталлимова К.М. Алкилирование п-крезола метиловым спиртом на катализаторе Ni,H-мордените // *ЖПХ*, 1990, 63, № 2, с.466-467.
27. Тагиев Д.Б., Агаев А.А., Муталлимова К.М. Получение синтетических крезолов и ксиленолов с применением метанола. Тез.док. III Всесоюзн. конф. Химические синтезы на основе одноугл. молекул. М.: Наука 1991, с.160-161
28. Тагиев Д.Б., Агаев А.А. Перспективные направления использования цеолитных катализаторов в промышленности органического синтеза. *Мат. научно-прак. конф. Наука – производству ПО Химпром, Сумгаит*, 1991.
29. Агаев А.А., Тагиев Д.Б., Мустафаева Н.А., Агаева Н.А. Сравнительное алкилирование толуола, фенола и анилина пропанолом-1. Тезисы межд.конф. Химия гетероциклических соединений KOST-2015. М.: МГУ, 2015, с.383.
30. Harbati H., Mardi Santoso, Sugeng Triwahyono., Didik Prasetyoko. Activites of heterogenic acid –basic catalysts for fragrances synthesis // *Bul. of. Chemical reaction Engineer rung and catalysis*, 2013 8(1), pp. 14-33.
31. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. *Фенолы*. М.: Химия, 1974, 376 с.
32. Рамишвили Ц.М., Князева Е.Т., Ющенко В.В., Пономарева О.А. Алкилирование фенола на модифицированных цеолитах и мезопористых материалах// *Нефтехимия*, 2005, 45, № 3, с. 219-224.
33. Бородина И.Б., Помахина Е.Б., Рамишвили Ц.М., Пономарева О.А. Механизм метилирования фенола на цеолитных катализаторах кислотного и основного типа // *ЖС.физ.хим.* 2006, 80, №6, с. 1-7.
34. Alex G., Harrison A. Site of protonation of N-alkylanilines // *Inter.jour.of mass spectrum.*, 2014, v/ 201-205, pp. 33-43.

35. Aghayev A.A., Mustafayeva N.A., Muradov M.M., Mutallimova K.M. Alkylation of 2-methylaniline with methanol in the presence of zeolite catalyst // American Scientific Journal, 2016, №2, pp. 39-41.
36. Мурадов М.М., Муршудлу Н.А., Агаев А.А. Получение диметилфенолов алкилированием крезолов метанолом // Баш. хим. жур. 2018, 25, № 2, с.31-34.
37. Агаев А.А., Мустафаева Н.А., Расулов С.С. Каталитическое взаимодействие 2-метиланилина с метанолом // Нефтепереработка и нефтехимия. №3. М., 2013, с.20-21.
38. Aghayev A.A., Mustafayeva N.A., Muradov M.M., Nazarova M.K. Alkylation of 2-methylaniline with the methanol in the presence of ferrite catalyst // European Science Review 2016, N 9-10, pp. 256-258.
39. Агаев А.А., Шахтактинская П.Т., Эминов Г.О., Гулиев Т.Д. Каталитическое этилирование фенолов // ЖПХ, 1998, 71, №4, с. 631-633.
40. Агаев А.А., Мурадов М.М., Мустафаев Н.А. Алкилирование 2-метиланилина этанолом на оксидных катализаторах // АМЕА Gənc tədqiqatçı, 2016, cild 12, N 1, s. 35-38.
41. Muradov M.M., Shirinova Kh.N., Huseynova I.Q. Mustafayev M.M., Aghayev A.A. Alkylation of 2-methyl phenol and 2.6-dimethylphenol by methanol in presence of ferrite catalyst // European Journal of Analytical and Applied Chemistry Viena 2016, N 2, pp. 33-37.
42. Агаев А.А., Назарова М.К. Каталитическое алкилирование 1-нафтола метанолом // ЖПХ, 2003, 76, № 4, с. 579-581.
43. Кудрявый В.Г., Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Бузник В.М. Перспективные материалы. 2006, № 4, с. 36-38.

РЕЗЮМЕ

АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ТИТАН-РУТЕНИЕВОГО КОНТАКТА В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАНОЛОМ

Мурадов М.М.

Ключевые слова: фенол, 2-метилфенол, анилин, 2-метиланилин, метанол, алкилирование, наноразмерный титан рутениевый контакт, 2.6-диметилфенол, 2.6-диметиланилин, N-, 2-диметиланилин, анизол, сравнительный анализ.

Приводится сравнительный анализ результатов каталитической активности оксидных и цеолитных катализаторов, полученных автором и зарубежными учеными. Определены общие и отличительные черты реакции взаимодействия фенола, анилина и их орто-метильных гомологов метанолом в присутствии наноразмерного титан-рутениевого контакта.

SUMMARY

ACTIVITY OF NANO-DIMENSIONAL TITANIUM-RUTHENIUM CONTACT IN THE REACTION OF ALKYLATION OF SOME AROMATIC COMPOUNDS BY METHANOL

Muradov M.M.

Key words: phenol, 2-methylphenol, aniline, 2-methylaniline, methanol, alkylation, nanoscale titanium-ruthenium contact, 2.6-dimethylphenol, 2.6-dimethylaniline, N-,2-dimethylaniline, anisole, comparative analysis.

A comparative analysis of the results of the catalytic activity of oxide and zeolite catalysts obtained by the author and foreign scientists is given. The common and distinctive features of the reaction between phenol, aniline and their ortho-methyl homologs with methanol in the presence of a nanoscale titanium-ruthenium contact were determined.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	12.11.2018
	Son variant	27.03.2019