

2- METİLANİLİNİN METANOLLA ALKİLLƏSMƏ REAKSİYASINDA KATALİZATORUN SABİT İŞİNİN TƏDQIQI

¹AĞAYEV ƏKBƏR ƏLİ oğlu

²MUSTAFAYEVA NAILƏ ABDULLA qızı

³MURADOV MAHAL MƏİL oğlu

Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1-professor, 2-k.f.d., baş müəllim, 3-dosent

Açar sözlər: 2-metilnilin, metanol, alkillaşma, N-2-dimetilanilin, 2,6-dimetilanilin, oksid katalizator, modifikasiya, sabit iş

2-metilnilinin metanolla alkillaşma reaksiyasının müxtəlif katalizatorların [1-2] iştirakında aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, vanadium-xrom-alüminium oksid sistemi daha yüksək katalitik xassələr göstərir. Belə ki, tərkibində kütlə % ilə 3,0-V₂O₅, 7,0-Cr₂O₃ və 90,0-Al₂O₃(VXA) olan oksid katalizatoru reaksiya şəraitində asılı olaraq, N-, 2-dimetilanilin və 2,6-dimetilanilin alınmasında praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Müxtəlif temperaturalarda 2-metilnilinin metanolla qarşılıqlı təsirinin nəticələri 1 sayılı cədvəldə göstərilmişdir. Tədqiqatlar əvvəlki hesabatlarda göstərilmiş qayda üzrə aparılmış və alınan məhsulların analizi Xrom-5 xromatografında və Tesla firmasının BS487B spektrometrində həyata keçirilmişdir. Tərpənməz laylı katalizatoru olan reaktorda VXA katalizatorunun həcmi 10 sm³ olmuş və təcrübələr 1 saat ərzində aparılmışdır.

Alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, 320°C-də 2-metilnilin-metanol sistemində azota (N-) və karbona (C-) görə alkillaşma praktiki olaraq eyni paya malikdir. Məsələn N-ə görə alkillaşma ilə alınan N-, 2-dimetilanilin və N-, N-2-trimetilanilinlərin çevrilmiş 2-metilnilinə görə hesablanmış ümumi çıxımı 50,0% C-yə görə alkillaşmadan alınan 2,6-, 2,4- və digər dimetilnilinlərin ümumi çıxımı isə 49,0% olur. 360°C-də N-alkillaşma məhsullarına görə ümumi selektivliyin C-alkillaşmaya görə ümumi selektivliyə nisbəti 0.1:1.0, 380°C-də isə bu göstərici 0,053:1.0 olur. N-, 2-dimetilanilinə görə yüksək selektivlik (40,0%) 320°C 2,6-dimetilanilinlərə görə selektivlik (83,0%) isə 360°C-də əldə olunur. Bu temperatur-larda 2-metilnilinin birləşlik konversiyası uyğun olaraq 60,0 və 80,5% təşkil edir. Temperaturun 380°C-yə qaldırılması konversiyanı 95,0%-ə qədər artırsa da, 2,6-dimetilanilinə görə selektivliyin azalması 2,4- və digər dimetilnilin çevrilmiş o-toluidinə görə hesablanmış çıxımları cəmini xeyli artırır və əlavə rektifikasiya kalonlarının istifadəsini tələb edir.

Cədvəl 1.

VXA katalizatorunun iştirakında 2-metilnilinin metanolla alkillaşma reaksiyasının nəticələri.

Reaksiyanın şəraiti: θ-1,0 st⁻¹, V=1:3 mol/mol

Göstəricinin adı	Temperatur, °C		
	320	360	380
Çevrilmiş 2-metilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı, %			
N-, 2-dimetilanilin	40,0	6,0	4,0
N-, N-, 2-trimetilanilin	10,0	3,0	1,0
2,6-dimetilanilin	45,0	83,0	81,4
2,4-dimetilanilin	2,5	4,0	7,1
Digər dimetilnilinlər	1,5	2,0	5,5
2-metilnilinin konversiyası, %			95,0

M. F. Ağayev, N. Ə. Mustafayeva, M. Ə. Muradov
Azərbaycan Milli
İctisadçısı

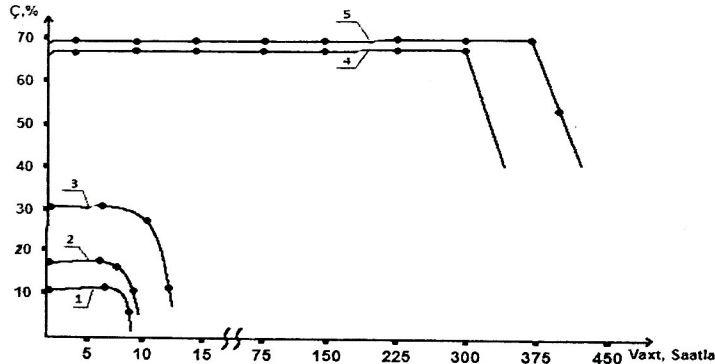
Katalizatorların iştirakında baş verən kimyəvi texnoloji proseslərdə vacib xassələrdən biri onların istismar xassələri, o cümlədən sabit iş müddəti, aktivliyi aşağı düşmüş katalitik sistemlərin regenerasiya qabiliyyəti və aktivliyin bərpası sayılır [3]. Bunu nəzərə alaraq VXA oksid sisteminin fasiləsiz iş rejimi tədqiq edilmiş və prosesdə durulaşdırıcıların təsiri də öyrənilmişdir.

Cədvəl 2

Modifikasiya olunmuş VXA-nın iştirakında 2-metilnilin metanolla alkillaşma reaksiyasının nəticələri.
Reaksiyanın şəraiti: $\theta=1,0 \text{ st}^{-1}$, $\nu=1:3 \text{ mol/mol}$

Göstəricinin adı	Temperatur, °C		
	320	360	380
Çevrilmiş 2-metilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı, %			
N-, 2-dimetilanilin	51,0	6,5	3,0
N-, N-, 2-trimetilanilin	3,5	1,0	-
2,6-dimetilanilin	43,0	87,5	86,0
2,4-dimetilanilin	1,5	2,5	5,5
Digər dimetilnilinlər	-	1,0	3,5
2-metilnilinin konversiyası, %	53,0	80,0	93,0

2-metilnilinin metanolla alkillaşma reaksiyasında durulaşdırıcı kimi hava və müxtəlif həcmdə azotdan istifadə edilmişdir. Azotun prosesdəki həcmi 1 litr katalizatora görə saatda 100-600 litr təşkil etmişdir.



Şəkil. Müxtəlif durulaşdırıcıların iştirakında 2-metilnilinin metanolla alkillaşma reaksiyasında VXA katalizatorlarının sabit işi $T=360^\circ\text{C}$, $\theta=0,8 \text{ st}^{-1}$, $\nu=1:3 \text{ mol/mol}$, 1-durulaşdırıcı olmayan halda, 2-hava, 3,4,5-azot, 5-modifikasiya olunmuş VXA, 1,2,3,4-VXA

Alınmış nəticələr şəkilə əksini tapmışdır. Durulaşdırıcı olmayan halda VXA katalizatorunun sabit iş müddəti cəmi 5 saat, hava mühitində isə 7 saat təşkil edir. Durulaşdırıcı kimi azot götürüldükdə və onun həcmi 100 litr təşkil etdikdə VXA katalizatorunun fasiləsiz iş rejimi iki dəfə artır və 10 saat təşkil edir. İnert durulaşdırıcı olan azotun sərfini 1 litr katalizatora görə 600 litrə qaldırıqda katalizatorun sabit iş müddəti 300 saat təşkil edir. Reaksiya qarışığında 2-metilfenol və metanolun parsial təzyiqləri bir neçə dəfə azaldıqda əsas və yan çevrilmələrin sürəti və payı da

dəyişir və turşu-əəsi mərkəzlərdə adsorbsiya-desorbsiya mərhələləri başlanğıc maddələrin və reaksiya məhsullarının qatılığından asılı olaraq tənzimlənir.

VXA katalizatorunun turşu-əəsi mərkəzlərinin gücünü və quruluşunu dəyişən amillərdən biri də onun modifikasiyasıdır. Buna nail olmaq üçün müxtəlif modifikator və promotorlardan istifadə olunur. Bizim halda promotor rolunu kaliumlu birləşmələr oynamışdır. VXA katalizatorunun sintezində onun tərkibinə 0,1-0,3 kütlə % kalium karbonat əlavə edilmiş və katalizatorun 500-600°C temperaturda közdərlməsində onun kalium oksidi və karbon (IV) oksidə parçalanması güman olunur. Əsasi xassəli promotorun 2-metilfenolun metanolla alkillaşma reaksiyasının nəticələrinə və katalizatorun sabit iş müddətinə təsiri aşağıdakı kimidir.

VXA-dan fərqli olaraq modifikasiya olunmuş oksid katalizatorunun iştirakında 2-metilfenolun konversiyasının 0,5-2,0% azalması, mono N-alkillaşmanın selektivliyinin 320-360°C temperaturda 0,5-11,0% artması, p-C-alkillaşmanın payının 1,0-1,6% azalması digər dimetilnilinlərə görə selektivliyin də qismən aşağı düşməsi müşahidə olunur. Orto C-alkillaşmaya gəldikdə temperaturdan asılı olaraq aşağıdakı dəyişmə baş verir. 320°C-də 2,6-dimetilanilin selektivliyi VXA ilə müqayisədə 2% azalır, 360°C-də 4,5% artır, 380°C-də isə 4,6% çoxalır və 360°C-də əldə olunan nəticə (87,5%) daha yüksək olur (cədvəl 2). Həmin temperaturda modifikasiya olunmuş VXA oksid katalizatorunun sabit iş müddəti VXA oksid sistemi ilə müqayisədə 74 saat çox olur və fasiləsiz alkillaşmanı 374 saat həyata keçirmək mümkündür (şəkil). Şəkiləndə görüldüyü kimi, istifadə olunan katalizatorun tərkibindən və durulaşdırıcının təbiətindən asılı olmayaraq müəyyən müddətdən sonra əsas kriteriya kimi götürülmüş ilkin 2-metilfenola görə hesablanmış 2,6-dimetilanilin çıxımında azalma müşahidə olunur və onun meyl müddəti 2-10 saat təşkil edir. VXA oksid katalizatorlarında dezaktivasiyanın başlandığı anlardan proses dayandırılmış və onların oksidləşdirici regenerasiyası aparılmışdır. Dezaktivasiya olunmuş katalizatorların aktivliyinin bərpası prosesi seçilmiş şəraitdə həyata keçirilir: $T=450^\circ\text{C}$, 1 litr katalizatora görə havanın sərfi 550 litr/saat. Regenerasiya müddəti 3-5 saat. Karbonlu və yüksək temperaturda qaynayan kondensləşmə məhsullarının katalizator səthindən hava axınında yandırılması prosesi ekzotermiki olduğundan bəzi hallarda temperatur sıçrayışları (470-490°C) baş verir ki, onun da qarşısını almaq üçün hava axınının sərfini tənzimləmək lazımdır. Müvafiq regenerasiyalardan sonra katalizatorların xassələri və mexaniki davamlılığı dəyişmir və əvvəlki vəziyyətə qaydır. İstisna hal kimi hava iştirakında alkillaşma reaksiyasını apardıqda dezaktivasiya olunan VXA oksid katalizatoru təşkil edir. Onun əvvəlki xassələrini tam bərpa etmək mümkün olmamışdır. 2-metilnilin, metanol və hava iştirakında baş verən mürəkbə çevrilmələr zamanı VXA oksid katalizatorunun quruluş və tərkibinin həmçinin aktiv mərkəzlərinin dönməyən dezaktivasiyasının baş verdiyi güman olunur.

İşlənmiş və regenerasiya olunmuş katalizatorların məsəmə-struktur xarakteristikalarının müqayisəsi göstərmişdir ki, işlənmiş katalitik sistemlərdə xüsusi səth təzə hazırlanmış və ya regenerasiya olunmuş nümunələrlə müqayisədə xeyli azdır. Bu da katalizator səthində proses zamanı əmələ gələn kondensləşmə məhsullarının və karbonlu birləşmələrin yığılması ilə izah olunur [4]. Regenerasiya prosesində müəyyən edilmişdir ki, dezaktivasiya olunmuş katalizator səthində karbonun miqdarı 3,5 kütlə% qədər olur və onun yandırılması ilə katalizatorun turşu-əəsi xassələri bərpa olunur. Analoji hal digər aromatik aminlərə də aiddir [5].

Tədqiqatların nəticəsi göstərir ki, VXA oksid katalizatorlarının iştirakında 2-metilnilinin metanolla alkillaşma prosesini bir reaktorlu sistemdə və ya reaktor-regeneratorlu qurğuda aparmaq mümkündür. İkinci hal bir qədər bahalı olsa da fasiləsizliyi bir neçə aya qaldırmağa imkan verir. Belə ki, VXA oksid sistemləri dəfələrlə regenerasiya proseslərini aparmağa və katalitik xassələrin bərpası iqtidarındadır. Bir reaktorlu sistemlərdə katalitik aparatın vaxtaşırı regenerator kimi işləməsi təklif olunur. Son qərar iqtisadi hesablamalardan sonra verilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Aghayev A.A., Muradov M.M., Shahtaxtinskaya P.T., Mustafayeva N.A. Alkylation of 2-methylaniline with methanol in the presence of oxide catalyst // European Science Review. № 9-10, 2016, pp. 256-258
2. Агаев А.А., Мустафаева Н.А., Расулов С.Р. Каталитическое взаимодействие 2-метиланилина с метанолом // Нефтепереработка и нефтехимия № 3. М., 2013, с. 20-21
3. Агаев Ə.Ə., Qarayeva İ.Ə., Vəxtiyar F., Abuşova Z.B. 2.6-dimetil-4-propilfenolun dehidrogenləşmə reaksiyasına temperaturun təsiri // Sumqayıt Dövlət Universiteti. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. c.20, №4, Sumqayıt: SDU, 2020, s.22-24; <https://elibrary.ru/item.asp?id=44600574>
4. Tağıyev D.B. Heterogen kataliz neft kimyasında. Bakı: Elm,1992, 248 s.
5. Агаев Ə.Ə., Mustafayeva N.A. Anilin metanolla alkillaşması // Sumqayıt Dövlət Universiteti. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. c.11, №2. Sumqayıt: SDU, 2011, s. 53-55

РЕЗЮМЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОЙ РАБОТЫ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛАНИЛИНА МЕТАНОЛОМ

Агаев А.А., Мустафаева Н.А., Мурадов М.М.

Ключевые слова: 2-метиланилин, метанол, алкилирование, N,2-диметиланилин, 2.6-диметиланилин, оксидный катализатор, модификация, стабильная работа

Исследована стабильная работа ванадий-хром-алюминиевого оксидного катализатора и его модифицированного карбонатом калия образца в реакции алкилирования 2-метиланилина метанолом в присутствии различных разбавителей. В качестве разбавителя использовали воздух и азот в различных объемах (100-600 л/час). В среде азота процесс алкилирования можно непрерывно осуществлять в присутствии ванадий-хром-алюминиевого оксидного катализатора – 300 часов, а над модифицированным катализатором – 374 часа. Поэтому, процесс алкилирования 2-метиланилина метанолом предлагается осуществить в монореакторной, или в комплексной системе-реактор-регенератор.

SUMMARY

STUDY OF STABLE OPERATION OF AN OXIDE CATALYST IN THE REACTION OF ALKYLATION OF 2-METHYLANILINE WITH METHANOL

Aghayev A.A., Mustafayeva N.A., Muradov M.M.

Key words: 2-methylaniline, methanol, alkylation, N, 2-dimethylaniline, 2.6-dimethylaniline, oxide catalyst, modification, stable operation

The stable operation of a vanadium-chromium- aluminum oxide catalyst and its sample modified with potassium carbonate in the alkylation reaction of 2-methylaniline with methanol in the presence of various diluents has been studied. Air and nitrogen in various volumes (100-600 l / h) were used as a diluent. In a nitrogen atmosphere, the alkylation process can be carried out continuously in the presence of a vanadium-chromium-aluminum oxide catalyst for 300 hours, and over a modified catalyst for 374 hours. Therefore, the process of alkylation of 2-methylaniline with methanol is proposed to be carried out in a mono-reactor, or in a complex system-reactor-regenerator.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	19.03.2021
	Son variant	12.04.2021