

UOT 541.128.3

SİRKONİUM TƏRKİBLİ MORDENİT İŞTİRAKİ İLƏ 1-NAFTOLUN ETANOLLA QARŞILIQLI TƏSİRİNİN TƏDQİQİ

Ə.Ə. Ağayev, P.V. Süleymanova, M.K. Nəzərova

Sumqayıt Dövlət Universiteti

AZ 5008 Sumqayıt, 43-cü məhəllə;

e-mail:parvana.suleymanova80@mail.ru; mushgunnazarov@mail.ru

Redaksiyaya daxil olub 28.01.2018

1-Naftolun etanolla alkillaşmə reaksiyasında sirkonium tərkibli sintetik mordenitlərin katalitik xassaları tədqiq edilmiş və bu reaksiyanın alüminiumsuzlaşma dərəcəsinin və modifikatorun qatılığının optimal qiymətlərinin uyğun olaraq $SiO_2/Al_2O_3=18$ və 1.5 kütlə % təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir. Həmçinin katalit sistemin iştirakı ilə 1-naftolun etanolla alkillaşmə reaksiyasına texnoloji rejimin parametrlərinin (temperatur, həcmi sürət və xammal komponentlərinin mol nisbəti) təsiri öyrənilmiş, proses zamanı baş verən əsas və yan əvərilmələrin xarakteri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 1-naftolun etil homoloqlarının əvərilişi sintezi 320-360°C temperatur hündürdə, həcmi sürətin 1.0-1.5 st^l/qiymətlərində və xammaldakı metanolun naftola nəzərən 5-6 dəfə çox mol nisbətində aparılmalıdır. T-340°C, $v=1.0$ st^l, $v=1.5$ mol/mol şəraiti əvərilmiş naftola görə hesablanmış 2-etil-1-naftolun çıxımı 87.6%, 1-naftolun konversiyası isə 40.3% olur.

Açar sözlər: 1-naftol, etanol, alkillaşmə, mordenit, katalizator, 2-etil-1-naftol, 4-etil-1-naftol, selektivlik, çıxım.

GİRİŞ

Naftolların C₁-C₂alkil törəmələri aşırılar, boyalar, baytarlıqda işlədilən K vitaminlarının alınmasında istifadə olunur [1-2]. Naftalin və alkilnaftalinişlərin oksidləşmə, sulfolaşma, oksidasiyadırıcı dekarboksilləşmə proseslərinə, həmçinin tetralonların dehidrogenlaşmə reaksiyasına əsaslanan bu məhsulların alınma üsulları bir sırada qüsurların (çoxmərhələlik, kənar istehsalı) məvcudluğunu, kapital xərcərinin artmasını olduğuna görə geniş yayılmamışdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təcrübələr axan növlü reaktor ilə təchiz edilmiş laborator qurğusunda katalizatorun sabit iş rejimində 1 saat ərzində aparılmış, alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla aparılmışdır. Naftol və onun etil homoloqlarının analizi kombinə edilmiş kalonda (3.6 m x 4.0 mm) həyata keçirilmişdir. Kalonun başlangıç $1/3$ hissəsinin üzərinə 10 % Apiezon M hadḍurulmuşsəli 545 doldurulmuş, yerdə qalan hissəsinə isə

alkilnaftolları almaq üçün perspektivli sayılan üsullardan biri də naftolların spirtlərlə alkillaşmə reaksiyasına əsaslanır. Bu üsul praktiki əhəmiyyət kəsb etsə də onun tədqiqi istiqamətində araşdırımlar az aparılmışdır [3-4].

Məqalədə 1-naftolun etanolla alkillaşmə reaksiyası ilə etilnaftolların sintezinin nəticələri verilir.

xromosorb W üzərinə 10% Karbovoks 20M hadḍurulmuş fazayerləşdirilmişdir. Analiz 120-240°C temperatur hündürlərində temperaturun 8°C/dəq sürəti ilə aparılmışdır. Qazdaşıcı kimi heliumun sərfi 60 ml/dəq olmuş, nisbi xəta isə 3.0% təşkil etmişdir. Vakuum rektifikasiyası ilə alınan təmiz ($\geq 99.0\%$) reaksiya məhsullarının spektral analizi UR-20 və M-80 cihazlarında aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

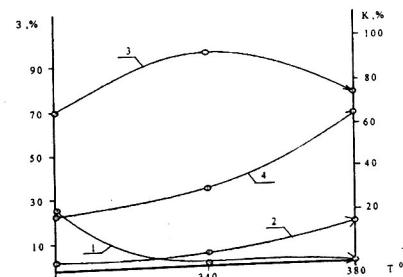
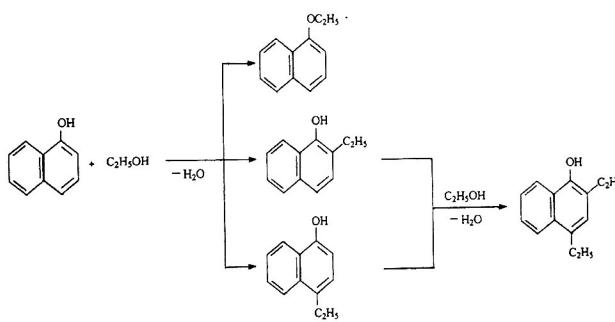
Tədqiqatın ilkin mərhələsində 1-naftolun etanolla alkillesmə reaksiyasına temperatur, verilen xammalın həcmi səriti və xammaldakı komponentlərin mol nisbətinin təsiri göstərilmiş, cədvəllərdə həmçinin alınan katalizatların kimyəvi tərkibi də verilmişdir. Bu nəticələrin təhlilində aydın olur ki, 1-naftolun etanolla qarşılıqlı təsiri mürekkeb olub, bir sıra kimyəvi çevrilmələrin baş vermesi ilə müşahidə olunur. Katalitik qarşılıqlı təsir nəticəsində tərkibində oksigen olan birləşmələr, naftalinin metil və etilhomoloqları və identifikasiya olunmamış maddələr alınırlar. Sonuncunun tərkibində xammal komponentlərinin kondensləşmə məhsullarına da, o cümlədən, perlenquruluşlu birləşmələrə də rast gəlinir.

Tərkibində oksigen olan məhsullara 1- etoksinaftalin, 2-etyl-1-metoksinaftalin, 2-etyl-1-naftol, 4-etyl-1-naftol, dimetilnaftollar, 1-okso-2,2-dietil-1,2-dihidronaftalin aididir. Naftalinin alkilhomoloqları qarşısında naftalindən başqa 1,2-dietilnaftinalın və bəzi metilnaftalinlərə də rast gəlinir. Qaz halında olan məhsullar içərisində dietilefiri, etanal, karbon oksidləri və karbohidrogenler də olur.

Cədvəl 1.Zr,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-naftolun etanolla alkillesmə reaksiyasına temperaturun təsiri. Reaksiya şəraiti: $v=1.0 \text{ st}^{-1}$, $\nu = 1:6 \text{ mol/mol}$

№	Alınan katalizatın kimyəvi tərkibi, kütlə %-la	Temperatur, °C		
		300	340	380
1	1-etoksinaftalin	3.0	0.4	-
2	2-etyl-1-naftol	7.6	16.2	21.4
3	4-etyl-1-naftol	0.3	1.0	1.9
4	dietilnaftollar	-	-	1.0
5	1-okso-2,2-dietil-1,2-dihidronaftalin	0.8	0.4	-
6	naftalin	-	-	1.0
7	1,2-dietilnaftalin	0.4	1.0	3.0
8	alkilnaftalinlər	-	0.5	0.8
9	identifikasiya olunmamış maddələr	-	0.3	0.5
10	çevrilməyən 1-naftol	29.0	23.0	12.5
11	çevrilməyən etanol	47.2	40.3	28.9
12	su	5.0	8.5	10.0
13	gaz+itki	6.7	8.4	19.0
14	Cəmi	100	100	100

Zr, H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-naftolun etanolla alkillesmə reaksiyasına temperaturun təsiri daha çoxdur. Göründüyü kimi, aşağı temperaturda (300-340°C) bu reaksiyadan əsasən tərkibində oksigen olan birləşmələr, xüsusun 1-etyl-1-naftol, 2-etyl-1-naftol, 4-etyl-1-naftol, dimetilnaftollar əmələ gəlir (cədvəl). Bu zaman aşağıda göstərilmiş reaksiyaların baş verdiyi təsdiq edilmişdir. H-mordenitlər məqayisədə sirkoniumla modifikasiya olunmuş mordenit iştirakı ilə alınan oksobirləşmələrin qatlılığı çox deyildir. Katalizatlarda bu birləşmələrin aşağı miqdarda olması çox güman ki, Zr,H-mordenit iştirakı ilə onların daha sürətə çevriləməsi ilə izah olunmalıdır. Belə ki, 1 sayılı cədvəldə verilmiş nəticələrlə [5] məqayisə etdikdə aydın olur ki, 320-360°C temperaturda sirkonium ilə modifikasiya olunmuş mordenit iştirakunda alınan reaksiya məhsullarında oksobirləşmələrin qatlıqları 5-10 dəfə az olur və 0.4-0.8% təşkil edir. 300°C temperaturda 26.5% selektivliklə alınan 1-etyl-1-naftolinin çıxımı 380°C-də heç emir. Bu zaman 2-etyl-1-naftolun selektivliyi uyğun olaraq 67.3%-dən 87.6%-ə qalxır.



Temperaturun 300-dən 340°C-ə qədər artması katalizatorda naftalinin etilhomoloqlarının miqdardını da çoxaldır. Bu birləşmələr görə reaksiyanın selektivliyi təqribən iki dəfə artaraq 340°C-də 5.0% təşkil edir (şəkil). Temperaturun sonrakı artımı 2-etyl-1-naftolun emalə gəlməsinə mənfi təsir göstərir. Belə ki, reaksiyanın bu məhsula görə selektivliyi 360°C-də 71.6%, 380°C-də isə 68.8% təşkil edir. Temperaturun artması ilə katalizatordakı naftalinin etilhomoloqlarının miqdarı çoxalmağa başlayır. Bu birləşmələr 1-naftolun etanoluna qarşıqli təsirinin əsas məhsullarına çevrilirilərlər.

Şəkildən göründüyü kimi temperaturun alınan oksigenli reaksiya məhsullarının selektivliyinə təsiri dəmərəşdir. Beləki, 300°C-də alınan 2-etyl-1-naftol və 4-etyl-1-naftol qarışığına görə reaksiyanın ümumi selektivliyi 70.0% olduğu halda 340°C-də bu görə 93.0%-ə qalxır. Temperaturun sonrakı artımı (380°C) monoetilnaftollara görə ümumi selektivliyi 74.9%-ə qədər azalır və katalizatorda qismən də olsa dietylnaftollara rast gelir (cədvəl 1). Digər tərfdən temperaturun 340°C-dən 380°C-yə qaldırılması naftalin və onun alkil törəmələrinə görə prosesin selektivliyini 16.0%-ə qədər artırır (şəkil).

Temperaturun artması 1-naftolun və etanolun konversiyasını da artırır, qaz halında və perilen quruluşunu alınan məhsulların miqdardına müsbət təsir göstərir.

2-etyl-1-naftolun çevrilmiş 1-naftola görə hesablanmış çıxmı 67.3-87.6% olduğu halda onun çevrilmis spirtə görə hesablanmış çıxmı çox deyildir (14.9-20.4%). Bu da prosesdə spirtin kanar çevrilmələrinin payının çox olduğunu göstərir. Dediklərimiz 1 sayılı cədvəldə verilmiş maddi balanslardan da ayəni görünür. 2-etyl-1-naftolun başlangıç naftola görə hesablanmış çıxmaları göldikdə onlar kifayət qədər yüksək olub (16.6-46.4%) praktiki əhəmiyyət kəsb edirlər.

Verilən xammalın həcmi sürətinin reaksiyanın göstəricilərinə təsiri 2 sayılı cədvəldə öz əksini tapmışdır. Verilən xammalın həcmi sürətinin 0.5 st^{-1} -dən 1.0 st^{-1} -ə qaldırılması ilə 1-naftolun konversiyası qismən azalsa (6.2%) da məqsədi məhsula görə reaksiyanın selektivliyi 83.6%-dən 87.6%-ə qədər artır.

Cədvəl 2. H-mordenit iştrəkündə 1-naftolun etanolla etilştega reaksiyasına verilen xammalın həcmi, sürəti və xammalın komponenlərinin mol nisbətinin təsiri, reaksiyanın temperaturu 340°C

Reaksiyanın şəraitü	1-naftolun konversiyası, %	Çevriliş 1-naftola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxmı, %					Oksidatörənən
		1-ətiksi-naftolin	2-etyl-1-naftolin	4-etyl-1-naftolin	1,2-dietyl-naftolin	nafthalin və onun alkil mənzərəsi	
Həcmi sürəti, v, st^{-1}							
0.5	46.5	1.6	82.6	7.0	4.0	3.0	0.5
1.0	40.3	2.1	87.6	5.4	2.0	1.0	1.0
1.5	33.2	5.0	87.0	3.0	2.0	0.5	1.5
2.0	29.0	7.0	88.0	2.0	1.0	-	1.5
1.0	1.3	24.5	91.0	2.8	1.5	1.0	1.0
1.0	1.7	48.8	3.0	86.0	2.5	1.0	1.0
1.0	1.9	54.9	3.0	80.0	5.5	6.5	3.0

Aparılmış tədqiqatlar nticəsində Zr,H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 1-naftolun etanolla alkillaşma reaksiyası üçün alverişli reaksiya şəraiti seçilmişdir: $T=340^{\circ}\text{C}$, $v=1.0 \text{ st}^{-1}, \nu=1.5 \text{ mol/mol}$. Seçilmiş şəraitdə 2-etyl-1-naftolun çəvrimiş və başlangıç 1-naftola görə hesablanmış çıxular uyğun olaraq 87.6% və 35.3%, naftolun birdəfəlik konversiyası isə 40.3% təşkil etmişdir. Prosesda alınan 1-etoksinafthalin və 4-etyl-1-naftolun da ümumi selektiviliyin kifayət qədər olması (8.5%)

ƏDƏBİYYAT

- Rodd E.H. Hydrogenated naphthalenes and their derivatives in thorpes. // Dictionary of Applied Chemistry Ed.VIII. London,1977,pp. 412-441.
- Жижкина Е.Г., Одыаков В.Ф., Матвеев К.И. Катализитическое окисление 2,3,6 триметилфенола и 2-метил-1-нафтола в соответствующие парахиноны кислородом в присутствии растворов Mo-V фосфорных гетерополикислот-ключевые стадии синтеза витаминов E и K. //Катализ в промышленности. 2005, №6, с.119-125.
- Агаев А.А., Назарова М.К. Катализитическое алкилирование 1-нафтола

метанолом. //Журнал прикладной химии. 2003, т.76, №4, с.579-581.

- Kulkarni S.J., Marthy S.R., Nagaiah K.M., Subrahmanyam K.V. Alkylatoin of 1-naphthol with methanol over modified zeolites. // Microporous and Mesoporous materials 21 1998, vol.21, pp.53-57.
- Suleymanova P.V. 1-naftolun etanolla alkillaşması. //Funksional monomerler və xüsusi xassalları polimer materialları: Problemlər, perspektivlər və praktiki baxışlar. Beynəlxalq elmi konfransın materialları, Sumqayıt 15-16 noyabr 2017, s.98.

REFERENCES

- Rodd E.H. Hydrogenated naphthalenes and their derivatives in thorpes. Dictionary of Applied Chemistry Ed.VIII. London,1977,pp. 412-441.
- Jijina E.G., Odyakov V.F., Matveev K.I. Catalytic oxidation of 2,3,6 trimethylphenol and 2-methyl-1-naphthol into appropriate parahinones by oxygen in the presence of Mo-V phosphorus heteropolyacids as key stages of E and K vitamins. Kataliz v promishlennosti - Catalysis In Industry. 2005, no. 6, pp.119-125. (In Russian).
- Aliyev A.A., Nazarova M.K. Catalytic alkylation of 1-naphthol by methanol. Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry . 2003, vol. 76, no. 4, pp. 579-581.
- Kulkarni S.J., Marthy S.R., Nagaiah K.M., Subrahmanyam K.V. Alkylatoin of 1-naphthol with methanol over modified zeolites. Microporous and Mesoporous materials. 1998, vol. 21, pp. 53-57.
- Suleymanova P.V. Alkylation of 1-naphthol by ethanol.Functional monomers and polymer materials of special purpose. Materials of international scientific conference. Sumqayıt 15-16 nov. 2017, p. 98. (In Azerbaijan).

RESEARCH INTO INTERACTION OF 1-NAPHTHALINE BY ETHANOL IN THE PRESENCE OF ZIRCONIUM-CONTAINING MORDENIT

A.A. Agayev, P.B. Suleymanova, M.K. Nazarova

Sumgait State University

43 block, Sumgait, AZ 5008, Azerbaijan

e-mail:parvana.suleymanova8@mail.ru; mushgunaznazarova@mail.ru

Research into catalytic properties of zirconium-containing synthetic mordenite in the alkylating reaction of 1-naphthaline by ethanol was carried out which made it possible to establish optimal values of the module of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$ dealuminized zeolite and 1.5 mass. zirconium concentration. With the presence of this catalytic system, it became possible to study effect of various technological mode parameters on reaction and behavior of main and lateral conversions in terms of the process. It revealed that optimal conditions for synthesis of ethyl homologues of 1-naphthaline are $320^{\circ}\text{C}-360^{\circ}\text{C}$ temperature, weight hour space velocity $1.0-1.5 \text{ st}^{-1}$ and 5-6 times mol surplus in respect of naphthaline raw material. Cases cited below ($T=340^{\circ}\text{C}$, $v=1.0 \text{ st}^{-1}$, $v=1.5 \text{ mol/mol}$) go to show that 2 ethyl 1-naphthol as per 1-naphthol makeup 87.6%, and 1-naphthol conversion is 40.3%.

Keywords: 1-naphthol, ethanol, alkylating, mordenite, catalyst, 2-ethyl-1-naphthol, 4-ethyl-1-naphthol, selectivity and yield.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ 1-НАФТОЛА С ЭТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО МОРДЕНИТА

А.А. Агаев, П.В. Сулейманова, М.К. Назарова

Сумгайтский государственный университет
Сумгайт, 43 квартал, AZ 5008, Азербайджан,

e-mail:parvana.suleymanova8@mail.ru; mushgunaznazarova@mail.ru

Исследованиею каталитических свойств цирконийсодержащего морденита в реакции алкилирования 1-нафтола этанолом установлены оптимальные значения модуля dealuminированного цеолита $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$ и концентрации циркония 1.5 мас.%. В присутствии данного катализатора изучено влияние различных параметров технологического режима (температуры, объемной скорости и мольного соотношения компонентов сырья) на показатели реакции и протекание основных и побочных превращений в условиях процесса. Установлено, что оптимальными условиями синтеза этиловых гомологов 1-нафтола являются температура $320-340^{\circ}\text{C}$, объемная скорость $1.0-1.5 \text{ st}^{-1}$ и пяти- шестикратный мольный избыток метанола по отношению к нафтолу в сырье. Так, при $T=340^{\circ}\text{C}$, $v=1.0 \text{ st}^{-1}$, $v=1.5 \text{ mol/mol}$ выход полученного 2-этил-1-нафтола в расчете на прореагировавший 1-нафтол составляет 87.6%, а конверсия 1-нафтола равна 40.3%.

Ключевые слова: 1-нафтол, этанол, алкилирование, морденит, катализатор, 2-этил-1-нафтол, 4-этил-1-нафтол, селективность, выход.