

UOT 547.592.661.7

G.Z.Heydərli

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev
adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
heyderligunay6@gmail.com*

PIROLİZ PROSESİNİN C₄-FRAKSİYASININ DİMERLƏŞMƏ MƏHSULLARI ƏSASINDA ALINMIŞ p-ALKİLFENOLUN SİRKƏ TURŞUSU İLƏ ASİLLƏŞMƏ REAKSİYALARI

Açar sözlər: C₄-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları, alkilləşmə, p-alkilfenol, sirkə turşusu, asilləşmə, alkilasetofenon, nanokataliz, fotostabilizator, polistirol

Aşağı oktanlı benzinlərin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C₄-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə fenolun katalitik alkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Alkilləşmə reaksiyası nəticəsində məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə temperaturun, vaxtin, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının təsiri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, fenolun piroliz prosesinin C₄-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə KY-23 katalizatoru iştirakında alkilləşmə reaksiyasının tapılmış səmərəli şəraitində məqsədli məhsulun çıxımı götürülən fenola görə 65.8%, seçicilik məqsədilə məhsula görə 92.7% olur. Sintez olunmuş p-alkilfenolun nano-ölçülü ZnCl₂ katalizatoru iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyaları nəticəsində alkilasetofenonlar alınaraq polistirolda fotostabilizator kimi yoxlanılmışdır.

Г.З.Гейдарли

РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ n-АЛКИЛФЕНОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДИМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ - С₄ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА, УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Ключевые слова: продукты димеризации фракции-С₄, алкилирование, уксусная кислота, ацилирование, нанокаталитическая система, полистирол, фотостабилизатор

Были исследованы реакции каталитического алкилирования фенола продуктами димеризации фракции-С₄, полученные в процессе пиролиза низкооктанового бензина. Изучены влияния температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора на выход и селективность целевых продуктов реакций алкилирования. Установлено, что при оптимальных условиях реакции алкилирования фенола продуктами димеризации фракции-С₄ процесса пиролиза в присутствии катализатора КУ-23 выход целевого продукта составил 65.8% по взятому фенолу, селективность 92.7% по целевому продукту. В результате

ацилирования синтезированных п-алкилфенолов уксусной кислотой использованием в качестве катализатора наноразмерного $ZnCl_2$, получен алкилацетофенон который был испытаны в качестве фотостабилизатора к полистиролу.

G.Z.Haydarli

THE ACYLATION REACTIONS OF *p*-ALKYLPHENOL OBTAINED ON THE BASIS OF DIMERIZATION PRODUCTS OF FRACTION C₄ IN THE PROCESS OF PYROLYSIS WITH ACETIC ACID

Keywords: *the products of dimerization of C₄ fraction, alkylation, p-alkylphenol, acetic acid, acylation, alkylacetophenons, nanocatalyst, photostabilizer, polystyrene*

The reactions of catalytic alkylation of phenol, by the products of dimerization of the C₄ fraction (after isolation of the divinyl), obtained during the pyrolysis of low-octane gasolines, were studied. As a result of the alkylation reaction, the effects of temperature, reaction time, molar ratio of starting components, amount of catalyst on yield and selectivity of the product were studied. It was found that during the reaction of alkylation of phenol by products of dimerization of the C₄ fraction of the pyrolysis process, under optimum conditions, the yield of the desired product was 65.8% for the phenol taken and the selectivity 92.7% for the target product. Alkylacetophenones were obtained as a result of acylation reactions of p-alkylphenol with acetic acid in the presence of nano-sized $ZnCl_2$ catalyst and tested as a photostabilizer in polystyrene.

Giriş

Polimer materiallara, kauçuklara, yağlara və yanacaqlara əlavə olunan stabilizatorların, antioksidantların, aşqarların və digər kimyəvi əlavələrin alınmasında alkilfenollar və onların çevrilmələri xüsusi yer tutur [1-6]. Təsadüfi deyil ki, hazırda sənayedə istifadə olunan kimyəvi əlavələrin xeyli hissəsi alkilfenollar əsasında alınır [7-10].

İstifadə olunan alkilfenolların əksəriyyəti fenolun polimerdistillat ilə alkilləşməsindən alınır. Son vaxtlar polimerdistillatın istifadəsi başqa səmtə yönəldiyindən (polimerdistillat destruksiyaya uğradılaraq benzinə komponent kimi istifadə olunur) fenolun alkilləşmə reaksiyaları sahəsində alkilləşdirici agent qılığı yaranmışdır.

Təqdim olunan məqalədə KY-23 katalizatoru iştirakında aşağı oktanlı benzinlərin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C₄-fraksiyasının dimerləşmə məhsullarının 100-190°C fraksiyası (İDF) ilə fenolun alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən, alınmış *p*-alkil(C₈-C₁₂)-fenolun aktiv komponenti nano-ölçülü $ZnCl_2$ olan katalitik sistemdə sirkə tuşusu ilə asilləşmə reaksiyası aparılaraq alkilasetofenonların alınmasından bəhs edir.

Təcrübi hissə

Təcrübələrin aparılması üçün ilkin xammal kimi fenoldan, İDF-dən sirkə turşusundan istifadə edilmişdir. Fenol istifadədən qabaq atmosfer təzyiqində qovularaq təmizlənilmişdir.

Fenol ilə alkilləşdirici agent kimi aşağı oktanlı benzinin pirolizi prosesindən alınan divinilsizləşdirilmiş C₄-fraksiyاسından (BİF) istifadə edilmişdir. BİF-nın seolit katalizatoru üzərində dimerləşməsindən 40.5% izobutilenin oliqomerləri alınır. İlkin xammalda izobutilenin dimerinin və trimerinin qatılığını artırmaq məqsədi ilə alkilləşmə reaksiyaları üçün izobutilenin oliqomerlərinin 100-190°C fraksiyاسından (İDF) istifadə edilmişdir.

İDF-nın fiziki-kimyəvi göstəriciləri: $T_{qay.} = 100-190^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1.4473$; $\rho_4^{20} = 0.8167$; mol.küt. = 120.

Alkilləşmə reaksiyası üçün katalizator kimi kationit KY-23 (ГОСТ 20298-74) istifadə olunmuşdur.

KY-23 istifadədən qabaq sudan azad olmaq üçün 110°C-dək qızdırılır. İş prosesində temperaturun təsiri ilə katalizatordan sulfoqrupun ayrılması və onun üzərinə qətranabənzər maddələrin toplanması nəticəsində katalizatorun fəallığı aşağı düşür. Bu zaman KY-23 katalizatoru 2-4%-li xlorid turşusu ilə regenerasiya olunur və yenidən istifadə olunur.

Fenolun İDF ilə alkilləşmə reaksiyaları üçboğazlı kolbada həyata keçirilmişdir.

Fenol və katalizator hesablanmış miqdarda termometr, qarışdırıcı və damcı qılı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya doldurulur. Reaksiyanın temperaturu 45°C-ə çatdıqda qarışığın üzərinə damla-damla İDF əlavə olunur. Sonra komponentlər qarışığının temperaturu 60-140°C-ə qədər qaldırılır və 2-8 saat müddətində qarışdırılır. Reaksiyanın sonunda qarışq isti halda (40°C-də) katalizatordan süzülüb ayrılır və alkilat rektifikasiyaya göndərilir.

Rektifikasiya nəticəsində ilk önce reaksiyaya girməyən İDF və fenol (200°C-dək), sonra isə aşağı təzyiqdə (5 mm c.st.) məqsədli məhsul və digər alkilləşmə məhsulları ayrılır. Alınmış məhsulların fiziki-kimyəvi xassələri, kimyəvi quruluşları və tərkibləri təyin edilir.

Reaksiya və rektifikasiya məhsullarının xromatoqrafik analizi LXM-72 xromatoqrafında həyata keçirilmişdir. Kalonun uzunluğu 2 m, bərk daşıyıcı kimi turşu ilə yuyulub dimetiklorsilanla silanlaşdırılmış 0.2±0.25 mm ölçüdə xromaton N-AW-DMC, hərəkətsiz fazə kimi 5%-li SE-30 metilsilosan elastomeri götürülmüşdür. Kalonun ilkin temperaturu 50°C, son temperaturu 280°C, programlaşmanın sürəti 10°C/dəq, helium qazının sürəti 50 ml/dəq, buxarlandırıcının temperaturu 250°C, detektorun temperaturu 300°C, diaqram lentinin sürəti 60 mm/saat.

Hər iki halda – ilkin və son məhsulların tərkiblərinin %-lə miqdarının

hesablanması üçün ümumi piklərin sahələrinin cəminin 100% qəbulu əsas götürülmüşdür.

Reaksiya məhsullarının spektrləri Almanıyanın “BRUKER” firmasının ALPHA IQ-Furye spektrometrində Se/Zn kristalı üzərində, dalğa ədədi 600-4000 sm^{-1} diapazonunda çəkilmişdir. H^1 NMR spektrləri “Bruker” firmasının (Almaniya) Furye spektrometrində 300.18 MHs tezliyində, otaq temperaturunda deyteriumlaşmış benzol məhlulunda çəkilmişdir. Siqnalların (p.p.m) kimyəvi sürüşmələri tetrametilsilana nisbətən götürülmüşdür. Müxtəlif struktur fragmənlərin protonlarının nisbi tərkibləri spektrlərin müvafiq zolaqlarındakı piklərin sahələrini integrallaşdırmaqla təyin edilir.

Sintez olunmuş məhsulların sıxlığı (ρ) ASTM D5002 üsulu ilə AntonPaar firmasının “DMA 4500M” cihazında, şüasındırma əmsalı (n_D^{20}) refraktometrik üsulla AntonPaar firmasının “Abbemat 500” cihazında təyin edilmişdir.

Nəticələrin müzakirəsi

p-Alkilfenolun alınmasının səmərəli şəraitini tapmaq üçün reaksiyanın temperaturunun, vaxtının, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə təsiri araşdırılmışdır.

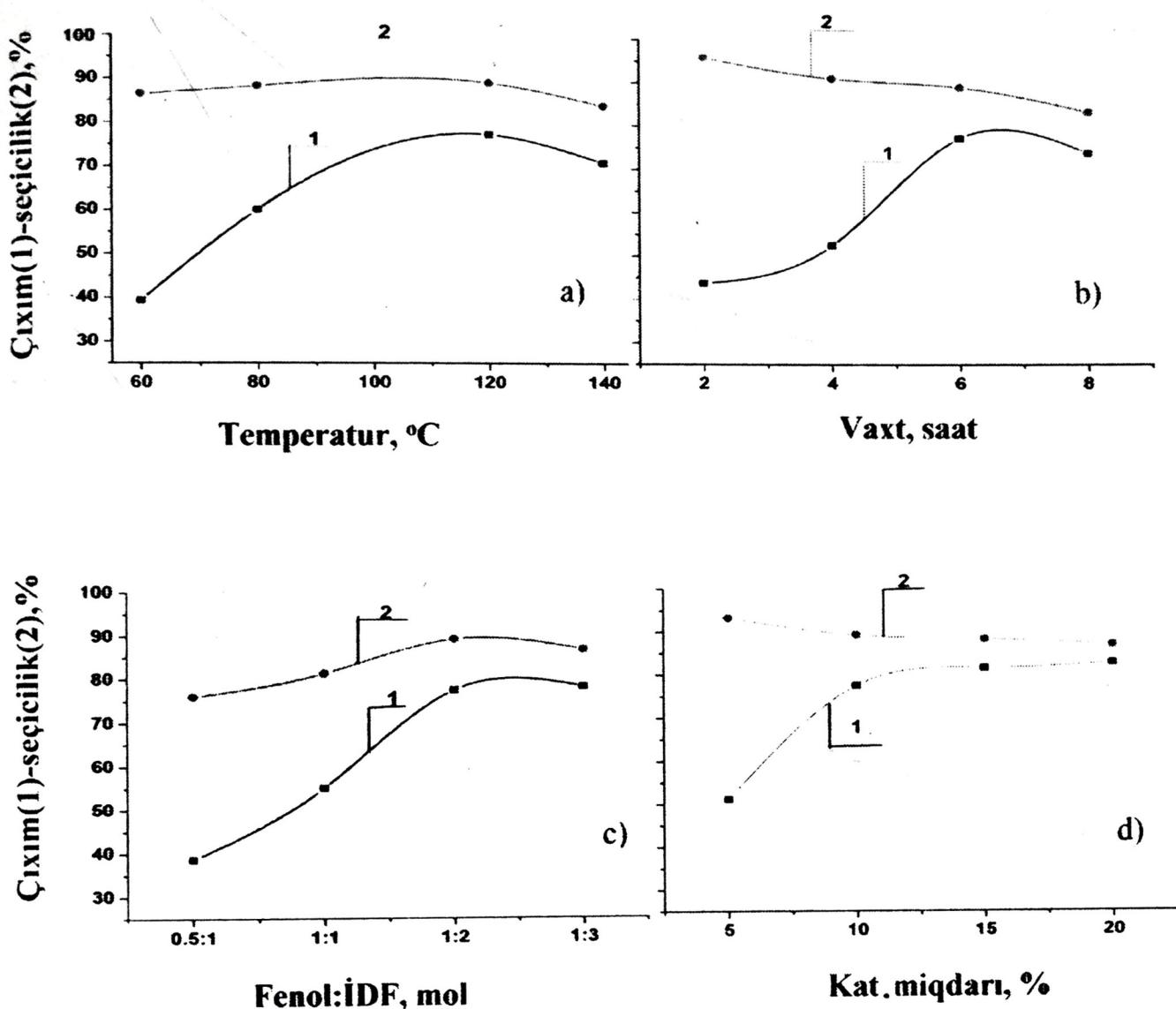
Alkilləşmə reaksiyasının temperaturu 60-dən 140°C-dək, müddəti 2-8 saat qiymətlərində, fenolun İDF-na mol nisbəti 0.5:1-dən 1:3-dək, katalizatorun miqdarı 5-20% hədlərində tədqiq olunmuşdur.

Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında İDF ilə alkilləşmə reaksiyalarının nəticələri şəkildə verilir.

Şəkildən görünür ki, reaksiyanın temperaturunun 60-dən 120°C-dək artırılması ilə çıxım 39.3-dən 77.6%-dək (götürülən fenola görə), reaksiyanın seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 86.4-89.4% həddində dəyişir. Temperaturun 140°C-dək artırılması ilə məqsədli məhsulun müvafiq olaraq çıxımı 71.3%, seçicilik isə 84.4% olur.

Məqsədli məhsulların çıxımına təsir edən vacib amillərdən biri de reaksiyanın getmə müddətidir. Şəkildən görünür ki, reaksiya müddətinin 2-4 saat qiymətlərində çıxım 43.8-59.6%, seçicilik isə 96-91.7% olur. Reaksiya müddətinin 5 saat qəbul olunması daha məqsədə uyğundur. Bu zaman çıxım və seçicilik məqsədə uyğundur.

Göstəricilərdən məlum olur ki, komponentlər qarışığında fenolun İDF-na mol nisbəti 1:2 götürülməsi daha məqsədə uyğundur. Belə ki, bu zaman məqsədli məhsulun çıxımı 77.6%, seçicilik isə 89.4% olur. İlkin komponentlər qarışığında fenolun və ya İDF-nin qatılığının artırılıb azalması ilə məqsədli məhsulun çıxımında və reaksiyanın seçiciliyində elə bir ciddi nəticəyə nail olmaq olmur. İDF-nin qatılığını 3-4 dəfə artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 2-3% artmış olur. Lakin bu texnoloji və iqtisadi baxımdan səmərəli deyil. Bu zaman



Şəkil. p-Alkilfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətlərindən (c) və katalizatorun miqdardından (d) asılılıq əyriləri

seçiciliyin xeyli aşağı düşməsi müşahidə olunur ki, bu da alkilləşmə reaksiyası nəticəsində 2-mono, 2,4-, 2,6-di və 2,4,6-üç-əvəzlənmiş alkilfenolların alınması ilə izah olunur.

İlkin komponentlər qarışığının katalizatorun miqdarının məqsədli məhsulun çıxımına və reaksiyanın seçiciliyinə təsiri də önemlidir. Şəkildən görünür ki, katalizatorun miqdarının 10% (götürülən fenola görə) qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı 77.6%, seçicilik isə 89.4% olur. Götürülən katalizatorun 15-20% qiymətlərində isə çıxım 81.7-83.0%, seçicilik isə müvafiq olaraq 87.2-88.3% olur.

Beləliklə, fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında İDF ilə fasiləli laboratoriya qurğusunda alkilləşmə reaksiyası üçün səmərəli şərait tapılmışdır:

temperatur 120°C , reaksiyanın müddəti 5 saat, fenolun İDF-na mol nisbəti 1:2, katalizatorun miqdarı – 10%. Bu şəraitdə *p*-alkil($\text{C}_8\text{-C}_{12}$)-fenolun götürülen fenola görə çıxımı 77.6%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 99.4% təşkil edir.

Sintez olunmuş *p*-alkilfenolun kimyəvi quruluşu ${}^1\text{H}$ NMR və İQ spektroskopik üsullarla təyin edilmişdir.

p-Alkilfenolun ${}^1\text{H}$ NMR spektrində sinqlet CH_3 qrupu 1.20 ppm , karbohidrogen həlqəsinin yayılmış sinqleti 1.77 ppm , OH - qrupu və multiplet 1.4 əvəzlənmiş benzol həlqəsi $5\text{-}6 \text{ ppm}$ zolağında müşahidə olunmuşdur.

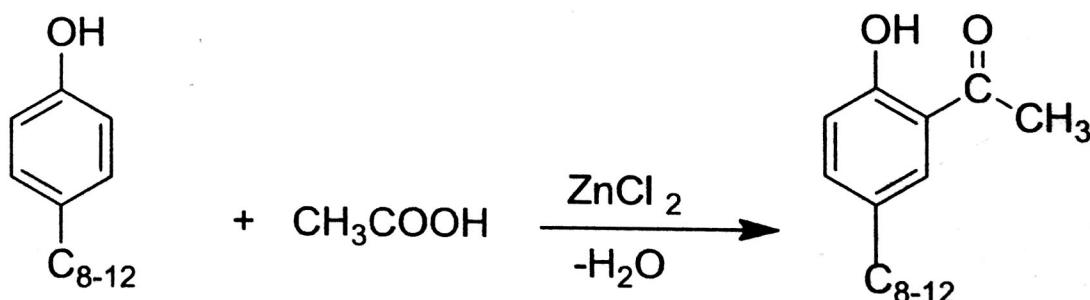
p-Alkilfenolun İQ spektrində aşağıdakı zolaqlar müşahidə olunmuşdur: 1505 , $1592\text{-}1610 \text{ sm}^{-1}$ (benzol həlqəsi), 3010 , 3030 sm^{-1} ($\text{CH}_2=$ valent sürüşməsi), 825 sm^{-1} ($\text{CH}_2=$ deformasiya sürüşməsi); OH - qrupu 1240 sm^{-1} və $3100\text{-}3500 \text{ sm}^{-1}$ zolaqlarında müşahidə olunur. Hem-əvəzolunmuş üçlü karbonun C–H valent sürüşmələri $2920\text{-}2845 \text{ sm}^{-1}$ zolaqlarında, eyni zamanda CH_2 xarakterizə edən 1108 , 1345 sm^{-1} zolaqlarında müşahidə olunur. Metil qrupları 1370 və 1460 sm^{-1} deformasiya sürüşmələri ilə xarakterizə olunur.

p-Alkil($\text{C}_8\text{-C}_{12}$)-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri 1 sayılı cədvəldə verilir.

Cədvəl 1. *p*-alkil($\text{C}_8\text{-C}_{12}$)-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri

Struktur formulu	$T_{\text{qayn.}} \text{ } {}^{\circ}\text{C}/$ 5 mm c.st.	n_D^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə (orta)
	140-160	1.4450	1.0135	280

Növbəti mərhələdə *p*-alkil($\text{C}_8\text{-C}_{12}$)-fenolun sirkə turşusu ilə reaksiyası həyata keçirilmişdir.

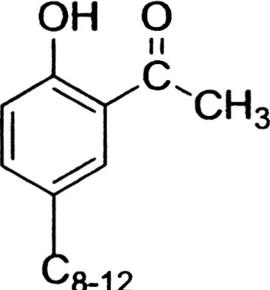


İlkin xammal kimi *p*-alkil(C₈-C₁₂)-fenoldan və buzlu sirkə turşusundan istifadə olunmuşdur.

Asilləşmə reaksiyası üçün katalizator kimi nano-ölçüyə gətirilmiş (60-70Å) ZnCl₂ istifadə edilmişdir.

p-Alkil(C₈-C₁₂)-fenolun asilləşmə reaksiyası aşağıdakı qaydaya əsasən aparılır: üçboğazlı kolbaya 16.5 q (0.12 mol) nanoölçülü ZnCl₂ və 21.4 q (0.1 mol) *p*-alkil(C₈-C₁₂)-fenol yerləşdirilib qarışdırılır və tədricən temperatur artırılır. Temperatur 100°C-yə çatdıqda, qarışığa 16.5 q (0.27 mol) buzlu sirkə turşusu əlavə edilir və temperatur 120-160°C-yə qədər artırılır, 20-60 dəqiqə qarışdırılır. Asilləşmə reaksiyası başa çatdıqdan sonra qarışq 10%-li HCl məhlulu ilə yuyulur və sonra aşağı təzyiqdə qovulur. Alınmış məhsul etanol ilə yuyulduqdan sonra fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir. Məqsədli məhsulun çıxımı götürülən alkilfenola görə 68.7% təşkil edir.

Cədvəl 2. 2-Hidroksi-5-alkil(C₈-C₁₂)-asetofenonun fiziki-kimyəvi xassələri

Kimyəvi quruluşu	T _{qayn.} °C/ 10 mm c.st.	n _D ²⁰	p ₄ ⁴⁰	Mol. kütlə (orta)
	167-171	1.5735	1.0190	256

2-Hidroksi-5-alkil(C₈-C₁₂)-asetofenon (AAF) polistirolun (PS) fotooksidləşməsinə stabilləşdirici təsirini öyrənmək məqsədilə 2,4,6-üçlü-butilfenol etalon olaraq götürülmüş, “PS+AAF”, “PS+2,4,6-üçlü-butilfenol” sistemlərindən istifadə edilmişdir. 0.5 küt.%-i 2-hidroksi-5-alkil(C₈-C₁₂)-asetofenon və 2,4,6-üçlü-butilfenol əlavə edilmiş polistirolun benzoldakı məhlulundan \approx 30mkm qalınlığında nümunələr hazırlanmışdır. Plastinkalar PRK-2 civə lampası ilə şüalandırılmışdır. Lampa ilə nümunə arasındakı məsafə 0.2 m-dir. Nəticədə müəyyən edilmişdir ki, asetofenonlar əlavə edilmiş polistirol nümunələrinin 8 saat fotosüalanmadan sonra optiki sıxlıqlar sabit qalır.

“PS+AAF” və “PS+2,4,6-üçlü-butilfenol” sistemləri fotosüalandırılmış, onların stabilləşdirici təsir effektləri (STE) hesablanmış və nəticələri 3saylı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3. PS-la 0.5 küt.%-i AAF və 2,4,6 üçlü butilfenol əlavə edilmiş sistemlərin stabilizirici təsir effekti

İnhibitor	STE
2,4,6-üçlü-butilfenol	3.2
AAF	4.7

Cədvəldən görünür ki, AAF-ın STE-i məlum fotostabilizator 2,4,6-üçlü-butilfenolun STE-indən yüksəkdir və bu məqsəd üçün tövsiyə oluna bilər.

Nəticələr

1. Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında İDF ilə alkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın optimal şəriatində – 120°C temperaturda, 4.5 saat müddətində, fenolun İDF-ə 1:2 mol nisbətində, katalizatorun 10% qiymətində *p*-alkil(C₈-C₁₂)-fenolun çıxımı götürülən fenola görə 80.4%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 95.7% olur.

2. *p*-Alkil(C₈-C₁₂)-fenolun nano-ölçülü ZnCl₂ katalizatoru iştirakında sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyası 140°C temperaturda, 35 dəq. müddətində asilləşmə reaksiyaları nəticəsində 68.7% çıxımla` 2-hidroksi-5-alkilasetofenon alınıb polistirolda fotostabilizator kimi sınaqdan çıxarılmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.Б. Поиск катализатора алкилирования фенола олефинами. // Химия и технология топлив и масел, 2003, №1, с.61-63.
2. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мехтиева Г.М., Агаева М.А. Получение аминометилированных производных алкилфенолов и исследование их антимикробных свойств в моторном масле // Журн. прикл. химии. 2007, т.80, вып. 4, с.681-686.
3. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б., Бабаева Р.К. Синтез метилциклоалкилпирокатехинов // Азербайджанский химический журнал, 2006, №4, с.106-112.
4. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Азимова Р.К., Абасов С.И. Взаимодействие фенола циклодимерами изопрена в присутствии Цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой // Нефтехимия, 2012, т.52, №1, с.1-5.
5. Tachrim, Z., Wang, L., Murai, Y., Yoshida, T., Kurokawa, N., Ohashi, F., Hashimoto, M. Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // Catalysts, - 2017, №7, p. 12-40
6. Guofang Gao, Qian Zhao, Cheng Yang, Tingshun Jiang. *p*-Toluenesulfonic acid functionalized imidazole ionic liquids encapsulated into bismuth SBA-16 as high-efficiency catalysts for Friedel-Crafts acylation reaction // Dalton

- Transactions, 2021, Volume: 50, Issue: 17, pp 5871-5882.
7. *Durán-Peña, M. J., Botubol-Ares, J. M., Hanson, J. R., Hernández-Galán, R., & Collado, I. G.* Efficient O-Acylation of Alcohols and Phenol Using Cp₂TiCl as a Reaction Promoter // European Journal of Organic Chemistry, - 2016. №21, p.3584–3591.
8. *Hu, J., Adogla, E. A., Ju, Y., Fan, D., & Wang, Q.* Copper-catalyzed ortho-acylation of phenols with aryl aldehydes and its application in one-step preparation of xanthones // Chemical Communications,- 2012, №48, p.11256-11258.
9. *Al-Janabi, K. W. S., Alazawi, F. N., Mohammed, M. I., Kadhum, A. A. H., & Mohamad, A. B.* Direct Acetylation and Determination of Chlorophenols in Aqueous Samples by Gas Chromatography Coupled with an Electron-Capture Detector // Journal of Chromatographic Science, - 2012, №50, 564–568.
10. *Tachrim, Z., Wang, L., Murai, Y., Yoshida, T., Kurokawa, N., Ohashi, F., Hashimoto, M.* Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions // Catalysts, - 2017, №7, p. 12-40.

Redaksiyaya daxil olub 30.06.2021