

UOT 544.653.1

DOI 10.54758/16801245_2021_21_4_27

2.6 DİMETİL-4-ETİLFENOLUN SİNTEZİ VƏ ONUN DEHİDROGENLƏŞMƏ REAKSİYASINDA OKSİD KATALİZATORLARININ AKTİVLİYİNİN TƏDQIQI

¹QARAYEVA İRADƏ EYVAZ qızı
²ŞİRİNOV PƏNAH MƏHƏMMƏD oğlu
³ABDULƏZİMOVA ZƏMİNƏ ÜLKƏR qızı
⁴ŞİRİNOVA ŞƏMS RƏCƏB qızı

Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1-dosent, 2,3 - baş müəllim, 4- dissertant
iradeqarayeva71@gmail.com

Açar sözlər: 2.6-dimetilfenol, etanol, alkiləşmə, 2.6- dimetil-4-etilfenol, dehidrogenləşmə, 2.6-dimetil-4-vinilfenol, oksid katalizatoru, aktivlik, selektivlik.

Dimetilfenolların istifadə sahələri genişdir. Onlar əsasında insektisidlər, polimer materiallar, vitaminlər, dərman preparatları, ətirli maddələr istehsal olunur [1.2]. Onların etil və propil törəmələrindən polimer kimyası üçün böyük əhəmiyyət kəsb edən monomerlərin sintezində geniş istifadə olunur [3-5]. Fenol, krezol və ksilenolların vinil və allil törəmələrinin alınmasında işlədilən fenolların etil- və propil- homoloqları dehidrogenləşmə prosesi nəticəsində bu monomerlərin əldə olunması üçün əlverişli üsullardan bəlkə də birincisi sayılır. Bu sahədə universitetdə də məqsədyönlü tədqiqatlar aparılır [5-6].

Məqalədə 2.6-dimetil-4-etilfenolun 2.6-dimetilfenol və etanol əsasında sintezinin və onun dehidrogenləşmə reaksiyasında tədqiq edilmiş oksid katalizatorlarının aktivliyinin nəticələri verilir.

Təcrübələr axar novlu katalitik reaktorda aparılmış, alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla həyata keçirilmişdir. Ksilenollar və onların etil törəmələrinin qarışığı xromatoqrafik yolla üzərində dimetilfitalat olan xromosorb W ilə doldurulmuş kalonda fərdi izomerlərə ayrılmışdır. Daha effektiv ayrılma 18 kütlə % dimetilfitalat saxlayan xromosorbda baş verir. Xromatoqrafik kalonun ölçüləri 36m × 4.0mm, analiz şəraiti isə aşağıdakı kimidir: T-133⁰C, qazdaşıyıcı olan heliumun sərfi 80ml/dəq, diaqramın sürəti 5mm/dəq, verilən nümunənin miqdarı 1mkl.

Vinilksilenolların analizi zamanı maye faza olaraq polietilenqlikolsuksinatdan (15.0 kütlə%) və yaxud polietilenqlikoladipinatdan (10.0 kütlə%) istifadə edilmiş, inert daşıyıcı kimi tselit 545 götürülmüş, analiz temperaturu 190⁰C, kalonun ölçüləri 2.0m × 4.0mm olmuşdur.

Müxtəlif katalizatorlar iştirakında 2.6-dimetilfenolun etanolla alkiləşmə reaksiyasının nəticələri 1-ci cədvəldə verilir. Göründüyü kimi alkiləşmə prosesində kobaltferrit katalizatorundan, vanadium-xrom-alüminium (VXA) oksid sistemindən və Pb,HSVМ seolitindən istifadə edilmiş və onların katalitik aktivliyi və xassələri fərqli olmuşdur. Alınan alkilatların çıxımı daha çox ferrit katalizatoru iştirakında, ən az isə Pb,HSVМ seoliti götürüldükdə əldə olunur.

Alınan reaksiya məhsulları içərisində üstünlüyü 2.6-dimetilfenolun 4-etil törəməsi təşkil edir. Onun çevrilmiş 2.6-dimetilfenola görə hesablanmış çıxımı daha çox kobaltferrit sistemində (90.5%) təşkil edir. Vanadium-xrom-alüminium sistemi iştirakında 2.6-dimetil-4-etilfenolun selektivliyi 88.5%, Pd,HSVМ olan halda isə 87.0% olur.

Alkiləşmə prosesində 2.6-dimetil-3-etilfenol da alınır və ona görə reaksiyanın selektivliyi daha çox vanadium-xrom-alüminium oksid sistemində müşahidə olunur (12.5%). Pd,HSVМ orta mövqe (9.5%), CoFe₂O₄ · γ-Al₂O₃ katalizatoru iştirakında isə bu göstərici 5.5% təşkil edir. 2.6-

*2.6 dimetil-4-etilfenolun sintezi və onun dehidrogenləşmə reaksiyasında
oksid katalizatorlarının aktivliyinin tədqiqi*

dimetilfenolun konversiyasına gəldikdə bu göstərici katalizatorlar üzrə aşağıdakı sıra üzrə azalır Pd,HSVM >VXA >CoFe₂O₄·γ-Al₂O₃.

Cədvəl 1.

Müxtəlif katalizatorlar iştirakında 2.6-dimetilfenolun etanolla alkilləşməsinin nəticələri

T= 360⁰C, υ = 1,0st⁻¹,ν = 1:1 mol/mol

Göstəricinin adı	Katalizatorun tərkibi		
	V ₂ O ₅ -3.0 Cr ₂ O ₃ -7.0 Al ₂ O ₃ -90.0	1.0Pd,HSVM	25.0-CoFe ₂ O ₄ 75.0-γ-Al ₂ O ₃
Alkilatın çıxımı, kütlə % ilə	90.5	89.5	92.0
Çevrilmiş 2.6-dimetilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı			
2.6-dimetil-4-etilfenol	88.5	87.0	90.5
2.6-dimetil-3-etilfenol	12.5	9.5	5.5
2.6-dimetilfenolun konversiyası, %	46.5	51.0	40.0

Aparılmış tədqiqatlar hər üç katalizatorun 2.6-dimetilfenolun etanolla alkilləşməsi reaksiyasında 2.6-dimetil-4-etilfenolun yüksək çıxım və selektivliklə alındığını və bu məhsulun təmizliyinin 98.0-99.0% olduğunu göstərir.

Tədqiqatın növbəti mərhələsində aldığımız 2.6-dimetil-4-etilfenolun müxtəlif katalizatorlar iştirakında dehidrogenləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Katalizator kimi nikel-dəmir-xrom (NDX) oksid sistemindən və onun kalium karbonatla modifikasiya olunmuş (KNDX) və ya mislə şəkildəyişdirilmiş (MNDX) nümunələrindən istifadə olunmuşdur. Dehidrogenləşmə prosesində durulaşdırıcı kimi su, həlledici kimi isə benzol götürülmüşdür. Bu onunla əlaqədardır ki, bərk halda olan etilksilenolları həll etmək, alınan reaksiya məhsullarının sonrakı emalını sadələşdirmək və proses zamanı baş verən texnoloji əməliyyatları asanlaşdırmaq lazım gəlir. İlk tədqiqatlar nəticəsində həlledici kimi maye parafin karbohidrogenlərdən (heksan, heptan), biratomlu spirtlərdən (metanol, etanol) və arenlərdən (benzol, toluol) istifadə edilmiş və son nəticədə aromatik karbohidrogenlərə üstünlük verilmişdir. Belə ki, digər həlledicilər götürülən zaman reaksiya şəraitində qismən də olsa, yan çevrilmələrə rast gəlinir. Dehidrogenləşmə şəraitində biratomlu spirtlər alkilləşmə, maye parafin karbohidrogenləri isə parçalanma reaksiyalarına qismən meyillidirlər.

Cədvəl 2.

Müxtəlif oksid katalizatorları iştirakı ilə 2.6-dimetil-4-etilfenolun dehidrogenləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti: T= 520⁰C, υ = 1,5st⁻¹

2.6-dimetil-4-etilfenolun suya və benzola olan mol nisbəti 1:12:1

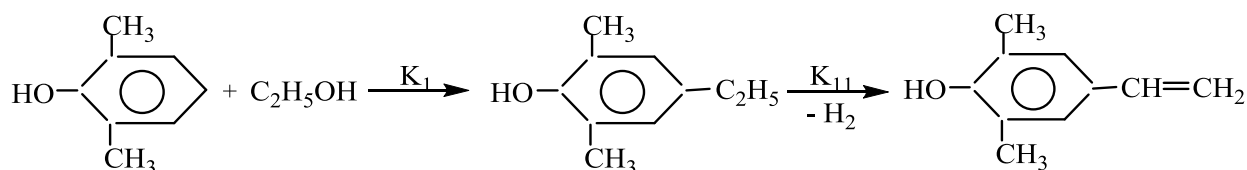
Məhsulun və göstəricinin adı	Katalizatorun tərkibi, kütlə% ilə		
	NiO-32.0 Fe ₂ O ₃ -32.0 Cr ₂ O ₃ -36.0	NiO-31.74 Fe ₂ O ₃ -31.74 Cr ₂ O ₃ -35.52 CuO-1.0	NiO-31.7 Fe ₂ O ₃ -31.7 Cr ₂ O ₃ -35.1 K ₂ O-1.5
1	2	3	4
Alınmışdır, kütlə % ilə			
Fenol	0.2	-	-
Krezollar	0.8	0.7	0.4
Ksilenollar	2.2	1.8	1.0
2.6-dimetil-4-etilfenol	51.8	49.8	60.0
2.6-dimetil-4-vinilfenol	40.2	43.5	35.6

1	2	3	4
Dimer	1.1	0.8	1.0
Trimer	0.3	-	-
İdentifikasiya olunmamış maddələr	1.2	1.5	1.0
Qaz+ itgi	2.2	1.9	1.0
2.6-dimetil-4-etilfenolun konversiyası, %	48.2	50.2	40.0
2.6-dimetil-4-vinilfenola görə reaksiyanın selektivliyi, %	84.6	87.9	90.1

2 sayılı cədvəldən görüldüyü kimi, hər üç katalizator iştirakında alınan katalizatların tərkibi əsasən eynidir. Katalizatların tərkibində fenol, krezol və ksilenollara, çevrilməmiş 2.6-dimetil-4-etilfenola, 2.6-dimetil-4-vinilfenola və onun dimeri və trimerinə rast gəlinir. Qaz halında alınan maddələr içərisində metan və digər karbohidrogenlər də olur. Katalizatorlar iştirakında 2.6-dimetil-4-etilfenolun konversiyası aşağıdakı sıra üzrə azalır $MNDX > NDX > KNDX$.

2.6-dimetil-4-etilfenolun dehidrogenləşməsindən alınan 2.6-dimetil-4-vinilfenolun çevrilmiş xammala görə hesablanmış çıxımı daha çox kalium karbonatla modifikasiya olunmuş nikel-dəmir-xrom oksid sistemi iştirakında əldə olunur və 90.1% təşkil edir. Aşağı nəticə isə NDX üçlü oksid katalizatoru götürüldükdə alınır (84.6%). Başlanğıc 2.6-dimetil-4-etilfenola görə hesablanmış çıxımlar aşağıdakı kimidir. NDX -40.8%, $MNDX$ -44.1%, $KNDX$ -36.1%.

2.6-dimetil-4-vinilfenolun 2.6-dimetilfenol əsasında sintezi ikimərhələli olub, aşağıdakı sxemə əsaslanır.



Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində birinci mərhələni daha yüksək selektivliklə kobaltferrit katalizatoru (90.5%), yüksək çıxımla (44.3%) isə Pd - $HSVM$ seoliti aparmaq iqtidarındadır. İkinci mərhələyə gəldikdə daha əlverişli selektivliyi $KNDX$ katalizatoru, yüksək çıxımı isə, yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, $MNDX$ oksid sistemi nümayiş etdirir.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar nəticəsində 2.6-dimetil-4-etilfenoldan 2.6-dimetil-4-vinilfenolun 2 mərhələli prosesi vasitəsilə alınmasında səmərəli katalitik sistemlər müəyyən edilmiş və gələcəkdə məqsədyönlü tədqiqatların aparılması üçün zəmin yaranmışdır.

ƏDƏBİYYAT

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. –М.: Химия, –1974, –376 с.
2. Расулов Ч.К., Агамалиева З.З., Гасанов Г.Д. Синтез алкилфенолов и применение их в реакциях аминометилирования. – Баку: Муаллим, –2021, –197 с.
3. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. –Баку: Нурлар. –2015, – 399 с.
4. Горбачев С.Г. Исследование отвержденных композиций на основе поли-р-винилфенола, – М.: НИЖТЕХИМ, –1982, –С. 5-9.
5. Ağayev Ə.Ə., Quliyev T.D., Qarayeva İ.E. Vinilfenolların alınma üsulu, Azərbaycan Respublikasının Patenti İ20030181, Standartlaşma metrologiya və patent üzrə dövlət agentliyi, 2003.
6. Ağayev Ə. Ə. 2-propil-5- metilfenolun katalitik dehidrogenləşməsi / Ə. Ə. O. Ağayev, B. Fuad, İ. E. Q. Qarayeva, M. M. O. Mustafayev // SDU. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. – 2021. – Vol. 21. – No 3. – P. 20-24. <https://elibrary.ru/item.asp?id=47176416>

РЕЗЮМЕ

**СИНТЕЗ 2,6- ДИМЕТИЛ- 4- ЭТИЛФЕНОЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ
ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ЕГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

Гараева И.Э., Ширинов П.М., Абдулазимова З.У., Ширинова Ш.Р.

Ключевые слова: 2,6- диметилфенол, этанол, алкилирование, 2,6- диметил- 4- этилфенол, дегидрирование, 2,6-диметил 4- винилфенол, оксидный катализатор, активность, селективность.

Приводятся результаты синтеза 2,6-диметил-4-этилфенола алкилированием 2,6-ксиленола этиловым спиртом в присутствии различных катализаторов. Показана высокая селективность (90,5%) образования 2,6- диметил- 4-этилфенола над катализатором CoFe_2O_4 γ Al_2O_3 проведено каталитическое дегидрирование 2,6- диметил- 4-этилфенола в присутствии воды, бензола и никель-железо-хром (НЖХ) оксидного катализатора и его модифицированных оксидами меди и калия образцов. Наилучшая селективность образования 2,6-диметил 4-винилфенола (90,1%) достигнута в присутствии НЖХ оксидного катализатора, модифицированного оксидом калия, а наивысший выход (44,1%) наблюдается над медьсодержащей оксидной системой. Предложен двухстадийный способ синтеза винилксиленола на основе 2,6-диметилфенола. Наилучшая селективность образования 2,6-диметил-4-винилфенола (90,1%) была достигнута в присутствии оксидного катализатора NiCr, модифицированного оксидом калия, а самый высокий выход (44,1%) наблюдался в системе оксидов, содержащих медь.

SUMMARY

**SYNTHESIS OF 2,6-DIMETHYL-4-ETHYLPHENOL AND STUDY OF THE ACTIVITY OF
OXIDE CATALYSTS IN THE REACTION OF ITS DEHYDROGENATION**

Garaeva I.E., Shirinov P.M., Abdulazimova Z.U., Shirinova Sh.R.

Key words: 2,6-dimethylphenol, ethanol, alkylation, 2,6-dimethyl-4-ethylphenol, dehydrogenation, 2,6-dimethyl 4-vinylphenol, oxide catalyst, activity, selectivity.

The results of the synthesis of 2,6-dimethyl-4-ethylphenol by alkylation of 2,6-xyleneol with ethyl alcohol in the presence of various catalysts are presented. A high selectivity (90.5%) of the formation of 2,6-dimethyl-4-ethylphenol was shown by the catalyst CoFe_2O_4 γ Al_2O_3 by catalytic dehydrogenation of 2,6-dimethyl-4-ethylphenol in the presence of water, benzol and nickel-iron-chromium (NiCr) oxide catalyst and its samples modified with copper and potassium oxides. The best selectivity for the formation of 2,6-dimethyl 4-vinylphenol (90.1%) was achieved in the presence of NiCr oxide catalyst modified with potassium oxide, and the highest yield (44.1%) was observed over a copper-containing oxide system. A two-stage method for the synthesis of vinylxyleneol based on 2,6-dimethyl phenol has been (is) proposed.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	26.10.2021
	Son variant	02.12.2021