

UOT 541. 128. 3

PdCaY İŞTİRAKI İLƏ DİMETİLFENOLLARIN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ**X.N.Şirinova, M.M.Muradov, M.K.Nəzərova, Ə.Ə.Ağayev***Sumqayıt Dövlət Universiteti**AZ 5008 Sumqayıt, 43-cü məhəllə: e-mail: irapon. sdu @ mail.ru*

2.3- və 3.5-dimetilfenolların metanolla alkəlləşmə reaksiyası misalında PdCaY seolitinin tərkibinin onun katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmiş və seçilmiş katalizator iştirakı ilə dimetilfenolların bütün izomerlərinin metilləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmiş şəraitdə dimetilfenolların konversiyası 32.5-55.5 %, alınan əsas trimetilfenola görə prosesin selektivliyi isə 50.5-83.0 % olmuşdur.

Açar sözlər: dimetilfenol, metanol, alkəlləşmə, katalizator, trimetilfenol.

Vitaminlər, dərman preparatları, ətirli maddələr, pestisidlər və qətranlar istehsalında istifadə olunan trimetilfenolların əlverişli alınma üsulu dimetilfenolların metanolla alkəlləşmə reaksiyasına əsaslanır [1-3]. Bu proseslərin tədqiqində bir sıra katalitik

sistemlər [4-6] tətbiq edilsə də, alınan nəticələr müasir neft kimya sintezinin tələblərinə tam cavab vermir.

Məqalədə dimetilfenolların metanolla katalitik alkəlləşmə reaksiyasının nəticələri verilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Ksilenolların metanolla alkəlləşmə reaksiyası tərpnəmz laylı katalizatoru olan stasionar rejimli reaktorda tədqiq edilmişdir. Katalizator kimi palladium tərkibli CaY seoliti götürülmüşdür. Palladium 0.5-3.0 kütlə % miqdarında seolit üzərinə $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ -in sulu məhlulunun köməyi ilə daxil edilmiş, sonra 440°C temperaturda quru hava axınında (2 saat) közərdilmiş və 400°C temperaturda

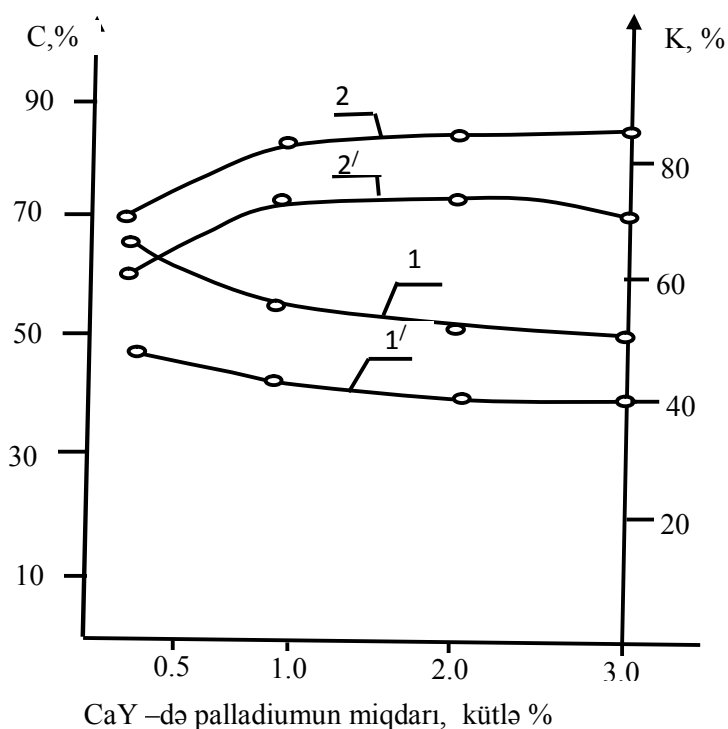
hidrogen axınında saxlanılmışdır. Təcrübələr 1 saat müddətində aparılmış, alınan məhsullar soyudularaq separatorada kondensləşmiş və xromatoqrafik yolla Xrom-5 cihazında analiz edilmişdir. Analizin şəraiti aşağıdakı kimi olmuşdur: T- 133°C, heliumun sərfi 80 ml/dəq, detektor - katarometr, maye faza dimentilftalat (18 kütlə %), daşıyıcı - xromosob W. Analizdə nisbi xəta 3.0 % olmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Tədqiqatın ilkin mərhələsində PdCaY seolitində palladiumun qatılığının 2.3- və 3.5-dimetilfenolların metanolla alkəlləşmə reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, katalizatorada palladiumun qatılığının dəyişməsi hər iki reaksiyanın göstəricilərinə eyni qaydada təsir edir. Qatılığın 0.1 kütlə %-dən 1.0 kütlə %-ə qədər artırılması hər iki ksilenolun konversiyasını aşağı salmaqla yanaşı alınan məqsədli trimetilfenola görə reaksiyanın selektivliyi xeyli artır. Belə ki, 2.3-dimetilfenolun konversiyası 48.0 %-dən 42.2 %-ə, 3.5-dimetilfenolun konversiyası isə 65.0 %-dən 55.5 %-ə düşür. Bu zaman 2.3.6-trimetilfenola görə selektivlik 70.5 %-dən 83.0 %, 2.3.5-

trimetilfenola görə selektivlik isə 61.1 %-dən 72.0 %-ə qədər artır.

Katalizatorada palladiumun qatılığının sonrakı artımı göstəricilərə az təsir göstərir. Göründüyü kimi modifikatorun qatılığı 1.0 %-dən 3.0 %-ə qalxdıqda 2.3-ksilenolun konversiyası cəmi 3.0 %, 3.5- dimetilfenolun konversiyası isə 5.5 % azalır və bu zaman alınan trimetilfenollara görə selektivlik 2.3.5-trimetilfenol olan halda 2.0 % artırsa, 2.3.6- trimetilfenol misalında bu göstərici 1.5 % azalır. Başqa sözlə desək bu zaman göstəricilərin praktiki olaraq dəyişməməsi müşahidə olunur. Çox güman ki, palladiumun 1.0 kütlə % qatılığında katalitik sistemin fəal mərkəzlərində turşu-əsasi xassələrin tənzimlənməsi baş verir.



Şəkil 1. CaY-də palladiumun kütlə %-nin 3,5-dimetilfenol (1) və 2,3-dimetilfenolun (1') konversiyasına, həmçinin çevrilmiş müvafiq ksilenola görə hesablanmış 2,3,6-trimetilfenol (2) və 2,3,5-trimetilfenolun (2') çıxımına təsiri.

Seçilmiş PdCaY tərkibli katalizator iştirakı ilə dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqatının nəticələri cədvəldə verilmişdir. Nəticələrin təhlilindən görüldüyü kimi ksilenolların metanolla alkülləşmə reaksiyası paralel-ardıcıl mexanizm üzrə baş verir. Ksilenol molekulunda benzol həlqəsindəki karbona görə ardıcıl metilləşmə hidroksil qrupunda həyata keçirilən paralel alkülləşməni xeyli qabaqlayır. Tədqiq edilmiş şəraitdə ($T - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$, xüsusi yükləmə (ν) - 0.8 st^{-1} , ksilenolun metanola olan mol nisbəti (ν) - $1.5 : 1$) trimetilfenolların müvafiq ksilenolun metil efininin molekul daxili seçilməsi hesabına əmələ gəlmə ehtimalı çox azdır. Ona görə də trimetil fenolların əsasən birbaşa karbona görə metilləşmə reaksiyası vasitəsilə alınması daha çox məntiqə uyğundur. Digər tərəfdən trimetilfenolun bu və ya digər izomerinin alınmasında başlanğıc ksilenolun quruluşunun əhəmiyyəti böyükdür. Belə ki, 2,6- və 2,4-dimetilfenolların metanolla alkülləşməsindən əsas məhsul kimi 2,4,6-trimetilfenol, 2,3- və

2,5-ksilenolların metilləşməsi reaksiyasından isə 2,3,6-trimetilfenol alınır. PdCaY iştirakı ilə 3,5-dimetilfenolun metanolla qarşılıqlı təsirindən isə əsasın 2,3,5-trimetilfenol əmələ gəlir. Digər izomerlərdən fərqli olaraq 3,4-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasından trimetilfenolun iki izomerinin, o cümlədən, 2,4,6- və 2,3,4-trimetilfenolların alınması müşahidə olunur. Bu izomerlərə görə reaksiyanın selektivliyi uyğun olaraq 50.5 və 38.8%, onların mol nisbəti isə 1:0.75 təşkil edir. Bu hal 2,6- və 2,4-dimetilfenolların metanolla alkülləşməsi zamanı qismən baş verir. Belə ki, 2,6-ksilenolun metanolla alkülləşməsindən 2,4,6-trimetilfenolla yanaşı 2,3,6-trimetilfenol da əmələ gəlir. Bu izomerlərə görə reaksiyanın selektivliyi uyğun olaraq 64.5- və 23.0% olur. 2,4-dimetilfenolun metanolla alkülləşməsi reaksiyasından isə 2,4,6-trimetilfenolla yanaşı 2,4,5-izomer də alınır. Bu məhsullara görə reaksiyanın selektivliyi 68.0 və 12.5% təşkil edir.

PdCaY seoliti iştirakı ilə ksilenolların metanolla alkiləşməsinin nəticələri
 Reaksiya şəraiti : T- 360⁰ C, v -0.8 st⁻¹, ksilenolun metanola olan mol nisbəti = 1.5 : 1

Ksilenol	Ksilenolun konversiyası	Alınan trimetilfenolun ilkin ksilenola görə çıxımı, %	Çevrilmiş ksilenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımları, %										
			Dimetil anizol	2.4.6-trimetil fenol	2.3.6-trimetil fenol	2.4.5-trimetil fenol	2.3.4-trimetil fenol	2.3.5-trimetil fenol	3.4.5-trimetil fenol	tetrametilfenollar			
2.6-	32.5	29.4	3.0	64.5	23.0	-	-	-	-	-	-	-	7.5
2.4-	42.0	37.2	1.0	68.0	-	12.5	-	-	-	-	-	-	10.5
2.5-	39.0	32.6	-	-	76.5	7.0	-	-	-	-	-	-	14.5
2.3-	48.5	42.2	-	-	83.0	-	-	4.0	6.0	-	-	-	6.0
3.4-	50.0	44.7	-	-	-	50.5	38.8	-	-	-	-	2.0	8.0
3.5	55.5	46.2	1.5	-	-	-	-	-	72.0	-	9.8	-	15.5

Ümumiyyətlə PdCaY seoliti dimetilfenolların metanolla alkülləşmə reaksiyasında yüksək katalitik xassələr nümayiş etdirir. Alınan məqsədli trimetilfenola görə ən yüksək selektivlik (83.0 %) 2.3-dimetilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasında ən aşağı selektivlik (50.5 %) isə 3.4-ksilenolun metanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasında əldə edilmişdir. Lakin son halda əmələ gələn 2.4.5-

və 2.3.4-trimetilfenolların izomer qarışığına görə ümumi selektivlik 89.3% təşkil edir. Bu zaman 3.4-dimetilfenolun konversiyası da kifayət qədərdir (50.0 %) və bu göstəriciyə görə ancaq 3.5-ksilenoldan aşağıdır. Alınan əsas məhsulların (trimetilfenolların) çıxımlarını müqayisə etdikdə aydın olur ki, PdCaY seolitinin dimetilfenollara görə katalitik fəallığı aşağıdakı sıra üzrə azalır:

3.5-dimetilfenol > 3.4-dimetilfenol > 2.3-dimetilfenol > 2.4-dimetilfenol >
2.5-dimetilfenol > 2.6- dimetilfenol

Katalitik proses zamanı alınan tetrametilfenolların çıxımı 2.2-7.2% , selektivliyi isə 6.0-15.5% təşkil edir. Onların tərkibi başlanğıc ksilenolun izomer tərkibindən asılıdır. Belə ki, 3.5-dimetilfenol götürüldükdə alınan tetrametilfenol fraksiyasında üstünlüyü 2.3.5.6- izomer, digər hallarda isə üstünlüyü 2.3.4.6-tetrametilfenol təşkil edir.

Tədqiq edilmiş şəraitdə metanolun kənar çevrilmələrinin payı azdır. Bunlara dehidratasiya, dehidrogenləşmə, dekarbonilləşmə və

parçalanma aiddir. Qaz halında alınan reaksiya məhsullarında metil efinə, formaldehidə, etilenə, CO və CO₂ rast gəlinir.

Beləliklə, ksilenol və metanol əsasında fərdi trimetilfenollar və onların izomer qarışıqlarının alınmasında palladium tərkibli CaY seolitinin kifayət qədər katalitik fəallıq göstərdiyi müəyyən edilmişdir. Bu zaman ksilenolların konversiyası 32.5-55.5 %, alınan əsas trimetilfenollara görə prosesin selektivliyi isə 50.5-83.0 % olmuşdur.

REFERENCES

1. Harlampovich G. D., Churkin Ju.V. *Fenoly* [Phenols]. Moscow, Himiya Publ.,1974,376 p.
2. Zvi Rappoport. The Chemistry of Functional Groups. *The chemistry of phenols, part 2 Wiley An. Inter. Science*, 2003, 1629 p.
3. Dean Haymond Ernest Cresols. Xylenols and other alkylfenols. *J. Chem. insight and forecasting*, 2012, no. 2, pp.17-21.
4. Patent Japan no. 59-320003. RJHim., 1985,1H130II.
5. Agaev A.A., Madatzade K.M. Catalytic activity of mordenite catalyst in alkylating xylenols by methanol. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 2005, vol.78, no.4, pp. 690-692.
6. Harlampovich G.D., Oblasova L.Z., Strukova L.V., Vinogradova V.I. Research into alkylating m-cresol by methanol on oxide-vanadium catalysts to obtain 2.3.6-trimethylphenol. *Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*, 1984, no.2, pp.29-32. (In Russian).

**ALKYLATION OF DIMETHYLPHENOLS BY METHANOL
IN THE PRESENCE OF PdCaY**

Kh.N.Shirnova, M.M.Muradov, M.K.Nazarova, A.A.Aghayev

Sumgait State University

Block 43rd, AZ 5008 Sumgait, Azerbaijan; e-mail: irapon.sdu@mail.ru

The influence of zeolite PdCaY on its activity through the alkylation reaction of 2.3- and 3.5-dimethylphenols by methanol has been studied. The reaction of alkylation of all dimethylphenols with methanol in the presence of a chosen catalyst has been examined to show that the selectivity of the reaction in the main trimethylphenol is 50.5-83.0%, and the conversion of the starting xylenols per passage is 32.5-55.5%.

Keywords: *dimethylphenol, methanol, alkylation, catalyst, trimethylphenol*

**АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛФЕНОЛОВ МЕТАНОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ PdCaY**

Х.Н.Ширинова, М.М.Мурадов, М.К.Назарова, А.А.Агаев

Сумгаитский государственный университет

AZ 5008 Сумгаит, 43 квартал; e-mail: irapon.sdu@mail.ru

Изучено влияние состава цеолита PdCaY на его каталитическую активность в реакции алкилирования 2.3- и 3.5-диметилфенолов метанолом. Исследована реакция алкилирования всех изомеров диметилфенолов метанолом в присутствии выбранного катализатора и показано, что селективность реакции по основному триметилфенолу составляет 50.5- 83.0 %, а конверсия исходных ксиленолов за проход равна 32.5-55.5 %.

Ключевые слова: *диметилфенол, метанол, алкилирование, катализатор, триметилфенол.*

Redaksiyaya daxil olub 16.11.2015.