

UOT 547.425:547.464:547.569

## FENOLUN PİROLİZ PROSESİNİN C<sub>4</sub>-FRAKSIYASININ DİMERLƏŞMƏ MƏHSULLARI İLƏ ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYASININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

V.H.Mirzəyev

AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: Tural110@mail.ru

Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında aşağı oktanlı benzinlərin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C<sub>4</sub>-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə alkilləşmə reaksiyası tədqiq olunmuşdur. Alkillaşmə reaksiyası fasiləli qurğuda həyata keçirilmişdir. Reaksiya nəticəsində məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə temperaturun, vaxtın, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının təsiri araşdırılmışdır. Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, fenolun piroliz prosesinin C<sub>4</sub>-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları ilə KY-23 katalizatoru iştirakında alkillaşmə reaksiyasının aşağıda göstərilən şəraitində: temperatur 120°C, fenolun fraksiyaya 1:2 mol nisbətində, vaxtın 5 saat, katalizatorun miqdarının 10% qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı götürülən fenola görə 80.4%, seçicilik isə məqsədli məhsula görə 95.7% olur.

**Açar sözlər:** fenol, C<sub>4</sub>-fraksiyasının dimerləşmə məhsulları, alkillaşmə, n-alkilfenol

### GİRİŞ

Polimer materiallara, yağlara və yanacaqlara əlavə olunan antioksidantlar, aşqarlar, stabilizatorlar və s.kimyəvi əlavələr içərisində alkilfenollar əsasında alınmış kimyəvi birləşmələr xüsusi yer tutur. Onlar poliolefinlərin rəngini dəyişmir, yüksək temperatura davamlıdırlar, yağlarda və yanacaqlarda yaxşı həll olurlar [1-6].

Hazırda sənayedə istifadə olunan alkilfenolların əksəriyyəti fenolun polimerdistillat ilə alkillaşməsindən alınır. Son vaxtlar polimerdistillatın istifadəsi başqa səmtə

yönəldiyindən (polimerdistillat destruksiyaya uğradılaraq benzinə komponent kimi istifadə olunur) fenolun alkillaşmə reaksiyaları sahəsində alkillaşdırıcı agent qıtlığı yaranmışdır.

Təqdim olunan məqalədə fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında aşağı oktanlı benzinlərin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C<sub>4</sub>-fraksiyasının dimerləşmə məhsullarının 105-190°C fraksiyası (İDF) ilə alkillaşmə reaksiyalarının tədqiqindən bəhs edilir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təcrübələrin aparılması üçün ilkin xammal kimi qabaqcadan qovulmuş fenoldan və İDF-dan istifadə edilmişdir. Alkillaşdırıcı agent kimi aşağı oktanlı benzinin pirolizi prosesində alınan divinilsizləşdirilmiş C<sub>4</sub>-fraksiyasından (BİF) istifadə edilmişdir. BİF-nin seolit katalizatoru üzərində dimerləşməsindən 40.5% izobutilenin oliqomerləri

İlkin xammalda izobutilenin dimerinin və trimerinin qatılığını artırmaq məqsədilə alkillaşmə reaksiyaları üçün izobutilenin oliqomerlərinin 105-190°C fraksiyasından istifadə edilmişdir. BİF-nin dimerləşmə məhsullarının və İDF-nin karbohidrogen tərkibləri 1 saylı cədvəldə verilir.

**Cədvəl 1.** BİF-nin dimerləşmə məhsullarının və İDF-nin karbohidrogen tərkibi

Karbohidrogenlər	BİF-in dimerləşmə məhsulları,%	105-190°C frak.
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.07	0.68
İzooktan	0.15	0.54
Diizobutilen	38.78	51.35
Diizobutilenin izomeri	21.09	27.60

Trimerlər	32.76	19.83
Tetramerlər və yuxarı	6.17	–

1 saylı cədvəldən görünür ki, BİF-nin dimerləşmə məhsullarının 105-190°C fraksiyasının karbohidrogen tərkibində 51.32%-ə qədər diizobutilen var, deməli fenolun İDF ilə alkilləşmə reaksiyasının əsas məhsulu para-üçlüoktilfenol olacaqdır.

İDF-nin fiziki-kimyəvi göstəriciləri: qayn.temp. 105-190°C;  $n_D^{20}$  1.4473;  $\rho_4^{20}$  0.8167-mol.k.120.

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

KY-23 (modifikasiya 10/60) tərkibində 55–70%-dək su saxlayır, 170°C-dək termiki sta-bildir. Ona görə KY-23 istifadədən qabaq sudan azad olmaq üçün 110°C-dək qızdırılır. İş prosesində temperaturun təsiri ilə katalizatorun sulfoqrupun ayrılması və onun üzərinə qətranabənzər maddələrin toplanması nəticəsində katalizatorun fəallığı aşağı düşür. KY-2 katalizatorundan fərqli olaraq KY-23 katalizatorunu 2-4%-li xlorid turşusu ilə regenerasiya edərək yenidən istifadə etmək olur.

Fenolun İDF ilə alkilləşmə reaksiyası üç boğazlı kolbada həyata keçirilmişdir. Alınmış alkilat Klayzen kolbasına keçirilərək rektifikasiya olunmuşdur. Rektifikasiya nəticəsində ilk öncə 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 dimetilxlorosilanla silanlaşdırılmış 0.2±0.25 mm ölçüdə xromaton N-AW-DMC, hərəkətsiz faza kimi 5%-li SE-30 metilsiloksan elastomeri götürülmüşdür. Kalonun ilkin temperaturu 50°C, son temperaturu 280°C, proqramlaşmanın sürəti 10°C/dəq, helium qazının sürəti 50 ml/dəq, buxarlandırıcının temperaturu 250°C, detektorun temperaturu 300°C, diaqram lentinin sürəti 60 mm/saat.

Sintez olunmuş məhsulların sıxlığı piknometrik üsulla, şüasındırma əmsalları «ИРФ-22» (Rusiya) refraktometrik üsulla təyin edilmişdir.

Reaksiya məhsullarının spektrləri Almaniyanın “BRUKER” firmasının ALPHA İQ-Furye spektrometrində Se/Zn kristalı üzərində, dalğa uzunluğu 600-4000  $\text{sm}^{-1}$  diapazonunda çəkilmişdir. H<sup>1</sup>MR spektrləri “Bruker” firmasının (Almaniya) Furye spektrometrində 300.18 MHS iş tezliyində, otaq temperaturunda deuteriumlaşmış benzol məhlulunda çəkilmişdir. Siqnalın (m.h.) kimyəvi sürüşmələri tetrametilsilana nisbətən götürülmüşdür. Müxtəlif struktur fraqmentlərin protonlarının nisbi tərkibləri spektrlərin müvafiq zolaqlarındakı piklərin sahələrini inteqrallaşdırmaqla təyin edilir.

## NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Fenolun İDF ilə KY-23 katalizatoru iştirakında alkilləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir.



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

Alkilləmə reaksiyasının temperaturu 60-dən 140°C-dək, reaksiyanın müddəti 2-6 saat,

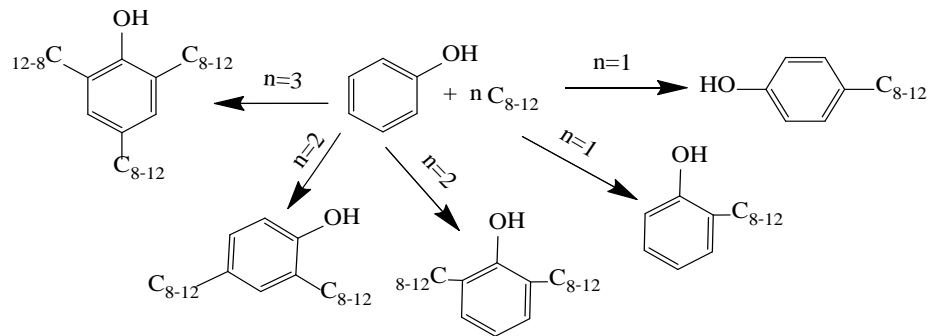
fenolun İDF-na mol nisbəti 2:1-dən 1:2-dək, katalizatorun miqdarı 5-20% hədlərində tədqiq olunmuşdur.

Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında İDF ilə alkilləşmə reaksiyalarının nəticələri 2 saylı cədvəldə verilir.

Cədvəl 2-dən görünür ki, reaksiyanın temperaturunun 60-dən 120°C-dək artırılması

ilə çıxım 39.3-dən 80.4%-dək (götürülən fenola görə), reaksiyanın seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 87.8-95.7% həddində dəyişir. Temperaturun 140°C-dək artırılması ilə məqsədli məhsulun müvafiq olaraq çıxımı 73.9%, seçicilik isə 87.0% hədlərində olur.

Cədvəlin göstəricilərindən məlum olur ki, komponentlər qarışığında fenolun İDF-na mol nisbətinin 1:2 götürülməsi daha məqsəduyğundur. Belə ki, bu zaman məqsədli məhsulun çıxımı 80.4%, seçicilik isə 95.7% olur. İlkin komponentlər qarışığında



İlkin komponentlər qarışığının katalizator ilə görüşmə müddətinin məqsədli məhsulun çıxımına və reaksiyanın seçiciliyinə təsiri də önəmlidir. 2 sayılı cədvəldən görünür ki, reaksiya müddətinin 5 saat qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı 80.4%, seçicilik isə 95.7% Katalizatorun 10% miqdarında məqsədli məhsulun səmərəli çıxımına və seçiciliyinə nail olmaq olur. Katalizatorun 15-20% qiymətlərində isə çıxım 81.7-83.0%, seçicilik isə müvafiq olaraq 95.2-88.3% olur. Bu zaman çıxım cüzi artsa da, seçicilik aşağı düşür.

Beləliklə, fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında İDF ilə alkiləşmə reaksiyası üçün səmərəli şərait tapılmışdır: temperatur 120°C, reaksiyanın müddəti 5 saat, fenolun İDF-na mol nisbəti 1:2, katalizatorun miqdarı - 10%. Bu şəraitdə para-alkil(C<sub>8-12</sub>)-fenolun götürülən fenola görə çıxımı 80.4%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 95.7% təşkil edir. Sintez olunmuş p-alkilfenolun kimyəvi

fenolun və ya İDF-nın qatılığının artırılıb azalması ilə məqsədli məhsulun çıxımında və reaksiyanın seçiciliyində elə bir ciddi nəticəyə nail olmaq olmur. İDF-nın qatılığını 3-4 dəfə artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 2-2.5% artmış olur. Lakin bu həm texnoloji, həm də iqtisadi baxımdan sərfəli deyil. Bu zaman seçiciliyin xeyli aşağı düşməsi müşahidə olunur; bu alkiləşmə reaksiyası nəticəsində 2-mono, 2,4-, 2,6-di və 2,4,6-üç-əvəzlənmiş alkilfenolların alınması ilə izah olunur:

quruluşu H<sup>1</sup>NMR və İQ spektroskopik üsullarla təyin edilmişdir.

P-alkilfenolun H<sup>1</sup>NMR spektrində sinqlet CH<sub>3</sub> qrupu 1.20 ppm, karbohidrogen həl-qəsinin yayılmış sinqleti 1.77 ppm, OH-qrupu və multiplet 1.4 əvəzlənmiş benzol həlqəsi 5-6 ppm zolağında müşahidə olunmuşdur.

P-alkilfenolun İQ spektrində aşağıdakı zolaqlar müşahidə olunmuşdur: 1505, 1592-1610sm<sup>-1</sup>(benzol həlqəsi), 3010, 3030 sm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>=valent sürüşməsi), 825 sm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=deformasiya sürüşməsi);

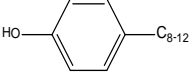
OH-qrupu 1240sm<sup>-1</sup> və 3100-3500sm<sup>-1</sup> zolaqlarında müşahidə olunur. Hem-əvəzolunmuş üçlü karbonun varlığı C-H valent sürüşmələri 2920-2845 sm<sup>-1</sup> zolaqlarında, eyni zamanda δ<sub>CH<sub>2</sub></sub> xarakterizə edən 1108, 1345 sm<sup>-1</sup> zolaqlarında müşahidə olunur. Metil qrupları 1370 və 1460 sm<sup>-1</sup> deformasiya sürüşmələri ilə xarakterizə olunur. Para-alkil(C<sub>8-12</sub>)-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri 3 sayılı cədvəldə verilir

Cədvəl 2. Fenolun IDF ilə KY-23 katalizatorunun iştirakı ilə fasiləli qurğuda alkiləşmə reaksiyalarının nəticələri

Təcrübənin №-si	Götürülmüşdür, q		Reaksiyanın şəraiti				Alınmışdır, q							MM-un çıxımı, %	Seçicilik, %
	Fenol	IDF	Temp., °C	Vaxt, saat <sup>1</sup>	Kat-ın miqdarı, %	Qayıdan IDF	Qayıdan fenol	MM	YM	Qalıq	Cəmi	İtki			
1.	47	120	60	4.5	10	23.4	94.6	42.1	3.2	2.5	165.8	1.2	39.3	87.8	
2.	47	120	80	4.5	10	20.3	77.8	61.6	3.2	2.7	165.6	1.4	57.6	91.2	
3.	47	120	100	4.5	10	18.5	62.8	78.3	3.1	2.3	165.0	2.0	73.2	93.5	
4.	47	120	120	4.5	10	15.7	59.6	86.0	2.0	1.5	164.8	2.2	80.4	95.7	
5.	47	120	140	4.5	10	15.1	58.2	79.1	6.3	5.5	164.2	2.8	73.9	87.0	
6.	47	120	120	2	10	22.7	94.5	46.9	0.9	0.5	165.5	1.5	43.8	96.7	
7.	47	120	120	3	10	19.8	76.4	65.9	1.5	1.2	164.8	2.2	61.6	96.1	
8.	47	120	120	4.5	10	15.7	59.6	86.0	2.0	1.5	164.8	2.2	80.4	95.7	
9.	47	120	120	6	10	13.1	55.0	82.5	6.3	7.1	164.0	3.0	77.1	86.3	
10.	47	60	120	4.5	10	12.0	17.8	67.1	3.0	5.3	105.2	1.8	62.7	88.6	
11.	47	120	120	4.5	10	15.7	59.6	86.0	2.0	1.5	164.8	2.2	80.4	95.7	
12.	47	180	120	4.5	10	8.7	132.2	78.1	2.7	2.3	224	3.0	73.0	94.3	
13.	47	240	120	4.5	10	14.3	188.5	65.6	5.8	9.6	283.8	3.2	61.3	80.7	
14.	47	120	100	4.5	5	17.7	72.7	72.7	1.2	1.1	165.4	1.6	67.9	97.3	
15.	47	120	100	4.5	10	15.7	59.6	86.0	2.0	1.5	164.8	2.2	80.4	95.7	
16.	47	120	100	4.5	5	13.7	58.7	87.4	2.2	2.4	164.4	2.6	81.7	95.2	
17.	47	120	100	4.5	20	11.3	51.6	88.8	4.7	7.5	163.9	3.1	83.0	88.3	

Qeyd:MM - məqsədli məhsul, YM – yan məhsul

Cədvəl 3. Para-alkil(C<sub>8-12</sub>)-fenolun fiziki-kimyəvi xassələri

Struktur formula	T <sub>qayn.</sub> °C/ 5mm c.st.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ρ <sub>4</sub> <sup>40</sup>	Mol. kütlə
	140-160	1.5445	1.004 0	280

## NƏTİCƏ

Fenolun KY-23 katalizatoru iştirakında İDF ilə alkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın optimal şəraitində-120°C temperaturda, reaksiya vaxtının 5 saat, fenolun İDF-ə 1:2 mol

nisbətində, katalizatorun 10% qiymətlərində para-alkil(C<sub>8-12</sub>)-fenolun çıxımı götürülən fenola görə 80.4%, reaksiyanın seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 95.7% olur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Мирзоев В.Г. Каталитическое арилирование и алкилирование фенола компонентами фракции 130-170°C продуктов пиролиза. // Нефтехимия. 2009, т.49, № 5, с.397-400.

2. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.Б. Поиск катализатора алкирования фенола олефинами. // Химия и технология топлив и масел. 2003, № 1, с. 61-63.

3. Мирзоев В.Г. Каталитическое циклоалкилирование фенола 3-винилциклогексеном на непрерывнодействующей

установке. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2015, т.17, № 2, с.101-105.

4. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Мехтиева Г.М., Агаева М.А. Получение аминометилированных производных аллилфенолов и исследование их антимикробных свойств в моторном масле. // Журн. прикл. химии. 2007, т.80, вып.4, с.681-686.

5. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Азимова Р.К., Абасов С.И. Взаимодействие фенола циклодимерами изопрена в присутствии цеолита У, пропитанного ортофосфорной кислотой. // Нефтехимия. 2012, т.52, №1, с.1-5.

## REFERENCES

1. Rasulov Ch.K., Azizov A.G., Mirzoev V.G. Catalytic arylation and alkylation of phenol by components of 130-170°C fraction of pyrolysis products. *Neftehimiya – Petroleum Chemistry*. 2009, vol.49, no. 5, pp.397-400. (In Russian).
2. Korenev D.K., Zavorotnyj V.A., Kelarev V.B. Search for catalyst of phenol alkylation by olefines. *Himija i tehnologija topliv i masel - Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 2003, no. 1, pp. 61-63. (In Russian).
3. Mirzoyev V.G. Catalytic cyclo-alkylation of phenol 3-vinylcyclohexene on a continuously operating facility. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2015, vol.17, no. 2, pp.101-105. (In Azerbaijan).
4. Magerramov A.M., Bajramov M.R., Mehtieva G.M., Agaeva M.A Production of amino-methylated derivatives of allilphenols and research into their anti-microbial properties in motor oil. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry* . 2007, vol. 80, no.4, pp.681-686.

5. Rasulov Ch.K., Azizov A.G., Azimova R.K., Abasov S.I. Interaction between phenol and isoprene cyclodimers in the presence of orthophosphoric acid-impregnated zeolite Y. *Neftehimiya – Petroleum Chemistry*. 2012, vol.52, no. 1, pp.1-5. (In Russian).
6. Harlamova T.A., Alaferdov A.F, Maslova O.V. Influence of electrochemical impact on destruction of organic compounds. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2016, no. 3, pp.244–270. (In Azerbaijan).

### **SOME FEATURES OF ALKYLATION REACTION OF PHENOL WITH DIMERIZATION PRODUCTS OF C<sub>4</sub>-FRACTION OF PYROLYSIS PROCESS**

**V.H.Mirzoyev**

*Y.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes, ANAS  
Khojali Ave.30, Baku AZ 1025, Azerbaijan Republic; e-mail: Tural110@mail.ru*

*Alkylation reaction of phenol has been analysed in the presence of KU-23 catalyst by means of C<sub>4</sub>-fraction dimerization products (after isolation of divinyl) obtained in the course of pyrolysis of low-octane benzine. Alkylation reactions have been performed on a facility of periodic operation. Alkylation reaction made it possible to reveal an effect of temperature, molar correlation of primary components, time of reaction and quantity of catalyst per yield and selectivity of targeted product. The research went to show that in accordance with phenol alkylation reaction with products of dimerization of C<sub>4</sub> fraction of pyrolysis process in the presence of KU-23 – temperature 120°C, correlation of phenol to 1:2 mol fraction, reaction period 5 hours and quantity of catalyst 10% -- the yield of targeted product with respect to the phenol in question is 80.4% and selectivity 95.7%.*

**Keywords:** phenol, dimerization products of C<sub>4</sub>-fraction, alkylation, yield, selectivity, n-alkylphenol

### **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ПРОДУКТАМИ ДИМЕРИЗАЦИИ С<sub>4</sub>-ФРАКЦИИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА**

**В.Г.Мирзоев**

*Институт нефтехимических процессов им акад.Ю.Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: Tural110@mail.ru*

*Исследована реакция алкилирования фенола в присутствии катализатора КУ-23 продуктами димеризации С<sub>4</sub>-фракции (после выделения дивинила), полученного в процессе пиролиза низкооктановых бензинов. Реакции алкилирования осуществлялись на установке периодического действия. В результате реакции алкилирования было выявлено действие температуры, мольного соотношения первичных компонентов, время реакции и количества катализатора на выход и селективность целевого продукта. В результате исследования было установлено, что при нижеследующих условиях реакции алкилирования фенола с продуктами димеризации процесса пиролиза С<sub>4</sub>-фракции в присутствии катализатора КУ-23: температуры 120°C, соотношении фенола к фракции 1:2 моль, продолжительности реакции 5 часов и количестве катализатора 10% выход целевого продукта по отношению к взятому фенолу составляет 80.4%, а селективность - продукту 95.7%.*

**Ключевые слова:** фенол, продукты димеризации С<sub>4</sub>-фракции, алкилирование, выход, селективность, n-алкилфенол.

*Redaksiyaya daxil olub 09.03.2017.*