

UOT 541.128

Fe/Zr OKSİD KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ MAYE FAZADA BENZOLUN FENOLA HİDROKSİLLƏŞMƏSİ REAKSİYASINA ULTRASƏSİN TƏSİRİ**L.X. Qasımova, E.H. İsmayılov, S.A. Süleymanova, A.Z. Əliyeva, Y.H. Yusifov***AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
e-mail:qasimova7@hotmail.com*

Maye fazada Fe,Zr oksid tərkibli katalizatorun iştirakı ilə benzolun fenola hidrogen peroksiddə birbaşa hidrosilləşdirilməsi reaksiyası aparılmış və xarici təsir kimi ultrasəs bu reaksiyada katalizatorun halına və aktivliyinə təsiri tədqiq edilmişdir. Ultrasəs (US) mənbəyi kimi Hielscher şirkətinin (Almaniya), tezliyi 26 kHs və gücü 200 Vt olan kavitatorundan istifadə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 4-6 saatdan sonra aktivliyini 80% itirən katalizatoru reaksiya rejimində hər saatdan bir kavitatorla 10 dəqiqə müddətində təsir etməklə, katalizatorun aktivliyini bərpa etmək mümkün olur. Müəyyən edilmişdir ki, ultrasəsin təsiri ilə katalizatorun dispers halda saxlanması ilə bərabər katalizatorun səthi reaksiya nəticəsində səthdə toplanan oksidləşmə məhsullarından təmizlənir. Maye fazada katalizatorun zərrəciklərinin ölçülərinin, ölçülərinə görə paylanma mənzərəsinin ultrasəsin təsir müddətindən asılılığı dinamikası tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, US-in təsir müddətinin artması ilə zərrəciklərin orta diametri azalır və US-lə 45-50 dəq. işlənmiş katalitik sistem üçün zərrəciklərin ölçülərinə görə ən dar paylanma mənzərəsi müşahidə olunur. Hesab edilir ki, ultrasəsin təsiri altında maye fazada kavitasiya nəticəsində katalizatorun səthində mikroskopik qabarcıqların əmələ gəlməsi və partlaması baş verir. Katalizator səthində qabarcıqların partlaması nəticəsində ayrılan enerji katalizator səthinin oksidləşmə məhsullarından təmizlənməsinə gətirib çıxarır. Göstərilən yolla katalizatorun aktivliyini bərpa etmək və uzun müddət saxlamaq olur.

Açar sözlər: benzol, fenol, hidrosidləşmə, Fe/Zr katalizatoru, ultrasəs.

GİRİŞ

Benzolun birbaşa fenola hidrosidləşməsi reaksiyası fundamental və praktiki baxımdan maraq kəsb edir. Mövcud problemin həllinin mürəkkəbliyi benzol halqasının kimyəvi cəhətdən stabil və benzolun oksidləşməsi zamanı əmələ gələn fenolun

oksidləşməyə meyilliyi benzola nisbətən daha yüksək olmasındadır [1-7].

Təqdim olunan işdə maye fazada benzolun hidrogen peroksid ilə hidrosilləşməsi reaksiyasında tezliyi 26 kHs olan ultrasəsin Fe/Zr oksid katalizatorunun halına və onun aktivliyinə təsirinin tədqiqinin nəticələri verilir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

İlkin materiallar kimi sirkonium xlorid $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, dəmir xlorid $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, hidrogen peroksid H_2O_2 , ammonium hidroksid NH_4OH , benzol, sirkə turşusu istifadə olunmuşdur. Fe/Zr oksid katalizatoru məlum qayda üzrə sintez edilmiş [8] və sintez olunmuş katalizator nümunələri mufel sobasında 400,

600, 800°C temperaturda 4 saat müddətində közərdilmişdir. 400°C temperaturda közərdilmiş Fe/Zr oksid nümunələri daha yüksək katalitik aktivlik göstərdiyinə görə US-in katalizatorun halına, aktivliyinə və stabilliyinə təsiri bu nümunələr üçün öyrənilmişdir. Reaksiyadan əvvəl və sonra maye fazada katalizatorun

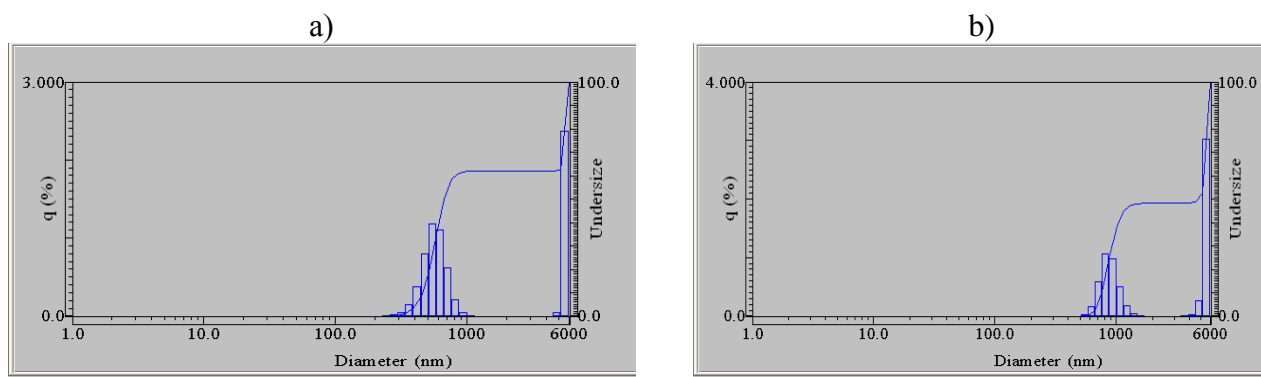
dispers halı işığın dinamik səpələnməsi üsulundan istifadə etməklə müəyyən edilmişdir. Horiba şirkətinin LB 550 tipli analizatoru 278-343 K temperatur intervalında hissəciklərin, aqreqatların, komplekslərin əmələ gəlməsi, çevrilməsi, parçalanması proseslərini tədqiq etməyə imkan verir. Hissəciklərin müəyyən edilən ölçülərinin intervalı 0.001-6 mkm-dir. Şüalanma mənbəyinin gücü 5 mVt, dalğa uzunluğu 650 nm-dir.

Benzol 65°C-də sintez edilmiş Fe/Zr oksid katalizatorunun iştirakı ilə hidrogen peroksidlə hidrksidləşdirilmiş, ultrasəs mənbəyi kimi işçi tezliyi 26 kHz və gücü 200 Vt olan «Hielscher» UP200 St markalı kavitatordan istifadə edilmiş, reaksiyadan əvvəl və sonra maye faza 6850 UV/Vis, Jenway, Bruker şirkətinin Alfa markalı İQ- spektrometrlərdən və Thermo Scientific şirkətinin GC Phocus markalı xromatoqrafının istifadəsi ilə tədqiq olunmuşdur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1 a,b-də reaksiyadan əvvəl (a) və reaksiyadan sonra maye fazalı katalitik sistemin İDS histoqramları göstərilmişdir. Cədvəl 1-də tərkibində dispersləşdirilmiş Fe/Zr oksid katalizatoru olan benzolun hidrogen peroksidlə

fenola hidrksidləşdirən maye katalitik sistemin reaksiyadan əvvəl və 1,2 və 4 saat işlədikdən sonra işığın dinamik səpilməsi parametrlərinin qiymətləri verilmişdir.



Şəkil 1. Dispersləşdirilmiş Fe/Zr oksid katalizatoru olan maye fazalı katalitik sistemin reaksiyadan əvvəl (a) və sonra (b) İDS histoqramları

Cədvəl 1. Benzolu Fe/Zr oksid katalizatorunun iştirakı ilə hidrogen peroksidlə fenola hidrksidləşdirən maye fazalı katalitik sistemin reaksiyadan əvvəl və 2 və 4 saat sonra İDS parametrlərinin qiymətləri

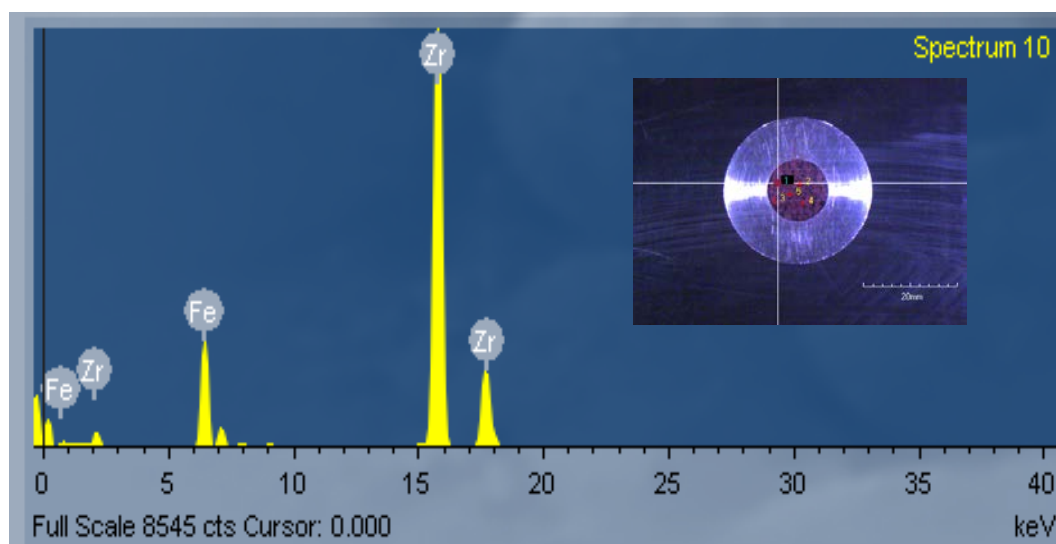
*Nümunə	İşığın dinamik səpilmə (İDS) parametrləri								
	Maye fazada hissəciklərin diametri, nm				Medi an	Zərrəciklərin ölçülərinin orta ədədi qiyməti	Moda	Amplituda	Diffuziya əmsalı, E ⁻¹³ m ² /san
	hissəciklərin 10, 50 və 90%-i üçün orta diametri, nm-lə								
	10	50	90						

1	1.0	1.1	1.4	1.1	1.2	1.1	0.322	5796.1
2	455.6	669.2	5752.2	669.2	2459.3	5537.5	7.915	9.98
3	461.5	746.2	5790.2	746.2	2821.2	5534.5	7.141	8.95
4	759.6	4695.9	5804.1	4695.9	3267.0	5510.2	1.074	1.42

*1 - katalizatorsuz, 2 – reaksiyaya qədər katalizatorlu, 3,4 – reaksiyadan 2 və 4 saat sonra olan maye sistemlərdir.

Şək. 2-də katalizator səthində ixtiyari seçilmiş dörd nöqtə üzrə nümunənin skanlama nəticəsində ortalaşdırılmış RF-spektri və cədvəl

2-də bu nümunə üçün rentgen-fluorescent mikroskopik tədqiqatların nəticələri verilir.



Şək. 2. Nümunənin səthində ixtiyari seçilmiş dörd nöqtə üzrə ortalaşdırılmış RF-spektri və nümunə səthinin skanlama nöqtələri olan yerin mikrofotusu

Cədvəl 2. Fe/Zr oksid nümunəsinin səthinin ixtiyari seçilmiş 4 nöqtəsində skanlanma nəticəsində Fe və Zr-un rentgen-fluorescent mikroskopik analizlə müəyyən edilmiş miqdarı

*Element	Xətt	Kütlə [%]	3-siqma	Atom [%]	İntensivlik [cps/mA]	Formul	Kütlə [%]	Molekulyar [%]
^{26}Fe	K	10.09	0.31	7.12	280.96	Fe_2O_3	14.42	11.51
^{40}Zr	K	63.35	0.33	27.40	2237.78	ZrO_2	85.58	88.49
O		26.56	0.18	65.48				
^{26}Fe	K	13.40	0.21	9.34	2064.88	Fe_2O_3	19.15	15.45
^{40}Zr	K	59.85	0.22	25.55	11558.82	ZrO_2	81.85	84.55
O		26.75	0.12	65.11				
^{26}Fe	K	0.27	0.04	0.09	24.58	Fe_2O_3	0.36	0.47
^{40}Zr	K	69.69	0.04	39.89	6849.42	ZrO_2	99.64	99.53
O		30.04	0.02	60.02				
^{26}Fe	K	11.96	0.06	8.32	225.61	Fe_2O_3	17.11	13.82

⁴⁰ Zr	K	61.36	0.03	25.97	1534.43	ZrO ₂	82.89	86.18
O		26.78	0.33	65.71				

*Cədvəldə göstərilmiş nəticələr diametri 10 mikron olan “ləkə” üzrə katalizator səthinin skanlanması halı üçün alınmışdır.

Yuxarıda verilən şəkillər və cədvəllərdəki nəticələrin vasitəsi ilə ultrasəsin katalitik sistemə təsir effektini izah etmək olur. Belə ki, katalitik aktivliyin artması ilk növbədə ultrasəsin katalizatora təsiri ilə əlaqədardır və hesab etmək olar ki, ultrasəsin təsiri altında katalizator nümunələri xırdalanır [9,10]. Bu xırdalanma nəticəsində zərrəciklərdə defektlər yaranır, səth böyüyür, xırdalanmış zərrəciklərin səthində dəmir, sirkonium və oksigenin uyğun olaraq valentlik baxımından doymamış kation və anionları yaranır, zərrəciklər xırdalandıqca, onların reaksiyaya girmə qabiliyyəti və sayı artır. Bunun nəticəsində zərrəciklərin mühitlə qarşılıqlı təsiri güclənir və istiqamətlənir. Tədqiqatlar göstərir ki, ultrasəsin bu cür təsiri benzolun fenola hidrosilləşdirilməsi reaksiyasına müsbət təsir göstərir, onun katalitik aktivliyini həm artırmağa, həm də uzun müddət saxlamağa imkan verir. Tədqiqatlar göstərir ki, US-in təsir müddətinin artması ilə zərrəciklərin disperslik dərəcəsi artır və tədqiq olunan sistem üçün artıq 45-50 dəqiqədən sonra disperliyi yüksək olan və zərrəciklərinin ölçüləri dar intervalda dəyişən bir hal almaq olur. Onu da

qeyd etmək ki, US-in təsiri ilə sistemdə yaranan kavitasiya və kapillyar effektlərin hesabına katalizator zərrəciklərinin dispersliyinin artması, katalizator zərrəciklərində defektlərin yaranması, katalizator zərrəciklərinin səthinin böyüməsi, səthdə valentlik baxımından doymamış ionların yaranması və onların ilkin və reaksiya məsulları ilə reaksiyasının güclənməsi və istiqamətlənməsi ilə yanaşı US-in təsiri ilə katalizator səthi reaksiya nəticəsində katalizator səthində toplanan reaksiya məhsullarından təmizlənir. Beləliklə, US-in təsiri ilə katalizatorun həm aktivliyini artırmaq, həm də reaksiya nəticəsində katalizatorun səthində toplanan və onu passivləşdirən reaksiya məhsullarından təmizləmək və nəticədə katalizatorun aktivliyini bərpa və uzun müddətli etmək olur. Onu da qeyd etmək ki, optimal şəraitdə çıxımı 13.2% və fenola görə selektivliyi 92% olan bu reaksiyanın çıxımını və selektivliyini US-in təsiri ilə uyğun olaraq 26.3% və 97% -ə çatdırmaqla bərabər 338K-də 20 saat müddətində bu çıxım və selektivliklə stabil işləyən katalitik sistem almaq olur.

NƏTİCƏ

Dispersləşdirilmiş Fe/Zr oksid katalizatorunun iştirakı ilə maye fazada benzolun hidrogen peroksid ilə fenola hidrosidləşdirilməsi reaksiyasında US-in katalizatorun dispers halına və onun aktivliyinə təsiri tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, katalitik sistemdə US-in təsir müddətindən asılı olaraq katalizator hissəciklərinin ölçüləri, ölçülərinə görə paylanması və benzolun fenola

hidrosidləşdirilməsi reaksiyasında aktivliyi artır. Göstərilir ki, US-in təsiri ilə maye mühitdə müəyyən ölçülü hissəcikləri almaqla və katalizator hissəciklərinin səthini reaksiya məhsullarından təmizləməklə, benzolun fenola hidrosidləşdirilməsi reaksiyası üçün Fe/Zr oksid əsaslı həm aktiv, həm də uzun müddət aktivliyini saxlayan katalizator almaq olur.

REFERENCES

- Morimoto Y., Bunno S., N. Fujieda, H. Sugimoto, S. Itoh. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nickel Complexes Supported by Pyridylalkylamine Ligands. *J.Am.Chem.Soc.*, 2015, vol. 137 (18), pp. 5867–5870.
- Luo G., Lv X., Wang X., Yan S., Gao X., Xu J., Ma H., Jiao Y., Li F. Chen J. Direct hydroxylation of benzene to phenol with molecular oxygen over vanadium oxide nanospheres and study of its mechanism. *RSC Advance*, 2015, vol. 5, pp. 94164-94170.
- Carneiro L., Silva A. R. Selective direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide by iron and vanadyl based homogeneous and heterogeneous catalysts. *Catalysis Science and Technology*. 2016, vol. 6, pp. 8166-8176.
- Xiongfuz Z. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol. *Progress in Chemistry*. 2008, vol. 20, pp. 386-395.
- Arab P., Badiei A., Koolivand A., G. Mohammadi Ziarani. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol over Fe₃O₄ Supported on Nanoporous Carbon. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011, vol. 32, no. 2, pp.258–263.
- Fukuzumi S., Ohkubo K. One-Step Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol. *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2015, vol. 4, Issue 9, pp. 836–845.
- A.M.Aliyev, M.G.Aliyeva, S.M.Mejidova, Z.A.Shabanova, G.A.Alizade, U.A.Mamedova Catalytic activity of modified natural and synthetic zeolites in the reaction of cyclohexanol oxidation. *Kimya problemleri – Chemical Problems*. 2013, no. 1, pp. 82-86. (In Azerbaijan).
- Shahid S. A., Nafady A., Ullah I., Taufiq-Yap Y. H., Shakir I., Anwar F., Rashid U. Characterization of Newly Synthesized ZrFe₂O₅ Nanomaterial and Investigations of Its Tremendous Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation. *J. of Nanomaterials*, 2013, vol. 1, pp.1-6; <http://dx.doi.org/10.1155/2013/517643>.
- Suslick K. S., Fang M. M., Hyeon T., Mdeleleni M. M. "Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis" in *Sonochemistry and Sonoluminescence*, Crum, L. A.; Mason T. J.; Reisse J., Suslick K. S., eds. Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands, 1999, pp. 291-320.
- Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tret'jakov Ju.D. Sonochemical synthesis of inorganic material. *Uspehi himii - Russian Chem.Rev.*, 2007, vol.76, no 2, pp.147-168.

EFFECT OF ULTRASOUND ON LIQUID-PHASE HYDROXYLATION OF BENZENE IN PHENOL IN THE PRESENCE OF Fe/Zr OXIDE CATALYST

L.X. Qasimova, E.H. İsmailov, S.A. Suleymanova, A.Z. Aliyeva, Y.H. Yusifov

*Y.G. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes, ANAS
Khodjadly ave.30, Az 1025, Baku, Azerbaijan; e-mail: Qasimova7@hotmail.com*

The liquid-phase hydroxylation of benzene into phenol by hydrogen peroxide with the participation of finely dispersed Fe / Zr oxide catalyst and the effect of ultrasound (US) on catalytic activity of synthesized systems have been analyzed. For this purpose, Hielscher ultrasonic device with frequency of 26 kHz and power of 200 W has been used. It found that the US effect within 10 minutes

after each 1-hour work on the catalytic system that loses 80% of its activity within 4-6 hours results in restoration of its activity.

It revealed that the US treatment of the system, along with its preservation in a dispersed state, cleans the surface of catalyst particles from oxidation products and leads to improvement of its performance properties in terms of high catalytic activity. The dependence of average diameter of particles in the catalytic system by the time of exposure to ultrasound has been analyzed. In the course of ultrasonic treatment of the catalytic system, there became apparent a smooth decrease in the mean diameter of the particles. As for the catalytic system which has been subjected to a 45-50 min treatment, the narrowest distribution of the catalyst particles in size is typical. It is believed that under the influence of ultrasound, the cavitation occurs in the liquid (emergence and explosion of numerous microscopic bubbles). When bubbles on the surface of the catalyst are exploded, energy is released to result incleaning the surface of the catalyst from reaction products. Using this way, the activity of the catalyst can be markedly intensified together with maintaining its long-term stable operation in the process.

Keywords: benzene, phenol, hydroxilation, Fe/Zr oxide catalyst, ultrasound

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ С УЧАСТИЕМ Fe/Zr ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Л.Х. Гасимова, Э.Г. Исмаилов, С.А. Сулейманова, А.З. Алиева, Ю.Г. Юсифов

Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: Qasimova7@hotmail.com

Проведено жидкофазное гидрокселирование бензола в фенол пероксидом водорода с участием мелкодисперсного Fe/Zr оксидного катализатора. Исследовано влияние воздействия ультразвука (УЗ) на каталитическую активность синтезированных систем. Для указанной цели была использована УЗ установка компании Hielscher с частотой 26 кГц и мощностью 200 Вт. Показано, что УЗ воздействие в течение 10 мин. после каждой одночасовой работы на каталитическую систему, которая теряет 80% своей активности после работы в течение 4-6 часов, приводит к восстановлению ее активности. Установлено, что УЗ- обработка системы наряду сохранением ее в дисперсном состоянии, очищает поверхность частиц катализатора от продуктов окисления и приводит к улучшению его эксплуатационных свойств при сохранении высокой каталитической активности. Исследована зависимость среднего диаметра частиц в каталитической системе от времени воздействия УЗ. При УЗ обработке каталитической системы наблюдается плавное снижение среднего диаметра частиц и для каталитической системы, подвергшейся 45-50 мин обработке, характерно наиболее узкое распределение частиц катализатора по размеру. Считается, что под воздействием ультразвука на жидкость возникает кавитация (возникновение и взрыв множества микроскопических пузырьков). При взрыве пузырьков на поверхности катализатора, находящегося в жидкости, выделяется

энергия, приводящая к очистке поверхности катализатора от продуктов реакции. Указанным путем можно заметно повысить активность катализатора, сохраняя его длительную, стабильную работу в данном процессе.

Ключевые слова: бензол, фенол, гидроксילирование, Fe/Zr оксидный катализатор, ультразвук.

Redaksiyaya daxil olub 16.10.2017.