

UOT 547.592.661.7

**PARA-HEKSİLFENOLUN İZOPRENİN TSİKLODİMERLƏRİ İLƏ
KU-23 KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ ALKİLLƏŞMƏ
REAKSİYALARININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ*****M.M.TİNAVASOVA, **F.Ə.NƏBİYEV, **S.T.RÜSTƏMOV,
İ.Q.NƏZƏROV, **Ə.Q.RƏSULOV***Bakı Dövlət Universiteti******Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
rchk49@mail.ru**

Para-heksilfenolun diprenlə, dipentenlə və onların qarışığı (160-180 °C fraksiyası) ilə KU-23 katalizatorunun iştirakı ilə alkilləşmə reaksiyalarının nəticələri verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, məqsədli məhsulların optimal şəraitdə çıxımları 66,4-73,0% təşkil edir.

Açar sözlər: para-heksilfenol, dipren, dipenten, izoprenin tsiklodimeri, çıxım, selektivlik.

Son illərin mövcud ədəbiyyat araşdırmaları göstərir ki, para-metilfenolun, para-üçlü-butilfenolun, para-amilfenolun, para-üçlü-oktilfenolun müxtəlif alkilləşdirici agentlərlə alkilləşməsi və onlar əsasında müxtəlif çeşidli kimyəvi əlavələrin alınması barədə xeyli məlumat var [1-7]. Müəyyən edilmişdir ki, fenolun para-vəziyyətindəki alkil-metil qrupundan oktil qrupuna doğru artdıqca, onlar əsasında alınmış antioksidantların keyfiyyət göstəriciləri yaxşılaşır. Lakin onu qeyd etmək lazımdır ki, para-üçlü-oktilfenol əsasında alınmış antioksidantlar yüksək temperaturda stabil deyillər. Məhz bu baxımdan, para-heksilfenollar əsasında alınmış antioksidantlar elmi və praktiki baxımdan xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

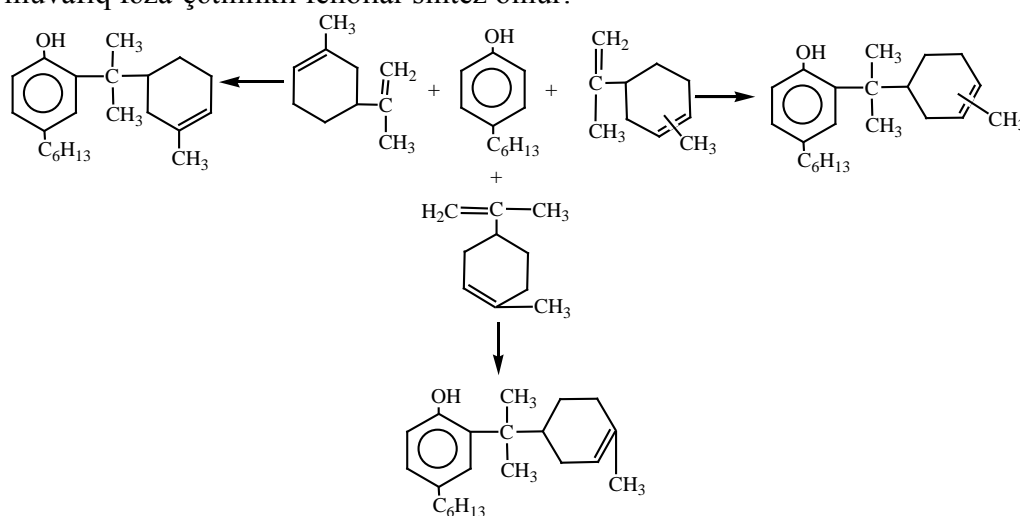
Tərəfimizdən təqdim olunan məqalə para-heksilfenolun (p-HF) H-formalı KU-23 katalizatoru iştirakı ilə dipren (DP), dipenten (DPT) və onların qarışığı (İTSD) ilə alkilləşmə reaksiyalarının tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Təcrübi hissə

Tədqiqatlarda xammal kimi fenol, 1-metil-3-izopropenilsikloheksen-1-il(dipren), 1-metil-4-izopropenilsikloheksen-1-il(dipren) və onların qarışığı (160-180 °C fraksiyası) istifadə edilmişdir.

Dipren(DP) izoprenin avtoklavda tsiklodimerləşməsi reaksiyasından alınır və təmizləndikdən sonra aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malik olur: $T_q=160-161$ °C, $n_D^{20}=1.4656$, $d_4^{20}=0.8347$, mol kütlə-136. Dipenten (DPT) də eyni üsul ilə alınır və qovulduqdan sonra aşağıdakı xassələrə malik olur: $T_q=174-175$ °C, $n_D^{20}=1.4745$, $d_4^{20}=0.8476$, mol kütlə-136. İzoprenin tsiklodimeri (İTSD) (160-180 °C fraksiyası) avtoklavda izoprenin tsiklodimerləşməsindən alınır. Alınmış məhsuldan 160-180 °C fraksiyası qovulub ayrılır. İTSD əsasən DP və DPT qarışığından ibarətdir və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir: $T_q=160-180$ °C, $n_D^{20}=1.4735$, $d_4^{20}=0.8458$, mol kütlə-136.

Para-heksilfenolun izoprenin tsiklodimerləri ilə alkilləşməsi nəticəsində müvafiq fəza-çətinlikli fenollar sintez olunur:

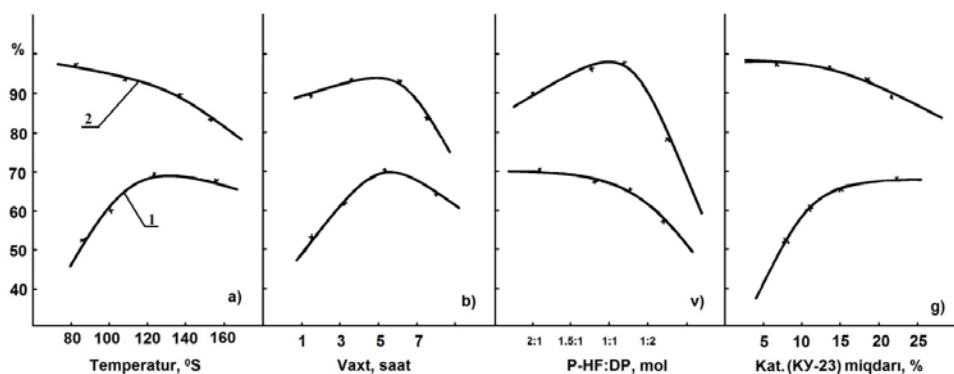


Məlum olmuşdur ki, para-heksilfenolun metiltsikloalkenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyasından fərqli olaraq, izoprenin tsiklodimerlərinin para-heksilfenolla o-tsikloalkilləşməsi reaksiyasını aparmaq üçün daha sərt şərait tələb olunur; bu fərq İTSD-nin reaksiyaya girmə qabiliyyəti ilə izah olunur.

2-metiltsikloalkil-4-heksil-fenollar izoprenin tsiklodimerləri - dipren, dipenten və onların qarışıqları əsasında sintez olunmuşdur.

Əsas parametrlərin alkilləşmə reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir. Ortoalkilləşmə reaksiyasına temperaturun 80-150 °C intervalında dəyişməsi, reaksiya müddətinin 1-dən 6 saata qədər, para-heksilfenolun metiltsikloalkillə mol nisbəti 2:1-dən 1:2-yə kimi, katalizatorun miqdarının götürülmüş p-HF-la görə 5-25%-ə kimi dəyişməsinin təsiri öyrənilmişdir.

Şəkil 1-də H-formalı KU-23 katalizatorunun iştirakı ilə p-HF-un diprenlə o-tsikloalkilləşmə reaksiyasının nəticələri göstərilmişdir.



Şəkl. 1. Fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorunun iştirakı ilə alınmış DP əsaslı orto-alkilfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətələrindən (v) və katalizatorun miqdarından (g) asılılıq ayrılır

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, temperatur 80 °C-dən 120 °C-yə qaldırıldıqda məqsədli məhsulun çıxımı 45-dən 70,5%-ə qalxır. Temperaturu 120 °C-dən yuxarı qaldırıqda görürük ki, məqsədli məhsulun çıxımı, selektivlik tədricən aşağı düşür.

Təcrübənin vaxtını 120 °C-də 1-saatdan 3-saata qədər artırıqda, məqsədli məhsulun çıxımı 48-62,1% təşkil edir, ancaq 5-saatdan 7-saata qədər artırıqda isə çıxım 70,5-63,3% olur, ona görə də ən yaxşı çıxım təcrübənin müddəti 5 saat olduqda əldə olunur, bundan sonra məqsədli məhsulun çıxımının azalması müşahidə olunur ki, bu da onun parçalanması ilə izah olunur.

Şəkildən görüldüyü kimi, p-heksilfenolun diprenlə mol nisbəti 1:1 olduqda, selektivlik maksimal həddə (94,0%) çatır.

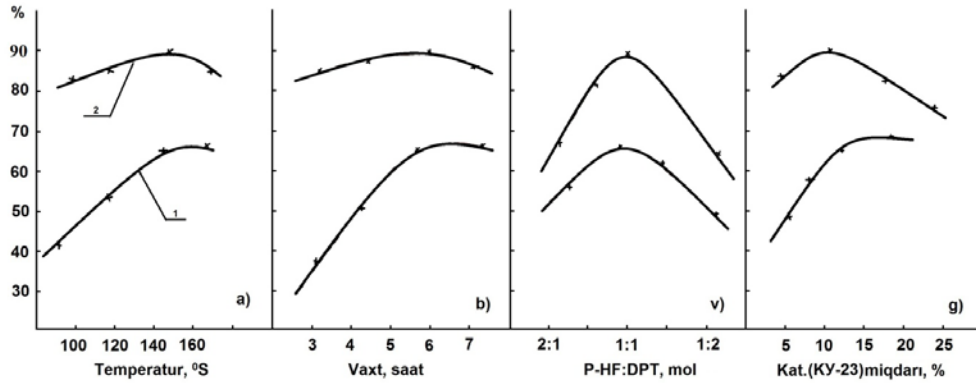
Dipreni çox götürdükdə məqsədli məhsulun çıxımı aşağı - 59% olur. Bu da, 2-tsikloalkil-4-heksilfenolun dealkilləşməsi ilə izah olunur.

Katalizatorun miqdarını götürülmüş para-heksilfenola görə 15% götürdükdə məqsədli məhsulun çıxımının səmərəli olduğu müşahidə olunur.

Beləliklə, p-HF-un diprenlə H-formalı KU-23 katalizatorunun iştirakı ilə katalitik alkilləşmə reaksiyası üçün optimal şərait tapılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 120 °C temperaturda, 5 saat müddətində, ilkin komponentlərin 1:1 mol nisbətələrində, katalizatorun 15% miqdarında məqsədli məhsulun çıxımı, götürülən P-HF-la görə 70,5%, seçicilik isə 94,0% olur.

Fenolun diprenlə alkilləşmə reaksiyası bir qədər sərt şəraitdə aparılmışdır. Fenolun DPT ilə alkilləşmə reaksiyası 100-165 °C temperatur həddində, 3-7 saat reaksiya müddətində, p-HF:DPT-ə 2:1 mol nisbətindən 1:2 mol nisbətində, KU-23 katalizatorunun 5-25% miqdarında öyrənilmişdir.

Reaksiya şəraitinin məqsədli məhsulun çıxımına və seçiciliyinə təsirinin nəticələri 2 sayılı şəkildə verilmişdir.

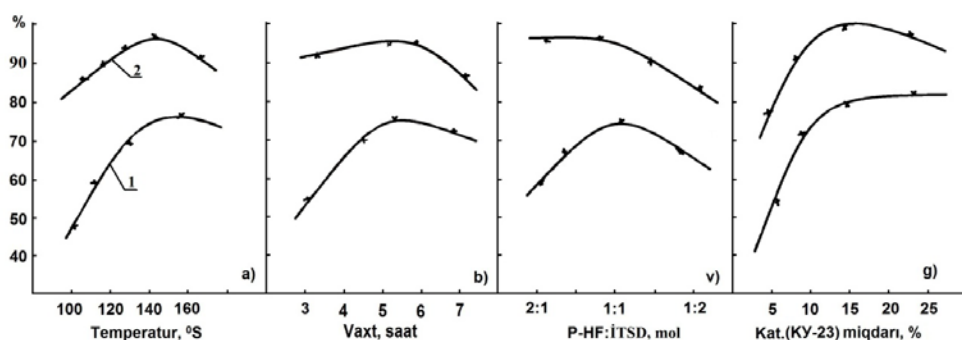


Şək. 2. Fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorunun iştirakı ilə alınmış DPT əsaslı orto-alkilfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətindən (v) və katalizatorun miqdarından (q) asılılıq ayriləri

Şəkildən görüldüyü kimi reaksiya temperaturunun 100°C -dən 145°C -dək artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı $34,7\%$ -dən $56,4\%$ -dək artır. Bu zaman seçicilik müvafiq olaraq $82,8-89,3\%$ təşkil edir. Temperaturu 165°C -dək qaldırmaqla çıxım və seçicilik aşağı düşür. Reaksiyanın istiqamətinə təsir edən önəmli amillərdən biri reaksiyaya götürülən ilkin komponentlərin görüşmə müddətidir. 2 sayılı şəkildən görünür ki, reaksiya müddətinin 3-4 saat olması alkiləşmə reaksiyasının tam getməsinə kifayət etmir. Belə ki, bu zaman məqsədli məhsulun çıxımı $31,3-48,6\%$ olur. Reaksiya müddətini 6 saata qədər artırmaqla 2-izopropilsikloheksenil-4-heksilfenolun $66,4\%$ çıxımına nail olmaq olar. Vaxtın 7 saata qədər artırılması ilə elə bir müsbət nəticəyə nail olmaq olmur. Para-heksilfenolun dipentenə mol nisbətinin 1:1 mol qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı götürülən p-HF-a görə $66,4\%$ olur. İlkin komponentlərin birinin və ya digərinin miqdarının artırılması və ya azaldılması ilə müsbət dəyişiklik müşahidə olunmur. Alkiləşmə reaksiyasında istifadə olunan H-formalı KU-23 katalizatorunun miqdarı götürülən p-HF-a görə 5-25% intervalında öyrənilmişdir. Aparılan təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun miqdarının artırılması ilə məqsədli məhsulun miqdarı da artır. Ancaq katalizatorun miqdarının çox götürülməsi iqtisadi baxımdan səmərəli deyil. Şəkildən görünür ki, katalizatorun miqdarı 5% -dən 10% -dək artırıldıqda çıxım $46,7\%$ -dən $66,4\%$ -dək artır. Katalizatorun miqdarının sonrakı artımında məqsədli məhsulun çıxımı cüzi artır və bunun müqabilində seçicilik aşağı düşür.

Beləliklə, para-heksilfenolun H-formalı KU-23 katalizatorunun iştirakı ilə dipentənlə alkiləşmə reaksiyasının həyata keçirilməsi üçün səmərəli şəraitin aşağıdakı kimi olduğu müəyyən olunmuşdur: temperatur 145°C , reaksiyanın müddəti 6 saat, p-HF-un DPT-ə mol nisbəti 1:1, katalizatorun götürülən p-HF-a görə miqdarı- 10% . Bu şəraitdə məqsədli məhsulun çıxımı $66,4\%$, seçiciliyi isə $89,3\%$ olur.

Para-heksilfenolun dipren və dipentenin qarışığı ilə (130-180 °C fraksiyası) də alkilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Alkillaşmə reaksiyalarının nəticələri 3 sayılı şəkildə verilir. Şəkildən görüldüyü kimi, para-heksilfenolun İTSD ilə alkillaşmə reaksiyasının 140 °C temperaturunda, 5,5 saat müddətində, p-HF-un İTSD-ə 1:1 mol nisbətində, KU-23 katalizatorunun götürülən p-HF-a görə 10% miqdarında məqsədli məhsulun səmərəli çıxımı 73,0%, seçiciliyi isə 96,2% olur. Reaksiya şəraitinin bu və ya digər istiqamətlərdə dəyişdirilməsi səmərəli nəticə vermir.

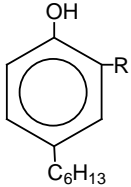
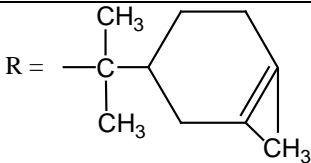
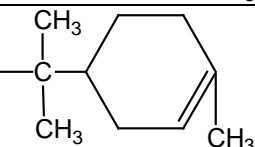
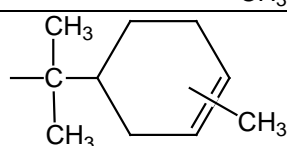


Şəkl. 3. Fosfat turşusu hopdurulmuş Seolit-Y katalizatorunun iştirakı ilə alınmış İTSD əsaslı orto-alkilfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətindən (v) və katalizatorun miqdarından (q) asılılıq ayrılırları

2-[izopropil-3(4)-metilsikloheksen-3-il]-4-heksilfenolların fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri təyin edilmişdir. Nəticələr 1 sayılı cədvəldə verilir.

Beləliklə, para-heksilfenolun diprenlə, dipentənlə və onların qarışığı 160-180 °C fraksiyası ilə KU-23 katalizatorunun iştirakı ilə alkillaşmə reaksiyası üçün optimal şərait 120-145 °C temperatur, reaksiyanın vaxtı 5-6 saat, ilkin komponentlərin mol nisbətləri 1:1 mol, katalizatorun miqdarınının 10% (götürülən p-HF-a görə) olduğu müəyyən edilmişdir. Bu şəraitdə məqsədli məhsulların çıxımları 66,4-73,0%, seçicilikləri isə 89,3-96,2% olur.

**2-[izopropil-3(4)-metilsikloheksen-3-il]-4-heksilfenolların
fiziki-kimyəvi xassələri**

	Qayn.temp. °C/10mm c.st.	n_d^{20}	ρ_4^{40}	Mol. kütlə	Element tərkibi %			
					Hesablanılıb		Tapılıb	
					C	H	C	H
	205-208	1.5305	1.0345	314	84.1	10.5	83.8	10.8
	215-219	1.5317	1.0413	314	84.1	10.5	83.6	10.3
	207-216	1.5315	1.0386	314	84.1	10.5	83.5	10.9

ƏDƏBİYYAT

1. 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, в.4, с.681-686.
2. Nəbiyev F.Ə., Rüstəmov S.T., Kantayeva M.M., Rəsulov Ç.Q. Metilsiklo-heksenlərlə p-heksilfenolun qarşılıqlı təsir reaksiyalarının bəzi xüsusiyyətləri // Bakı Univer. Xəbərləri, 2010, №1, с.39-44.
3. Əzimova R.K., Əzizov A.H., Rəsulov Ç.Q. Fenolun fosfortərkibli seolit katalizatorundan istifadə etməklə izoprenin tsiklodimerləri ilə alkilləşmə reaksiyalarının bəzi xüsusiyyətləri // Azərb. neft təsər. 2012, №6. с.40-43.
4. Байрамов М.Р., Джавадов М.А., Агаева М.А. Синтез пристрастенно-затрудненных изопропенилфенолов // Вестник БГУ. 2003, №1, с.68-72.
5. Пат. 2233262. Россия. Кучин А.В., Чукичева И.Ю. Способ получения орто-терпенофенолов // РЖХИМ 04.21-19Н. 98П.2003.
6. 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.
7. Расулов Ч.К., Ибрагимов Х.Д., Меджидов Э.А. Исследование реакции взаимодействия фенола с фракцией 130-190°С жидкого продукта пиролиза в присутствии катализатора КУ-23 // Журнал прикл. химии. 2013, т.86, Вып.1, с.36-41.

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПАРА-ГЕКСИЛФЕНОЛА ЦИКЛОДИМЕРАМИ ИЗОПРЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КУ-23**

**М.М.ТИНАВАСОВА, Ф.А.НАБИЕВ, С.Т.РУСТАМОВ,
И.Г.НАЗАРОВ, Ч.К.РАСУЛОВ**

РЕЗЮМЕ

Приводятся результаты алкилирования пара-гексилфенола дипреном, дипентеном и фракцией (160-180°C) циклодимерами изопрена в присутствии катализатора КУ-23 в Н-форме. Показано, что при оптимальном режиме выход целевых продуктов составляет 66,4-73,0% от теоретического.

Ключевые слова: пара-гексилфенол, дипрен, дипентен, циклодимер изопрена, выход, селективность.

**SOME FEATURES OF THE REACTION OF INTERACTION OF
STEAM-HEXILPHENOL BY CYCLODIMER OF AN
ISOPRENE IN THE PRESENCE OF THE KU-23 CATALYST**

**M.M.TINAVASOVA, F.A.NABIYEV,
S.T.RUSTAMOV, I.G.NAZAROV, A.G.RASULOV**

SUMMARY

The paper presents the results of the alkylation of steam-hexilphenol dipreny, dipenteny and the fraction (160-180 °C) of an isoprene by cyclodimer in the presence of the N-form KU-23 catalyst. It is shown that at an optimum mode the exit of target products makes 66,4-73,0%.

Key words: steam-hexilphenol, dipreny, dipenteny cyclodimer of isoprene, exit, selectivity.

Redaksiyaya daxil oldu: 03.05.2014-cü il

Çapa imzalandı: 05.11.2014-cü il