

UOT 547.425: 547.464: 547.569

## PARA-XLORFENOLUN KY-23 KATALİZATORU İŞTİRAKINDA 4-VİNİLSİKLOHEKSENLƏ TSİKLOALKENİLLƏŞMƏ REAKSİYALARININ BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

A.M. Məmmədova, S.T. Şahmuradov, V.H. Mirzəyev, Ç.Q. Rəsulov

Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Məqalədə *p*-xlorfenolun (PXF) KY-23 katalizatorunun iştirakında 4-vinilsikloheksenlə katalitik tsikloalkenilləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluğunun tədqiqi nəticələri göstərilir. Tədqiqatlar nəticəsində məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə müxtəlif amillərin (temperatur, reaksiyanın müddəti, ilkin komponentlərin mol nisbətləri, katalizatorun miqdarı) təsiri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 2-(tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun səmərəli çıxımına (götürülən PXF-a görə 69.7%) və seçiciliyinə (məqsədli məhsula görə 92.5%) nail olmaq üçün tsikloalkenilləşmə reaksiyalarının aşağıdakı şəraitdə aparılması məqsədəuyğundur: reaksiyanın temperaturu 115°C, müddəti 5 saat, PXF-un vinilsikloheksenə mol nisbəti – 1:1, katalizatorun miqdarı – 7% (götürülən PXF-a görə).

**Açar sözlər:** *p*-Xlorfenol, vinilsikloheksen, katalizator, tsikloalkenilləşmə, 2-etilsikloheksenil-4-xlorfenol.

Alkilfenollar və onların müxtəlif fraqmentli törəmələri əsasında yağlara, yanacaqlara, poliolefinlərə, kauçuklara artıq sənayedə tətbiqini tapmış yüzlərlə səmərəli antioksidantlar, aşqarlar, stabilizatorlar və digər kimyəvi əlavələr alınmışdır [1-3]. Bu səbəbdən hazırda sənayedə istifadə olunan bu kimyəvi birləşmələrin xeyli hissəsi məhz alkilfenollar əsasında alınır [4,5]. Alkilfenollar fenolun alifatik karbohidrogenlər ilə katalitik alkilləşməsindən alınır. Bu kimyəvi birləşmələr yüksək temperaturlarda stabil deyillər, istifadə olunduqları obyektlərdə yaxşı həll olurlar. Bu baxımdan, tərkibində tsikloolefin və halloid fraqmentləri olan kimyəvi əlavələr xüsusi əhəmiyyət kəsb edir [6-8].

Təqdim olunan elmi-tədqiqatların aparılmasında məqsəd sənayedə kifayət qədər xammal ehtiyatları olan alkilləşdirici agentdən istifadə etməklə yeni kimyəvi quruluşlu 2-etilsikloheksenil-4-xlorfenolun alınması reaksiyasının istiqamətinə, çıxımına və seçiciliyinə müxtəlif amillərin təsirinin araşdırılmasından və proses üçün səmərəli şəraitin tapılmasından ibarətdir.

Məqalədə, *p*-xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 4-vinilsikloheksen-1 ilə katalitik tsikloalkenilləşmə reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi nəticələri göstərilir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatların aparılması üçün xammal kimi *p*-xlorfenol (PXF), 4-vinilsikloheksen (VTSH) götürülmüşdür.

PXF-un fiziki-kimyəvi xassələri:  $T_{qayn.} = 217^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{er.}} = 43^{\circ}\text{C}$ , m.k. = 128.5

VTSH divinilin katalitik tsiklodimerləşməsindən alınır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir [9]: təmizliyi 98.8-99%,  $T_{qayn.} = 130^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} 1.4648$ ,  $\rho_4^{20} 0.8308$ , m.k. = 108.

Tsikloalkenilləşmə 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 stabildir. 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 qatranabənzər maddələrin toplanması nəticəsində katalizatorun fəallığı aşağı düşür. KY-2 katalizatorundan fərqli olaraq, KY-23 katalizatoru 2-4 %-li xlorid turşusu ilə regenerasiya olunur və yenidən istifadə olunur.

*p*-Xlorfenolun vinilsikloheksenlə tsikloalkenilləşmə reaksiyaları üçboğazlı kolbada aşağıdakı üsul ilə aparılmışdır: kolbaya hesablanmış miqdarda PXF və katalizator (KY-23) doldurulub qızdırılır. Temperatur 40°C-yə çatdıqda üzünə damla-damla VTSH əlavə olunur. Komponentlər qarışığı katalizator iştirakı ilə reaksiya zonasında 80-140°C temperaturda, 2-8 saat müddətində qarışdırılır; sonra qarışdırılma dayandırılır, alkilat isti halda 45°C-də katalizatorundan süzülüb ayrılır və rektifikasiya olunur. Alkilatın rektifikasiya prosesində ilk əvvəl atmosfer təzyiqində VTSH, sonra isə vakuumda PXF və reaksiya məhsulları qovulur.

Reaksiya və rektifikasiya məhsullarının xromatoqrafik analizi LXM-72 xromatoqrafında həyata keçirilmişdir. Kalonun uzunluğu-2 m, bərk daşıyıcı kimi turşu ilə yuyulub dimetil-xlorosilanla silanlaşdırılmış 0,2±0,25 mm ölçüdə xromaton N-AW-/JMC, 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 – 355°C, detektorun temperaturu – 300°C, diaqram lentinin sürəti – 60 mm/saat almışdır.

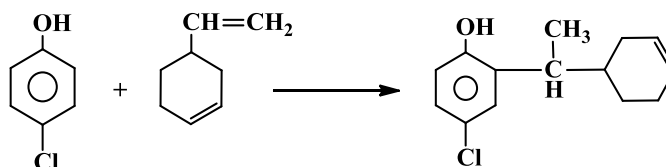
Hər iki halda – ilkin və son məhsulların tərkiblərinin %-lə miqdarının hesablanması üçün ümumi piklərin sahələrinin cəminin 100 % qəbulu əsas götürülmüşdür.

Alınmış birləşmələrin İQ-spektri «Perkin-Elmer» firmasının istehsal etdiyi «Spektrum BX» və «BRUKER» firmasının istehsalı olan «ALPHA İQ Furye» spektrometrlərində çəkilmişdir.

Alınmış birləşmələrin NMR-spektri «BRUKER» firmasının istehsalı olan 300 MHz tezlikli NMR spektrometrində çəkilmişdir.

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

*p*-Xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 4-vinilsikloheksenlə tsikloalkenilləşmə reaksiyalarının sxemi aşağıda verilir:



Tsikloalkenilləşmə reaksiyalarının aparılması üçün səmərəli şərait tapmaq üçün reaksiyanın temperaturunun, müddətinin, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə təsiri tədqiq olunmuşdur.

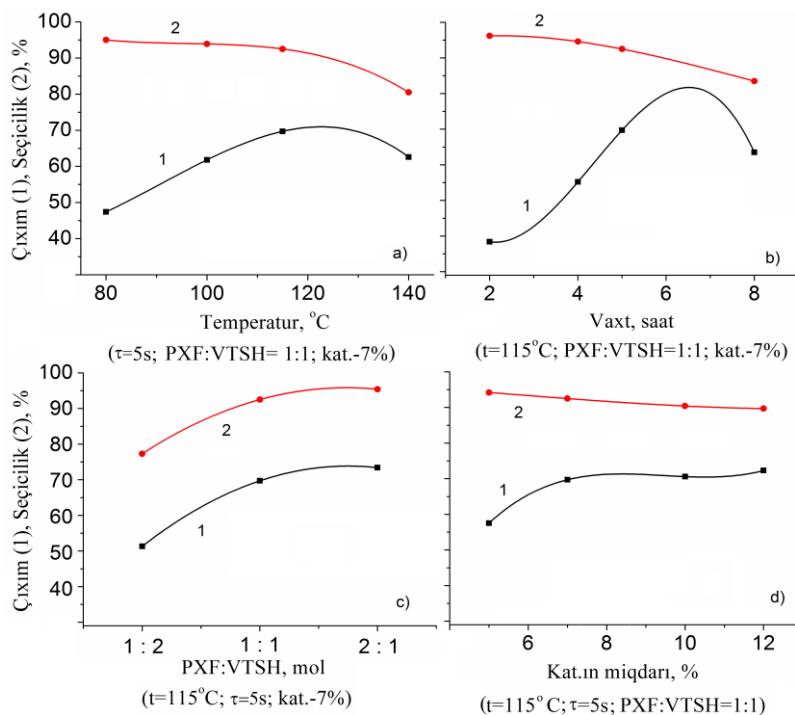
PXF-un VTSH ilə tsikloalkenilləşmə reaksiyasının temperaturu 80-140°C, müddəti 2-8 saat, PXF-un VTSH-ə nisbəti 1:2-dən 2:1-dək və katalizatorun miqdarı 5-12% (götürülən PXF-a görə) hədlərində araşdırılmışdır.

PXF-un VTSH ilə KY-23 katalizatorunun iştirakında tsikloalkenilləşmə reaksiyalarının nəticələri şəkil 1-də verilir.

Şəkil 1(a)-dan görünür ki, 2-(tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun yüksək çıxımına nail olmaq üçün temperaturun 115°C götürülməsi məqsədəuyğundur. Bu temperaturda məqsədli məhsulun çıxımı 69.7%, seçicilik isə 92.5% olur. Temperaturun 80-100°C qiymətlərində – çıxım 47.4-61.8%, seçicilik – 95.8-93.9% təşkil edir. Temperaturun 140°C-dək artırılması proses üçün məqbul sayıla bilməz, çünki bu zaman məqsədli məhsulun çıxımı 62.6%-dək, seçiciliyi isə 80.1%-dək aşağı düşür; bu arzuolunmaz məhsulların alınması ilə izah olunur.

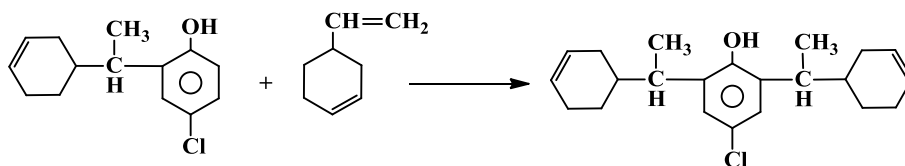
İlkin xammalların katalizator ilə görüşmə müddəti reaksiya məhsullarının çıxımına və seçiciliyinə təsir edən vacib amillərdən biri hesab olunur. Şəkil 1(b)-dən görünür ki, reaksiya müddətinin 2 saat götürülməsi tsikloalkenilləşmə reaksiyasının selektiv getməsi üçün kifayət etmir,

çünki bu zaman çıxım 38.4%, seçicilik isə 96.2% olur. Məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyi reaksiyanın 5 saat müddətində yüksək olur: 69.7 və 92.5%.

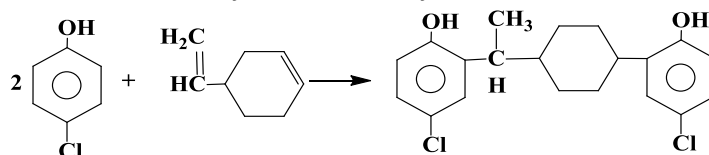


**Şəkil 1.** 2(Tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperaturdan (a), vaxtdan (b), ilkin komponentlərin mol nisbətindən (c), katalizatorun miqdarından (d) asılılıq əyriləri

2(Tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun çıxımına və seçiciliyinə təsir edən amillərdən biri də ilkin xammalların mol nisbətləridir. Şəkil 1(c)-dən görünür ki, reaksiya qarışığında VTSH qatılığını artırmaqla yüksək çıxım və seçicilik əlavə etmək olmur. Bu zaman mono-əvəzli PXF-un çıxımı 51.3%, seçiciliyi isə 77.3% olur. Çıxımın və seçiciliyin az olması VTSH-nin izafi götürülmüş hissəsinin mono-əvəzli PXF-la reaksiyaya girərək 2,6-di-əvəzli PXF-un əmələ gəlməsi ilə izah olunur.



Reaksiya qarışığında PXF-un qatılığını 2 dəfə artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyi müvafiq olaraq 73.4 və 95.4% olur. Lakin reaksiya qarışığında PXF-ın miqdarını 2 dəfə artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımının və seçiciliyinin cüzi artımına nail olmaq iqtisadi baxımdan səmərəli deyil. İlkin xammalların qarışığında PXF-un qatılığını artırıqda reaksiya məhsullarının tərkibində tsiklobisfenolun alınması müşahidə olunmuşdur.



Şəkil 1(c)-dən görünür ki, reaksiya qarışığında ilkin komponentlərin miqdarlarının 1:1 mol nisbətində götürülməsi daha məsləhətdir. Bu zaman 2(tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun çıxımı 69.7%, seçiciliyi isə 92.5% olur.

Şəkil 1(d) -dən görünür ki, məqsədli məhsulun səmərəli çıxımına və seçiciliyinə nail olmaq üçün tsikloalkenilləşmə reaksiyası üçün katalizatorun 7% miqdarında götürülməsi daha məqsəduyğundur. Katalizatorun miqdarını 10-15%-dək artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımının 2-

3% artmasına nail olmaq olur, ancaq bu zaman reaksiyanın seçiciliyinin aşağı düşməsi (89.1-90.5%) müşahidə olunur.

Beləliklə, *p*-xlorfenolun 4-vinilsikloheksenlə KY-23 katalizatorunun iştirakı ilə katalitik tsikloalkenilləşmə reaksiyası üçün səmərəli şərait tapılmışdır: reaksiyanın temperaturu – 110°C, müddəti – 5 saat, PXF-un VTSH-a mol nisbəti 1:1 mol/mol, katalizatorun miqdarı – 7% (götürülən PXF-a görə). Tapılmış bu şəraitdə 2(tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun götürülən PXF-a görə çıxımı 69.7%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 92.5% təşkil edir.

Alınmış 2(tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun İQ və <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spektral üsullarla kimyəvi strukturu təsdiq olunmuş və fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir.

2(Tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun İQ – spektrinin nəticələri aşağıda verilir: C – Cl rabitəsi 656, 707 sm<sup>-1</sup>, 1, 2, 4 əvəz olunmuş benzol həlqəsi 810, 880 sm<sup>-1</sup>, Tsikloheksen həlqəsinin C – H rabitəsi isə 975 sm<sup>-1</sup> zolaqlarında müşahidə olunur. Fenolun OH qrupunun O – H rabitəsinə uyğun olaraq deformasiya və valent rəqsləri 1245 sm<sup>-1</sup>, 3558 sm<sup>-1</sup>, C – O əlaqəsi 1117, 1174 sm<sup>-1</sup> zolaqlarında qeydə alınmışdır. 1324, 1406, 1450, 1482 sm<sup>-1</sup> zolaqlarındakı siqnallar CH<sub>3</sub> və CH<sub>2</sub> qruplarının C – H rabitəsinin deformasiya rəqsinə, 2856, 2925 sm<sup>-1</sup> zolaqlarındakı siqnallar CH<sub>3</sub> və CH<sub>2</sub> qruplarının valent rəqsinə, 1607 sm<sup>-1</sup> zolağındakı siqnal benzol həlqəsinin C – H əlaqəsinə, 1696 sm<sup>-1</sup> zolağındakı siqnal benzol həlqəsinin C – H rabitəsinə uyğun gəlir.

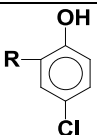

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, aseton-d<sub>6</sub>), δ, m.h.: 1.33 (s., 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42-2.25 (m., 10H, CH<sub>2</sub>), 6.84 (d., 1H, OH – C – CH, J=8.7Hz), 7.02 (d.d., 1H, CH – CH, J=5.7, 2.7Hz), 7.19 (d., 1H, Cl – C – CH, J=2.7Hz), 8.58(s., 1H, OH).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, aseton-d<sub>6</sub>), δ, m.h.: 22.62(CH<sub>3</sub>), 24.87, 26.41, 36.34(CH<sub>2</sub>), 38.05(C – CH<sub>2</sub>), 117.85, 123.75, 126.14, 127.65, 129.17, 137.06(C,Ar), 154.8(OH – C).

Cədvəl 1-də 2(tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun fiziki-kimyəvi xassələri verilir.

Cədvəl 1

2(Tsikloheksen-3-il-etil)-4-xlorfenolun fiziki-kimyəvi xassələri

	T <sub>qay.</sub> °C, 10mm c.st.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ρ <sub>4</sub> <sup>40</sup>	Mol. kütlə	Element tərkibi, %			
					Hesablanıb		Tapılıb	
					C	H	C	H
	178-183	1.5476	1.0104	236	71.2	7.2	70.7	6.5

### Nəticə

*p*-Xlorfenolun KY-23 katalizatoru iştirakında 4-vinilsikloheksenlə katalitik tsikloalkenilləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur. Aparılmış elmi tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın temperaturunun 115°C, vaxtının 5 saat, ilkin komponentlərinin mol nisbətlərinin 1:1 mol/mol və katalizatorun miqdarının 7% (götürülən PXF-ə görə) qiymətlərində məqsədli məhsulun çıxımı 69.7% (götürülən PXF-a görə), seçiciliyi isə 92.5% (məqsədli məhsula görə) olur.

### ƏDƏBİYYAT

1. Селезнева И.Е., Левин А.Я., Трофилова Г.Л. Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам // ХТТМ. 2009. № 4. С. 10-12.
2. Чукичева И.Ю., Спирихин Л.В., Кучин А.В. Молекулярная тандемная перегруппировка при алкилировании фенола камфеном // ЖОрХ. 2008. Т. 44. № 1. С. 69-73.
3. Mirzoyev V.G. Interaction of phenol with 3-vinylcyclohexene a catalytic cycloalkenyl chlorination on a centinuously operating unit // Proseses of petrochemistry and oil refining. — 2015. vol. 17, № 1. P. 93-97.
4. Dana Vitvarova, Lenka Lupinkova, Martin Kubu. Akylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites // Microporous and Mesoporous Materials, 2015. vol.210. P.133-141.

5. Покровская С.В., Корбут Е.Я. Инновационные идеи модернизации процесса алкилирования фенола с целью повышения качества алкилата // Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология. 2018. № 11. С. 101-107.
6. Gürbüz, D. Çınarlı A., Tavman A. Synthesis and spectral characterization of 5-chloro-2-(5-chloro/methyl-1,3-benzoaxazol-2-yl)phenols / 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies 2015. P 249.
7. Шахмурадов С.Т., Джафаров Р.П., Мирзоев В.Г. Кинетические закономерности и механизм реакции орто-циклоалкилирования пара-хлорфенола 1-метилциклогексеном // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 1. С. 29-31.
8. Şahmuradov S.T., Ağamalıyev Z.Z., Rəsulov Ç.Q. Para-xlorfenolun KÜ-23 katalizatoru iştirakında 1(3)-metilsikloalkenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları // Elmi məcmuələr. 2018. cild 20. №3. s.65-69.
9. Александрова И.В., Тушакова З.Р., Ломакин И.А., Дегидрирование 4-винилциклогексена-1 в стирол на промышленных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, №12, с.29-33.

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКЕНИЛИРОВАНИЯ  
ПАРА-ХЛОРФЕНОЛА 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИЗАТОРА КУ-23**

**А.М. Мамедова, С.Т. Шахмурадов, В.Г. Мирзоев, Ч.К. Расулов**

*В статье приводятся результаты исследования кинетических закономерностей каталитического циклоалкенилирования *p*-хлорфенола (ПХФ) в присутствии катализатора КУ-23. В результате исследований были выявлены влияния разных параметров (температура, продолжительность реакции, мольное соотношение исходных компонентов, количество катализатора) на выход и селективность целевых продуктов. Было установлено, что для достижения наибольшего выхода (69.7% на взятый ПХФ) и селективности (92.5% по целевому продукту) целевых продуктов целесообразно проведение химической реакции при следующих оптимальных условиях: температуре реакции 115°C, продолжительности 5 ч., мольном соотношении ПХФ-а к винил циклогексену 1:1, количестве катализатора 7% (на взятый ПХФ).*

**Ключевые слова:** *p*-Хлорфенол, винилциклогексен, катализатор, циклоалкенилирование, 2-этилциклогексенил-4-хлорфенол.

**SOME PECULIARITIES OF THE REACTION OF THE CYCLO-ALKENYLATION OF  
PARA-CHLOROPHENOL WITH 4-VINILCYCLOXENE IN THE PRESENCE  
OF CATALYST KU-23**

**A.M. Mammadova, S.T. Shahmuradov, V.H. Mirzayev, Ch.K. Rasulov**

*The article presents the results of the study of the kinetic regularities of the catalytic cycloalkenylation of *p*-chlorophenol in the presence of the catalyst KU-23. As a result of studies, the effects of various parameters (temperature, reaction time, molar ratio of initial components, amount of catalyst) on the yield and selectivity of the target products were revealed. It was found that to achieve the highest yield (69.7%) and selectivity (92.5%) of the target products, it is advisable to conduct a chemical reaction under the following optimal conditions: the reaction temperature is 115 °C, 5 hours long, the molar ratio of PCP-a to vinylcyclohexene is 1: 1, catalyst 7% (for PCP taken).*

**Keywords:** *p*-Chlorophenol, vinylcyclohexene, catalyst, cycloalkenylation, 2-ethylcyclohexenyl-4-chlorophenol.