

АЛКИЛИРОВАНИЕ О-КСИЛОЛА ГЕКСЕНОМ-1 В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5

Исмайлова С.С.¹, Абдуллаева М.Я.², Амиров С.Г.³

Email: Abdullayeva17115@scientifictext.ru

¹Исмайлова Сабир Сабир – кандидат химических наук, ассистент,
кафедра химии и технологии неорганических веществ;

²Абдуллаева Майя Ядигар – кандидат химических наук, доцент,
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии;

³Амиров Сабир Гараши - кандидат химических наук, доцент,
кафедра органических веществ и технологии высокомолекулярных соединений,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: приведены результаты алкилирования о-ксилола гексен-1 в присутствии цеолитного катализатора типа ZSM-5. Было исследовано влияние различных параметров (температуры, времени реакции, количества катализатора) на выход и селективность целевых продуктов, приведены оптимальные условия реакции. Установлено, что выход целевых продуктов при оптимальных условиях составил 98,2%. Предложенный способ позволит заменить экологически небезопасный способ алкилирования о-ксилола гексен-1 в присутствии хлористого алюминия при трехстадийном способе синтеза диэлектрической жидкости ацетоксиметил-вт.гексил-о-ксилола.

Ключевые слова: алкилирование, о-ксилол, гексен-1, вт.гексил-о-ксилол, цеолит ZSM-5.

ALKYLATING OF O-XYLOL BY HEXENE- 1 IN THE PRESENCE OF HIGH- SILICA ZEOLITE OF ZSM – 5 TYPE

Ismaylova S.S.¹, Abdullayeva M.Ya.², Amirov S.G.³

¹Ismaylova Sabira Sabir – PhD in Chemical sciences, Assistant,
DEPARTMENT CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES;

²Abdullayeva Maya Yadiqar - PhD in Chemical sciences, Assistant Professor,
DEPARTMENT TECHNOLOGY OF OIL AND INDUSTRY ECOLOGY;

³Amirov Sabir Garash - PhD in Chemical sciences, Assistant Professor,
DEPARTMENT ORGANIC SUBSTANCES AND TECHNOLOGY OF HIGH MOLECULES COMPOUND,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: the results of alkylation of o-xylene with hexene-1 in the presence of a ZSM-5 zeolite catalyst have been given. The effect of various parameters (temperature, reaction time, amount of catalyst) on the yield and selectivity of the target products was studied, optimal reaction conditions were given. It was found that the yield of the target products under optimal conditions was 98.2%. The proposed method will replace an ecologically unsafe method of alkylation of o-xylene with hexene-1 in the presence of aluminum chloride in a three-step process of the synthesis of the dielectric liquid of acetoxymethyl-hexyl-o-xylol.

Keywords: alkylation, o-xylol, hexene-1, hexyl o-xylol, zeolite ZSM-5.

УДК. 547.27.537.26

В связи с повсеместным отказом в электротехнике от полихлорированных бифенилов, являющихся экологически опасными соединениями, в пользу касторового масла, осуществлен трехстадийный синтез ацетоксиметил-втор.гексил-о-ксилола, представляющего интерес в качестве потенциального заменителя касторового масла [1, с. 51].

Ацетоксиметил-вторгексил-о-ксилол был синтезирован на базе последовательных реакций алкилирования, хлорметилирования алкил-замещенных ароматических углеводородов повышенной молекулярной массы, синтеза сложных эфиров реакцией взаимодействия бензилхлоридов с карбоксилатами натрия.

Однако, на стадии алкилирования о-ксилола гексен-1 используются традиционные жидкие катализаторы, как серная кислота и катализаторы на основе хлористого алюминия. Данные способы отличаются образованием больших количеств химически загрязненных стоков, которые в настоящее время являются, мягко говоря, очень нежелательными.

В связи с чем использование твердых кислотных катализаторов в процессе алкилирования о-ксилола гексен-1 является актуальным.

Процессы алкилирования ароматических углеводородов олефинами исследовались в присутствии твердых кислотных катализаторов, таких как цеолиты, алюмосиликаты, ионообменные смолы, твердые кислоты и т.д. [2, с. 18]. В настоящей статье приведены результаты исследований алкилирования о-

ксилола гептеном-1 в присутствии цеолита ZSM-5 с силикатным модулем, равным 90. Водородную форму цеолита готовили по методике, приведенный в работе [3, с. 24].

Жидкофазное алкилирование проводили под давлением в термостатированном автоклаве с перемешивающим устройством [4, с. 24]. В реактор загружали необходимое количество ксилола и гексен-1, а также рассчитанное количество твердого катализатора. Перемешивающее устройство включалась по достижении необходимой температуры реакционной смеси. После определенного времени проведения реакции перемешивающее устройство отключалось и автоклав подвергался охлаждению. Катализатор с целью повторного использования отделяли от реакционной смеси фильтрованием. Состав реакционной смеси определяли фракционированием и методом газожидкостной хроматографии.

Газо-жидкостный хроматографический анализ исходного сырья и продуктов реакции проводили на хроматографе Хром-5 с детектором по теплопроводности с порогом чувствительности не ниже $3 \cdot 10^{-3}\%$ (объем).

Результаты процесса алкилирования о-ксилола гексеном-1 приведены в табл. 1. При этом мольное соотношение олефин : о-ксилол=1 : 8, количество катализатора 15,0 масс.%. Перед проведением реакции алкилирования катализатор предварительно подвергался прокаливанию при 600°C в токе сухого воздуха в течение 2 ч, после чего охлаждался в сухой атмосфере.

Таблица 1. Зависимость выхода вторгексил-о-ксилола от времени и температуры алкилирования о-ксилола гексеном-1 на цеолите 0,9HZSM-5

Время реакции, ч	Температура реакции, °С	Конверсия гексена-1%	Выход моноалкилированного о-ксилола, %
1	160	92,0	85,1
2		95,2	92,3
3		100	96,7
1	180	98,2	91,7
2		100	98,2
3		100	98,1
1	200	100	96,1
2		100	98,0
3		100	96,5

Из данных таблицы видно, что максимальный выход продуктов алкилирования о-ксилола гексеном-1 наблюдается при 180°C, времени реакции два часа и мольном соотношении реагентов: о-ксилола: α-олефинами 8:1.

Синтезированный вторгексил-о-ксилол имел следующие физико-химические показатели: Т.кип. 104-106°C/4 мм рт.ст.; $d_y^{20} - 0,887$, $n_D^{20} - 1,4945$. Элементный состав С 88,21%, Н 11,32%. (вычисленный элементный состав С-88,43%; Н-11,58%). Найдено: $M_{крисок.} - 188$; $MR_{найд.} - 61,9$; $MR_{подсч.} - 61,8$.

Было также исследовано влияние степени обмена ионов натрия в цеолите на ионы водорода на его алкилирующие свойства. В табл. 2 приведены результаты алкилирования о-ксилола гексеном-1 на цеолитах ZSM-5 с различными степенями декатионирования.

Таблица 2. Алкилирование о-ксилола гексеном-1 в присутствии цеолита ZSM-5 с различными степенями декатионирования

Катализаторы	Конверсия гексена-1, %	Выход моноалкилированного о-ксилола, %
ZSM-5	15,7	2,7
0,5H ZSM-5	78,2	72,3
0,7H ZSM-5	100	84,7
0,9H ZSM-5	100	98,2

Примечание: Время реакции - 2 ч, температура - 180°C, мольное соотношение о-ксилол:гексен-1=8:1, количество катализатора - 15 масс.%.

Как следует из таблицы, увеличение степени декатионирования положительно влияет как на степень превращения гексен-1, так и на выход моноалкилированного о-ксилола. Оптимальной степенью декатионирования является 90%.

В табл. 3 приведены результаты влияния количества катализатора 0,9HZSM-5 и мольного соотношения о-ксилола гексен-1 на выход вторгексил-о-ксилола.

Как следует из таблицы, изменение количество катализатора от 5 до 20 масс.% и мольного соотношения о-ксилола к гексену-1 от 6:1 до 10:1 положительно влияет на выход вторгексил-о-ксилола. Оптимальными являются количество катализатора в 15 масс.% и мольное соотношение о-ксилола к гексену-1= 8:1.

Что же касается времени проведения процесса, то показатели процесса при проведении его ниже двух часов хуже, при более двухчасового проведения показатели процесса практически стабильны.

Таблица 3. Зависимость выхода вторгексил-о-ксилола от количества катализатора 0,9HZSM-5 и мольного соотношения о-ксилола гексену-1

Количество катализатора, масс. %	Мольное соотношение о-ксилол:гексен-1	Конверсия гексен-1, %	Выход моноалкилированного о-ксилола, %
5	6:1	76,4	67,7
10	6:1	95,7	77,2
15	6:1	100	82,3
20	6:1	100	83,1
5	8:1	81,1	70,3
10	8:1	98,1	93,2
15	8:1	100	98,2
20	8:1	100	96,1
5	10:1	80,1	99,2
10	10:1	98,7	94,1
15	10:1	100	97,4
20	10:1	100	95,9

Примечание: Время реакции - 2 ч, температура - 180°C.

В табл. 4 представлены материальные балансы процессов алкилирования о-ксилола гексеном-1 в присутствии различных катализаторов. Наибольшая селективность по целевому продукту, наблюдается, при использовании катализатора HZSM-5. При этом конверсия олефина составляет 100%.

Таблица 4. Материальный баланс процесса алкилирования о-ксилола гексеном-1 в присутствии различных катализаторов

№	Сырье, продукты, показатели	Катализатор			
		AlCl ₃	AlCl ₃ ·CH ₃ NO ₂	AlCl ₃ ·HCl	HZSM-5
		Взято			
1	Температура, °C	25	50	50	180
2	о-Ксилол:гексен-1, моль/моль	6	6	6	8
3	Катализатор:гексен-1, моль	0,15	0,15	0,15	
4	Время реакции, час	4,0	3,0	2,0	2,0
5	Конверсия олефина, % масс.	100	100	100	100
6	Селективность, % масс.	56,8	86,2	75	98,2

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность применения цеолитного катализатора при алкилировании о-ксилола гексеном-1.

При этом заменой катализатор-хлористый алюминий на стадии алкилирования о-ксилола гексеном-1 на цеолитный решается экологическая проблема и получается ацетоксиметил-вт.гексил-о-ксилол, электрофизические свойства которого позволяют рассматривать его как перспективный заменитель диэлектрической жидкости-натурального касторового масла.

1. *Абдуллаева М.Я., Исмайлова С.С., Амиров С.Г.* Диэлектрическая жидкость для импульсных конденсаторов. *Экоэнергетика, НТ Журн.*, 2017. № 3. С. 51-55.
2. Алкилирование фенола тримерами пропилена в присутствии катализатора АШНЦ- 3// *Д.Г. Гасанов, М.М. Мовсумзаде, Д.Ш. Гамидова, К.М. Мамедова, Н.Д. Гусейнова / Нефтепереработка и нефтехимия*, 2017. № 2. С. 17-22.
3. *Амирова С.С., Салимова Н.А.* Деароматизация керосиновой фракции. *Изв. высш. техн. учебн. завед. Азербайджана*, 2006. № 3 (43). С. 23-26.
4. *Исмайлова С.С., Салимова Н.А.* Исследование влияния деароматизации бензина на структурные особенности декатионированного цеолита. *Изв. высш. техн. учебн. завед. Азербайджана*, 2011. № 3 (73). С. 40-47.