

А. А. Агаев (д.х.н., проф.), М. М. Мурадов (к.т.н., доц.),
Х. А. Гаджиева (докторант), И. Э. Гараева (к.х.н., доц.)

АЛКИЛИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛФЕНОЛА НОРМАЛЬНЫМИ СПИРТАМИ C₁–C₃ НАД Pd-НЦВМ

Сумгаитский государственный университет,
кафедра нефтехимии и химической инженерии
AZ 5008, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, 43-кв.; e-mail: mailoglu@mail.ru

A. A. Agayev, M. M. Muradov, Kh. A. Gadzhieva, I. E. Garaeva

ALKYLATION OF 2-METHYLPHENOL WITH NORMAL C₁–C₃ ALCOHOLS OVER Pd-HCVM

Sumgait State University
43-rd quarder, AZ 5008, Sumgait, Republik of Azerbaijan; e-mail: mailoglu@mail.ru

Представлены результаты исследования реакции алкилирования 2-метилфенола метанолом, этанолом и 1-пропанолом в присутствии катализатора Pd-НЦВМ. Установлена активность алкилирующих агентов в реакции взаимодействия 2-метилфенола нормальными спиртами (C₁–C₃) и селективность каталитического образования алкилфенолов в исследованном процессе. Показано, что в процессе каталитического алкилирования с повышением молярного веса спирта растут его конверсия, степень превращения 2-метилфенола и селективность образования *o*-алкилпроизводных крезоло.

Ключевые слова: алкилирование; выход; метанол; 2-метилфенол; палладийсодержащий пентасил; 1-пропанол; селективность; этанол.

The results of the study of the reaction of alkylation of 2-methylphenol with methanol, ethanol and 1-propanol in the presence of a catalyst Pd-HCVM are presented. The activity of alkylating agents in the reaction of interaction of 2-methylphenol with normal alcohols (C₁–C₃) and the selectivity of the catalytic formation of alkylphenols in the process under study were established. It has been shown that in the course of catalytic alkylation, with an increase in the molar weight of alcohol, its conversion, the degree of conversion of 2-methylphenol, and the selectivity of the formation of *o*-alkyl derivatives of cresol increase.

Key words: alkylation; ethanol; methanol; 2-methylphenol; palladium-containing pentasil catalyst; output; 1-propanol; selectivity; yield.

Низкомолекулярные алкильные производные фенола и крезоло находят применение в синтезе ценных полупродуктов для получения ядохимикатов, макромолекулярных соединений, витаминов, лекарственных препаратов и антиоксидантов ^{1, 2}. Основным источником их получения является каменноугольная смола, ресурсы которой резко уменьшаются ввиду уменьшения добычи каменного угля и ухудшения его качества ³.

Наиболее удобным и экономически оправданным способом получения алкилфенолов является процесс алкилирования фенолов спиртами и олефинами в присутствии эффективных каталитических систем ⁴.

В данной статье приводятся сравнительные результаты алкилирования 2-метилфенола метанолом, этанолом и 1-пропанолом над Pd-НЦВМ.

Материалы и методы исследования

Опыты по алкилированию 2-метилфенола спиртами проводили на лабораторной установке с проточным реактором. Объем неподвижного слоя катализатора составлял 10 см³. Образцы пентасилов получены кристаллизацией органических и неорганических кремнегелей в условиях гидротермального синтеза при повышенных температурах (150–180 °C). Водородные формы катализаторов получали ионным обменом с трех-, четырехкратным избытком нитрата аммония с последующим прокаливанием при температуре 500 °C. Для увеличения степени декатионирования и уменьшения числа стадий ионный обмен проводили в гидротермальных условиях при 220 °C. В полученных образцах содержание натрия колебалось в пределах 1.5–4.25 % от объемной емкости. Палладий вводили в состав НЦВМ ($x = 40$) в количестве 1.0% мас. с помощью раствора [Pd(NH₃)₄]Cl₂.

Дата поступления 27.01.23

Перед опытами катализаторы активировали в токе воздуха, а затем в токе водорода в течение 5 ч при 450 °С.

Реакция алкилирования изучалась при температуре 350 °С, объемной скорости подачи сырья (ν) 0,6 г-1 и мольном соотношении 2-метилфенол: спирт (ν) = 1:1. Анализ исходных компонентов и продуктов катализа проводили хроматографическим и спектральным методами на приборах Хроматэк-Кристалл-5001 (РФ) и Bruker AV-300 (Германия) соответственно. Хроматографический анализ сырья и продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Хроматек-Кристал-5001 с пламенноионизационным детектором (ПИД-1). Анализ проводили при программировании температуры со скоростью 5 °С/мин в диапазоне 40–200 °С. Использовали капиллярную колонку (100 м × 0.25 мм), заполненную диметилполисилоксаном. Относительная погрешность при анализе не превышает 3.0%. Трудноразделяемые изомеры алкилфенолов анализировали на диметилфталате, нанесенном в 18% мас. на хроматоне Н (60–80 меш). Анализ проводился на хроматографе Хром-5 М при следующих условиях: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, скорость газонесителя-гелия 60 мл/мин, температура колонки 130 °С.

Результаты и их обсуждение

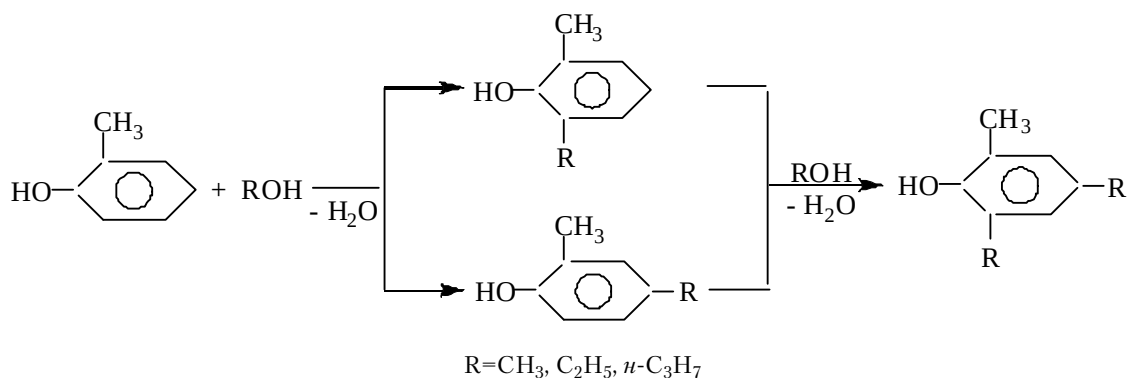
Анализ полученных результатов (табл.) показывает, что с повышением молекулярного веса спирта растет конверсия 2-метилфенола и спирта в реакции алкилирования. В случае метанола конверсия *o*-крезола составляет 31.0%, а при использовании в качестве алкилирующих агентов этанола и *n*-пропанола она равна соответственно 39.5 и 48.0 %. Конверсия спиртов уменьшается в ряду C_3H_7OH (68.0) C_2H_5OH (56.0) CH_3OH (31.0). В условиях катализа преобладает *o*-алкилирование 2-метилфенола, однако в гомологическом ряду спиртов уменьшается селективность образования *o*-алкилгомологов крезоло и растет скорость *n*-алкилирования. Например, в случае алкилирования 2-метилфенола метанолом это 2,3- и 2,5-диметилфенолы, при использовании в качестве алкилирующего агента этанола – 2-метил-5-этил и 2-метил-3-этилфенолы, а при алкилировании *o*-крезола *n*-пропанолом – 2-метил-3-пропил и 2-метил-5-пропилфенолы. Интересно отметить, что в составе смеси этих изомеров преобладают 2,5-диметилфенол (77.0%), 2-метил-5-этилфенол (61.0%) и 2-метил-5-пропилфенол (64.5%), соответственно.

Основные превращения в системе 2-метилфенол-спирт-Pd-НЦВМ представлены на схеме.

Таблица

Результаты алкилирования 2-метилфенола спиртами в присутствии Pd-НЦВМ

Наименование	Алкилирующий агент		
	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH
Конверсия 2-метилфенола, %	31.0	39.5	48.0
Конверсия спирта, %	46.0	56.0	68.0
Выход основных продуктов реакции в расчете на прореагировавший <i>o</i> -крезол:			
2,6-диметилфенол	60.0	-	-
2-этил-6-метилфенол	-	68.5	-
2-пропил 6-метилфенол	-	-	76.0
2,4-диметилфенол	21.0	-	-
2-метил-4-этилфенол	-	13.5	-
2-метил-4-пропилфенил	-	-	-
Другие изомеры соответствующих алкилфенолов	3.8	4.0	6.5
2,4,6-триметилфенол	8.0	-	-
2,4-диэтил-6-метилфенол	-	10.5	-
2,4-дипропил-6-метилфенол	-	-	8.5



Схема

Видно, что в условиях каталитического процесса протекает не только моно-, но и последующее диалкилирование по углеродным атомам в кольце *o*-крезола. Селективность образования диалкил-2-метилкрезолов составляет 8.0–10.5 %. Кроме того, в полученных алкилатах обнаружены *o*-,*n*-дизамещенные изомерные алкилкрезолы. С ростом молекулярного веса спирта выход продуктов диалкилирования увеличивается с 3.8 до 6.5 %.

В условиях каталитического процесса имеет место в незначительном количестве межмолеку-

лярная дегидратация спиртов с образованием простых эфиров и частичный их крекинг.

Таким образом, показаны высокие каталитические свойства Pd, HЦВМ в реакции алкилирования 2-метилфенола нормальными спиртами C₁–C₃. Являясь в основном *o*-алкилирующим контактом (60.0–76.0 %) палладийсодержащий пентасил проявляет достаточную селективность (7.5–21.0 %) и активность в синтезе *n*-алкилгомологов *o*-крезола.

Литература

1. Расулов Ч.Л., Агамалиев З.З., Гасанов Г.Д. Синтез алкилфенолов и применение их в реакциях аминотетирования. – Баку: Муаллим, 2021. – 197 с.
2. Haymond D., Cresols E. Xylenols and other alkylphenols // J. Chemical insight and forecasting. – 2012. – №2. – Рр.17-21.
3. Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Ма Ф.Ю. Изомеризация фенолов фракции каменноугольной смолы // Химия твердого топлива. – 2014. – №3. – С.65-70.
4. Агаев А.А., Гаджиева Х.А., Мурадов М.М., Назарова М.К. Каталитическое алкилирование 2-метилфенола пропанолами // Anali d' Italia Scientific Journal of Italy. – 2020. – №11-1. – Рр.9-11.

References

1. Rasulov Ch.L., Agamaliyev Z.Z., Gasanov G.D. *Sintez alkilfenolov i primeneniye ikh v reaktsiyakh aminometilirovaniya* [Synthesis of alkylphenols and their use in aminomethylation reactions]. Baku, Muallim Publ., 2021, 197 p.
2. Haymond D., Cresols E. [Xylenols and other alkylphenols]. *J. Chemical insight and forecasting*, 2012, no.2, pp.17-21.
3. Akhmetkarimova Z.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Ma F.Y. [Isomerization of phenols from a coal tar fraction]. *Solid Fuel Chemistry*, 2014, vol.48, no.3, pp.208-213.
4. Agayev A.A., Gadzhiyeva K.H.A., Muradov M.M., Nazarova M.K. Kataliticheskoye alkilirovaniye 2-metilfenola propanolami [Catalytic alkylation of 2-methylphenol with propanols]. *Anali d' Italia Scientific Journal of Italy*, 2020, no.11-1, pp.9-11.