

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им. АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

НАЗИЛЯ АКБЕР КЫЗЫ АГАЕВА

**АЛКИЛИРОВАНИЕ КРЕЗОЛОВ И КСИЛЕНОЛОВ 1-И 2 -
ПРОПАНОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

2314.01- Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора философии
по химии

Баку - 2016

Работа выполнена в Сумгаитском государственном университете

Научный руководитель: академик НАН Азербайджана,
д.х.н.,проф. Д.Б.Тагиев

Официальные оппоненты: д.х.н.,проф.А.Дж.Эфенди
д.т.н.,проф. А.А.Касимов

Ведущая организация: Бакинский государственный университет,
кафедра «Нефтехимия и химическая
технология»

Защита состоится 15 апреля 2016 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного Совета Д 01.031 в Институте Нефтехимических
процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии
наук Азербайджана (AZ 1025 Баку. пр. Ходжалы, 30)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана

Автореферат разослан «04» марта 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 01.031
доктор наук по химии, профессор

М.Д.Ибрагимова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Пропильные и изопропильные производные метил – и диметилфенолов расширяют ассортимент сырья для получения ценных и более эффективных полупродуктов для производства ядохимикатов, смол, полимерных материалов, лекарственных средств, витаминов, душистых веществ и антиоксидантов. В этом аспекте возникает необходимость в создании и разработке способов получения пропильных и изопропильных производных крезола и ксиленола. Наиболее удобным и экономически оправданным методом их получения является процесс алкилирования фенолов пропанолами или пропиленом. Несмотря на то, что эта реакция применена в синтезе и в производстве пропильных и изопропильных производных фенола, она мало исследована при алкилировании моно- и диметильных гомологов фенола пропанолами. Процессы алкилирования фенола пропанолами и пропенем над различными катализаторами имеют ряд существенных недостатков: низкая селективность и малый выход по индивидуальным изомерам пропил- (изопропил) фенола, сложная смесь полученных алкилфенолов, которая требует дополнительные циклы разделения, а также малая стабильность применяемых катализаторов, что приводит к усложнению технологии и увеличению капитальных затрат. Аналогичную картину можно наблюдать и при каталитическом алкилировании метил- и диметилфенолов пропанолами.

Поэтому возникает актуальная задача по разработке более эффективных процессов получения пропил- и изопропилпроизводных моно- и диметил-фенолов, с использованием активных и селективных каталитических систем с большим сроком службы.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темами научно-исследовательских работ химико- биологического факультета СГУ с номером госрегистрации № 0111Az 2200, 22.05.2014.

Целью работы является исследование реакции алкилирования метил и диметилфенолов 1 и 2 -пропанолами на созданном оксидном катализаторе, изучение закономерностей реакции и разработка высокоселективного способа получения орто-(о-) пропил и о-изопропил производных крезола и ксиленола.

В соответствии с указанной целью в задачу диссертационной работы входило следующее:

- получение перспективных ферритовых каталитических систем для процессов алкилирования метил- и диметилфенолов 1-пропанолом и 2-пропанолом

– исследование ферритовых катализаторов ($MFe_2O_4 \cdot \gamma Al_2O_3$, где M- Ba, Mg, Zn, Co, Mn) в реакциях алкилирования 4-метилфенола и 3,4-диметилфенола 1-пропанолом и 2-пропанолом с целью выбора активной и селективной каталитической системы.

- изучение влияния состава выбранного кобальтферритового катализатора модифицированного марганцем (КФКММ) на его активность в синтезе о-пропил – и о- изопропилпроизводных крезола и ксиленола в реакции алкилирования метил и диметилфенолов пропанолами.

- алкилирование крезолов 1-пропанолом и 2-пропанолом в присутствии КФКММ. Изучение кинетических закономерностей реакции алкилирования 4- метилфенола 1-пропанолом и создание кинетической модели данного каталитического процесса.

- алкилирование диметилфенолов пропанолами в присутствии КФКММ. Изучение влияния различных входных величин на выход и селективность образования основных и побочных продуктов, установление закономерностей этих превращений.

-разработка непрерывного способа получения о- пропильных и изопропильных производных метил – и диметилфенолов.

Научная новизна. Впервые изучены каталитические свойства ферритовых катализаторов в реакции алкилирования метил- и диметилфенолов 1-и 2-пропанолами. Целенаправленной модификацией марганцем выбранного кобальтферритового катализатора разработан контакт состава $Co_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4 \gamma - Al_2O_3$, позволяющий получить о- пропил и о- изопропил производные метил- и диметилфенолов с высоким выходом и селективностью. Изучены кинетические закономерности реакции алкилирования 4- метилфенола пропанолом-1, рассчитаны кинетические константы, предложен графический механизм и получена кинетическая модель данного каталитического процесса.

Проведены обширные исследования реакций 2-, 3-, 4-метилфенолов, 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,4- и 3,5 –диметилфенолов 1-пропанолом и 2-пропанолом в присутствии КФКММ. Установлены основные и побочные превращения, имеющие место в этих процессах

и определены закономерности каталитического алкилирования метил- и диметилфенолов пропанолами.

Практическая ценность. Разработан непрерывный (≤ 345 часов) и селективный ($\leq 93,0$ %) способ получения о-пропил и о-изопропилпроизводных метил- и диметилфенолов (с выходом $\leq 47,1$ %) алкилированием указанных метильных гомологов фенола пропанолами. Полученная кинетическая модель может быть использована при моделировании и оптимизации процесса получения 2-пропил-4-метилфенола. Предложенная гибкая принципиальная схема позволяет с изменением исходного метил- или диметилфенола, и режима реакции получить практически все возможные о-изомеры указанных производных крезола и ксиленола.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на: Республиканской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы макромолекулярной химии» посвященной к 75 летию академика А.А.Эфендиева (Сумгаит 2013) Республиканской конференции «Актуальные проблемы химии и биологии» (Гянджа 2014), Республиканской научно-практической конференции, посвященной 100 летию академика С.Д.Мехтиева (Баку-2014), VIII Традиционной международной научной конференции «Экология и охрана жизнедеятельности» (Сумгаит - 2014), 12-ом Европейском конгрессе по катализу Eurocat-2015, «Катализ сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов» (Казань -2015), Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений КОСТ-2015 (Москва -2015), III Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы мономеров и полимеров» (Сумгаит 2015).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитированной литературы. Общий объем работы 151 страниц, включая 38 рисунка и 34 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 122 наименований.

В первой главе дан критический анализ опубликованных работ по алкилированию фенола и метилфенолов пропанолами и пропиленом, а также обобщены имеющиеся в литературе сведения о химизме и механизме алкилирования. Методики проведения экспериментов и анализов подробно изложены во второй главе.

В третьей главе обсуждаются экспериментальные данные по созданию эффективного ферритового катализатора для реакций

алкилирования 4- метилфенола и 3.4- диметилфенола пропанолами, а также каталитические свойства выбранного кобальтферритового катализатора модифицированного марганцем (КФКММ) в условиях катализа.

В четвертой главе приведены результаты исследования реакции алкилирования 2-, 3-, 4- метилфенолов 1-пропанолом и 2-пропанолом в присутствии КФКММ.

Основные полученные результаты исследования реакции взаимодействия 2.6-, 2.5-, 2.4-, 2.3-, 3.4- и 3.5- диметилфенолов пропанолами приводятся в пятой главе.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 6 статьях и 7 тезисах и материалах международных и республиканских научных конференций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методики выполнения экспериментальных работ, приготовления катализаторов, анализа сырья и продуктов. В работе в качестве сырья использованы химически чистые 2-, 3-, 4-метилфенолы, 2.6-, 2.4-, 2.5-, 2.3-, 3.4- и 3.5- диметилфенолы, пропанола 1- и 2-пропен. Исследования по алкилированию проводились на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора и в автоклаве. Экспериментальные данные снимались при стабильной работе катализатора, которая периодически проверялась стандартными опытами. Катализаторами являлись ферриты и другие оксидные системы. Ферриты магния, бария, цинка, кобальта и марганца синтезированы методом совместного осаждения нитратных и оксалатных солей соответствующих металлов на γ - Al_2O_3 , с последующими сушкой и прокаливанием.

В анализе и исследовании сырья, промежуточных и конечных продуктов реакции и катализаторов использованы хроматографические, спектральные, ректификационные и другие физико-химические методы.

Алкилирование 4-метилфенола и 3.4- диметилфенола 1-пропанолом на ферритовых катализаторах. Каталитическая активность ферритовых катализаторов исследовалась в реакции алкилирования 4-метилфенола и 3.4- диметилфенола пропанолом-1. Предварительно установлено, что наиболее высокой активностью обладают ферритовые катализаторы с атомным отношением

двухвалентного металла (Ba, Zn, Mg, Co, Mn) к железу равным 1 : 2.33. Синтезированы ферриты бария ($\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), цинка ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), магния ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), кобальта ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и марганца ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) с содержанием активного компонента ($\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 18- 30 мас % .

Среди изученных катализаторов наилучшие каталитические свойства в реакции алкилирования 4- метилфенола и 3.4- диметилфенола пропанолом-1 проявляют кобальтферритовые системы содержащие $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 22$ мас %. В присутствии этого катализатора выход 2- пропила-4- метилфенола (2П4МФ) в расчете на прореагировавший и пропущенный 4- метилфенол соответственно равны 74.0 и 27.4 % . В случае пропилирования 3.4- диметилфенола над указанным катализатором селективность реакции по 2- пропила-4. 5- диметилфенолу (2П4.5ДМФ) составляет 80.5 %, а выход 36.2 %. Далее было изучено каталитическое влияние составляющих кобальтферритового катализаторов на реакцию алкилирования 4- метилфенола и 3.4- диметилфенола пропанолом-1. Исследована эта реакция в присутствии $\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, массивного образца кобальтферритового ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) катализатора, а также над каталитическими системами $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Установлено, что алюминатные центры кобальта и железа а также $\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ мало причастны к реакции селективного о- пропилирования фенолов и избирательное каталитическое превращение протекает преимущественно на смешанных активных центрах CoFe_2O_4 и $\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Изучено влияние различных разбавителей (азот, воздух, водяной пар, водород) и модифицирующих добавок (Mn, Zn) на стабильность работы катализатора $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Установлено, что стабильность работы катализатора в среде воздуха не превышает 7 часов, а в случае водорода она равна 300 часов.

Положительное влияние на стабильность работы кобальтферритового катализатора, а также на селективность реакции о- пропилирования 4- метилфенола и других изомеров крезола оказывает модифицирующие добавки, в частности оксид марганца (II).

Были синтезированы 5 смесей ферритовых катализаторов $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (где $x = 0; 0.3; 0.6; 0.9; 1.0$) и исследованы их каталитические свойства в реакции алкилирования 2-, 3- и 4-

метилфенолов пропанолом-1. Как видно из рис. 1, увеличение доли кобальта в смеси с марганцем повышает конверсию всех трех изомеров крезола в реакции алкилирования и увеличивает селективность образования основных пропиловых изомеров крезола, в частности в случае 2-метилфенола -2-пропил-6- метилфенола (2П6МФ), при алкилировании 3-метилфенола 2-пропил-5-метилфенола (2П5МФ), а также при взаимодействии 4-метилфенола пропанолом -1 2П4МФ.

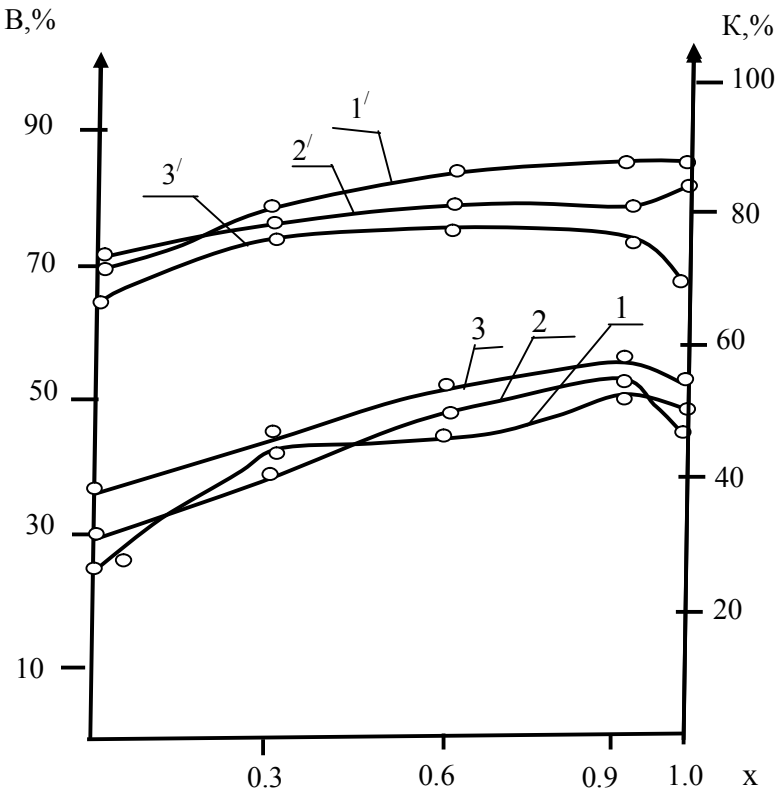


Рис. 3.2. Влияние атомной доли (x) двухвалентного металла (Co, Mn) в составе ферритового катализатора $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$ на конверсию К, о- (1), м-(3), п- (2) крезолов а также селективности образования В основных продуктов (1' - 3') в реакции алкилирования крезолов с пропанолом-1

1' - 2-пропил-6-метилфенол, 2' - 2-пропил-4-метилфенол, 3' - 2-пропил-5-метилфенол

По селективности образования указанных пропиловых производных крезоло 2-метилфенол превосходит другие изомеры, в то время как наибольшая конверсия крезоло наблюдается в случае 3-метилфенола. Интересно отметить, что в случае $x = 0.9$ выход и селективность образования целевых продуктов реакции алкилирования 2-, 3- и 4-метилфенолов пропанолом-1 достигает максимума. Кроме того, кобальтферритовый катализатор намного опережает марганец ферритовый катализатор по активности в реакции пропилирования крезолов. Например, селективность образования 2П6МФ в присутствии марганец и кобальт- ферритовых катализаторов равны соответственно 69.7 и 85.0 % . Выходы 2П5МФ в пересчете на прореагировавший 3-метилфенол для указанных выше катализаторов соответственно равны 63.5 и 67.5 %. Тогда как в случае алкилирования 4-метилфенола пропанолом-1, селективность образования 2П4МФ над кобальтферритовым катализатором составляет 83.0, а в присутствии марганец ферритового контакта равна 70.0%.

Следовательно, для дальнейших исследований нами был выбран катализатор состава $\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как этот катализатор проявляет высокие каталитические свойства и в реакции алкилирования 3,4- диметилфенола пропанолом-1.

Алкилирование 4-метилфенола и 3,4-диметилфенола 2-пропанолом в присутствии ферритовых катализаторов. Сначала изучена каталитическая активность вышеуказанных ферритовых катализаторов в реакции алкилирования 4- метилфенола и 3,4-диметилфенола пропанолом-2. Исследовались 3 партии каждого ферритового катализатора с содержанием активной массы (MFe_2O_4) 18 мас % (А), 22 мас % (В) и 30 мас % (С).

Интересной особенностью реакции алкилирования 4-метилфенола пропанолом-2 является отсутствие кислород алкилирования 4-метилфенола, которое приводит к образованию изопропилового эфира 4-метилфенола (ИПЭ4МФ). В присутствии цинкферритового и кобальтферритового катализаторов при меньшем содержании (18 мас%) активной массы обнаружены следы этого продукта. Алкилаты полученные в присутствии катализаторов с меньшим содержанием MFe_2O_4 имеют более сложный состав, в то время как катализаторы с наибольшим содержанием активной массы селективно ведут реакцию взаимодействия 4-метилфенола пропанолом-2. В этом случае в

алкилатах присутствуют 2-изопропил-4-метилфенол (2-ИП4МФ) и 2.6-диизопропил 4-метилфенол (2.6ДИП4МФ), суммарная селективность которых достигает 98%.

Однако, с увеличением активной массы MFe_2O_4 в тройной системе уменьшается конверсия 4-метилфенола. Несмотря на ряд различий в полученных результатах реакций алкилирования 4-метилфенола пропанолами, в случае пропанола-2 активными ферритовыми катализаторами также являются кобальтферритовый и марганецферритовый катализаторы. Оба катализатора с образцом. В проявляют наилучшие показатели по выходу 2ИП4МФ на взятый 4-метилфенол, который составляет 23.0 и 20.7 % соответственно.

При исследовании реакции 3.4-диметилфенола пропанолом-2 над указанными выше ферритовыми катализаторами обнаружены близкие закономерности, которые были установлены в катализе 4-метилфенол-пропанол-2.

В этом случае в качестве основного критерия был выбран выход 2-изопропил 4.5- диметилфенол (2ИП4.5ДМФ) на пропущенный 3.4-диметилфенол. На рис. 2 приводятся полученные данные в присутствии изученных ферритовых систем. В каждой ферритовой системе уменьшение содержания активной массы в составе катализатора снижает выход 2ИП4.5ДМФ. Наилучшие образцы катализаторов являются А и В. Особенно активны марганец и кобальтферритовые катализаторы. Как видно из рис. 2 на образцах В этих катализаторов выходы 2ИП4.5ДМФ на пропущенный 3.4 диметилфенол соответственно равны 23.5 и 25.8% . На основании этих данных для алкилирования 4-метилфенола и 3.4-диметилфенола пропанолом-2 нами был выбран кобальтферритовый катализатор. Как и в случае пропанола-1 катализатор состава 22 мас % $CoFe_2O_4 \cdot 78$ мас% $\gamma-Al_2O_3$ проявляет также высокие избирательные свойства (84.5 %) в синтезе 2ИП4.5ДМФ.

Модифицированные образцы кобальтферритового катализатора, в частности $Co_{0.9}Mn_{0.1} \cdot Fe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$ проявляют более высокую избирательность в получении 2ИП4.5ДМФ, которая составляет 87.5 при конверсии 4- метилфенола за проход 35.0%. Кроме того установлено, что стабильность этого катализатора в реакции алкилирования 4-метилфенола пропанолом-2 в токе водорода составляет 345 часов.

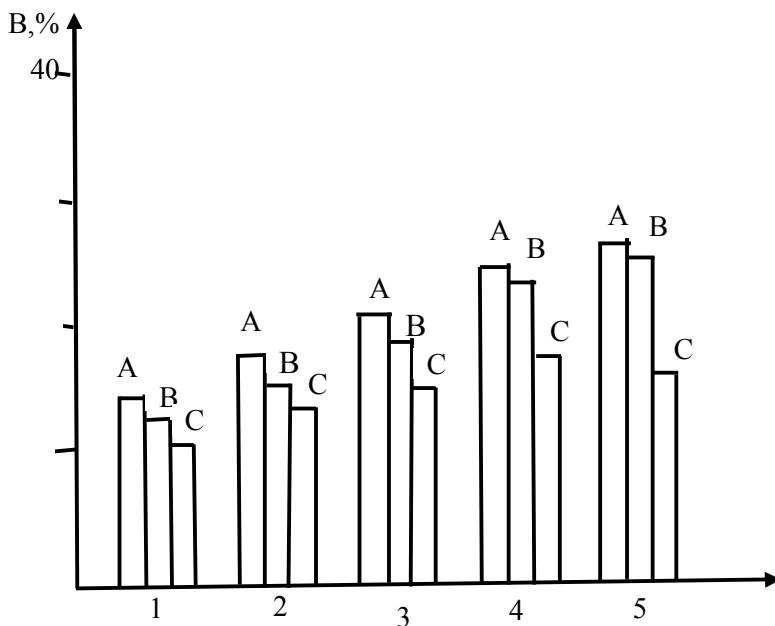


Рис. 2. Активность ферритовых катализаторов в реакции алкилирования 3,4- диметилфенола пропанолом-2

1. $\text{BaFe}_2\text{O}_4\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, 2. $\text{MgFe}_2\text{O}_4\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, 3. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$,
4. $\text{MnFe}_2\text{O}_4\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, 5. $\text{CoFe}_2\text{O}_4\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$

Алкилирования 2-, 3- и 4- метилфенолов 1 и 2 пропанолами в присутствии КФКММ и водорода. Далее, подробно изучены реакции алкилирования 2-, 3- и 4- метилфенолов пропанолами 1 и 2 в присутствии КФКММ. Установлены основное и побочные пути каталитического превращения.

Сравнивая полученные результаты алкилирования крезолов пропанолом-1 и пропанолом-2 установлено следующее;

-при взаимодействии 2-, 3- и 4- метилфенолов пропанолом-1 имеет место параллельный механизм протекания реакций, а именно O- и C-алкилирования крезолов. С увеличением температуры и времени контакта доля C-алкилирования растет, а O- алкилирования идет на убыль. Одновременно возрастает скорость последовательного механизма реакции алкилирования, позволяющая увеличить выход дипропильных производных крезола.

- в случае взаимодействия 2-, 3- и 4- метилфенолов пропанолом-2 О-алкилирование полностью исключается. В условиях каталитического превращения преобладает моно С-алкилирование крезолов, последовательность которого может быть усилено в определенных условиях реакции. Сравнивая выходы (рис 3) целевых продуктов на пропущенный крезол можно установить активность метилфенолов при их взаимодействии с пропанолами.

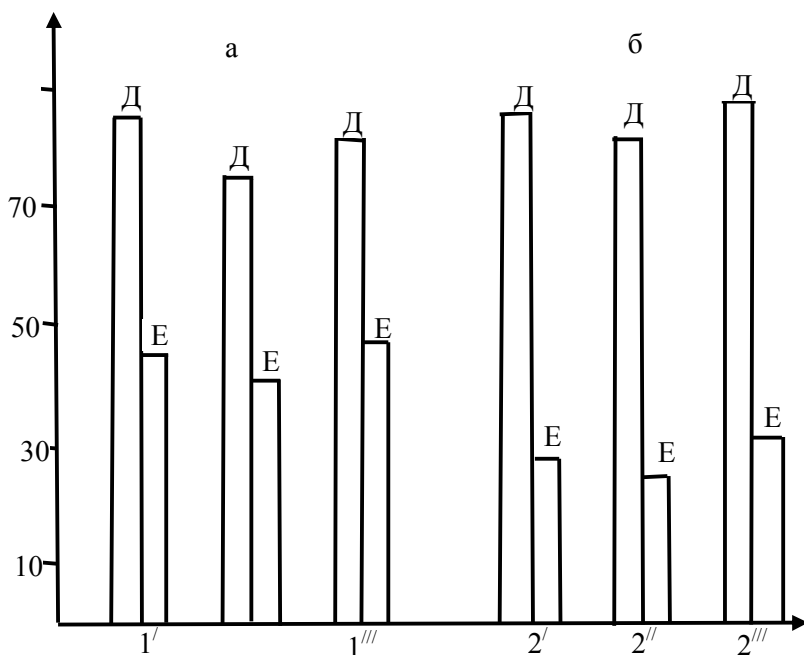


Рис. 3. Сравнительные выходы целевых продуктов в расчете на прореагировавший (Д) и пропущенный (Е) крезол при алкилировании 2-метил (1',2') , 3-метил (1'',2'') и 4-метил (1''',2''') фенолов пропанолом-1 (а) и пропанолом -2 (б)

В обоих случаях активность крезолов падает в следующем ряду 4-метилфенол > 2-метилфенол > 3-метилфенол. По селективности образования целевых продуктов в случае пропанола-1 установлен следующий ряд для крезолов 2-метилфенол > 4-метилфенол > 3-метилфенол, а в случае пропанола -2 избирательность целевых продуктов падает в ряду 4-метилфенол > 2-метилфенол > 3-метилфенол.

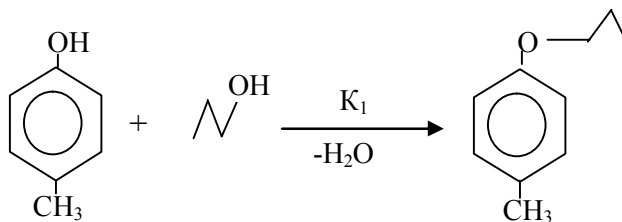
Конверсия 2-, 3- и 4- метилфенолов в случае реакции алкилирования с 1-пропанолом на 21.6 – 31.9 % больше чем при взаимодействии их с 2-пропанолом. Этим и объясняется высокий выход (на 15.9-18.3 % больше) целевых продуктов в расчете на пропущенный крезол.

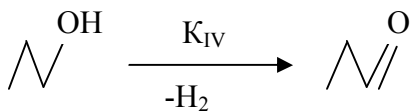
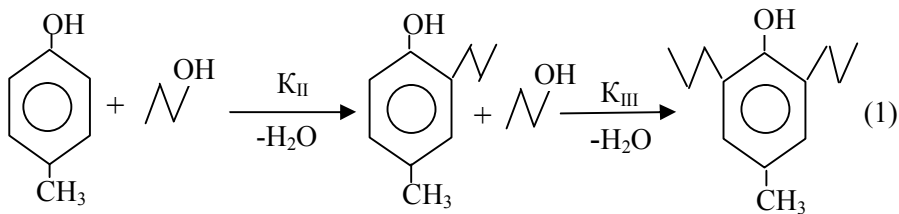
В алкилатах полученных в случае алкилирования крезолов пропанолом-2 встречаются мета- и пара изопропилпроизводные соответствующих метилфенолов, а также ксиленолы и этилкрезолы. Видимо в отличие от пропанола-1, в случае пропанола-2 образуется в малом количестве протонированный олефин несвязанный с адсорбционным комплексом, который и является источником протекания реакции изомеризации и крекинга. Эффект структуры спирта на алкилирование метилфенолов указан выше, однако в условиях каталитического процесса имеют место следующие побочные превращения указанных пропанолов. Пропанол-1 преимущественно дегидрируется в пропаналь, а из пропанола-2 ацетон практически не образуется. В полученных катализатах обнаружены следы пропилового эфира и изопропилового эфира, а при алкилировании пропанолом-2 в газообразных продуктах обнаружены в ничтожном количестве углеводороды $C_1 - C_3$ и оксиды углерода. Однако, в найденных оптимальных условиях реакции в среде водорода указанные побочные продукты спирта практически отсутствуют.

Таким образом, исследованием реакций алкилирования 2-,3- и 4- метилфенолов пропанолами установлена высокая орто-алкилирующая способность КФКММ, которая позволяет синтезировать о-пропил и о- изопропилкрезолы с высокой селективностью и выходом.

Установленные закономерности легли в основу кинетических исследований реакции алкилирования 4- метилфенола пропанолом-1.

На основании составленной стадийной схемы (12 стадий) предложен стехиометрический базис (1) процесса и определены кинетические уравнения системы (2-5).





$$r^I = K_I P_1 P_2 \quad (2)$$

$$r^{III} = K_{III} P_3 P_2 \quad (4)$$

$$r^{II} = K_{II} P_1 P_2 \quad (3)$$

$$r^{IV} = K_{IV} P_2 \quad (5)$$

где P_1 , P_2 , P_3 парциальные давления соответственно 4-метилфенола, пропанола -1 и 2 пропил -4- метилфенола. С учетом медленных стадий $K_I = K_2$, $K_{II} = K_5$, $K_{III} = K_7$, $K_{IV} = K_{10}$ предварительные численные значения констант определены графически. Они уточнялись при минимизации среднеквадратичных отклонений между наблюдаемыми и рассчитанными по уравнениям (2),(3),(4),(5) значениями скоростей.

Получены следующие аррениусовские выражения

$$K_I = 5.5 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{22250}{RT}\right) \text{ моль/см}^3(\text{кат}) \text{ ч.МПа}^2$$

$$K_{II} = 3.85 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{115857}{RT}\right) \text{ моль/см}^3(\text{кат}) \text{ ч.МПа}^2$$

$$K_{III} = 2.633 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{58060}{RT}\right) \text{ моль/см}^3(\text{кат}) \text{ ч.МПа}^2$$

$$K_{IV} = 1.65 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{32255}{RT}\right) \text{ моль/см}^3(\text{кат}) \text{ ч.МПа}$$

Варьирование кинетических порядков в уравнениях (2),(3), (4) и (5), а также транспонирование матрицы с целью получения более удобного базиса оказалось во всех случаях менее корректным.

Для наглядности обсуждения механизма каталитического действия нами был использован базисный граф (рис. 4) с двумя вершинами, характеризующими активные центры поверхности различной степени восстановленности Z и ZH. Близкие численные значения энергий активации стадий 2, 10 свидетельствуют в пользу относительной однородности менее восстановленных центров Z, ответственных за протекание маршрутов I и IV. Напротив, более восстановленные центры ZH проявляют энергетическую неоднородность при осуществлении II и III маршрутов (энергии активации медленных стадий 5 и 7.)

Наличием в механизме равновесной стадии 12 легко объясняется указанный выше факт целесообразности использования водорода в качестве разбавителя. Введение в систему водорода сдвигает равновесие в сторону образования ZH, что обеспечивает больший вклад целевого маршрута. Таким образом, селективность контакта в определенной мере зависит от соотношения между менее и более восстановленными участками поверхности.

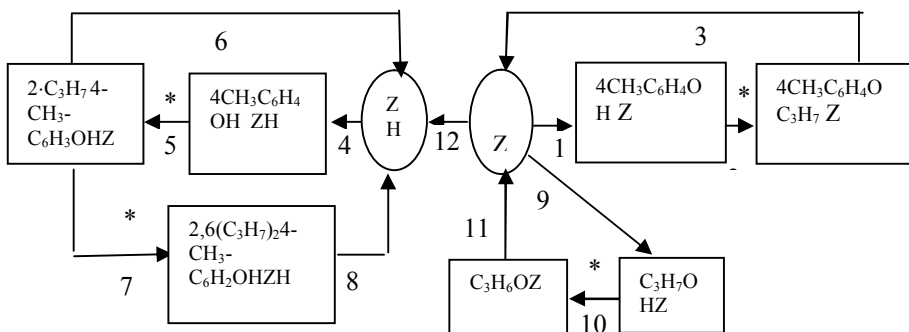


Рис. 4

Граф механизм реакции каталитического алкилирования 4-метилфенола пропанолом -1 (* медленная стадия)

Полученная кинетическая модель удовлетворительно описывает совокупность маршрутов, протекающих на поверхности гетерогенного контакта и справедлива в широком интервале варьирования параметров, представляющем интерес для промышленной реализации.

Алкилирование диметилфенолов пропанолами над КФКММ. Опыты проводили при температуре 300-360⁰ С, удельной

нагрузке 0.5-1.5 ч⁻¹ и мольном соотношении диметилфенол : пропанол = 2 -1 :1-2. В качестве исходного ксиленола использовали практически все его изомеры, а именно 2.6-, 2.4-, 2.5-, 2.3-, 3.4- и 3.5-диметилфенолы.

При алкилировании диметилфенолов 1-пропанолом образуются, в основном, 2-пропил производные соответствующих диметилфенолов, а именно в случае 3.4-диметилфенола 2-пропил 4.5-диметилфенол, 2.4-диметилфенола 2-пропил 4.6-диметилфенол, 2.5-диметилфенола-2-пропил 3.6-диметилфенол, 2.3-диметилфенола-6-пропил 2.3-диметилфенол, 3.5-диметилфенола-2-пропил 3.5-диметилфенол. Наихудшим изомером диметилфенолов для реакции алкилирования пропанолом-1 оказался 2.6-диметилфенол, а наилучшим 3.4-ксиленол. Наилучшие результаты пропилирования 2.6-изомера достигнуты при T-330⁰C, υ-0.8 ч⁻¹ и ν= 1:1 моль/моль. В этих условиях выход пропилового эфира 2.6-диметилфенола достигает 64.0 % в расчете на прореагировавший 2.6-ксиленол, а селективности образования 3-пропил 2.6-диметилфенола и 4-пропил 2.6-диметилфенола соответственно равны 20.0 и 10.5 %. Образование пропильных производных других диметилфенолов происходит достаточно направленно по тем или иным о-изомерам. Найдены условия проведения реакции для целесообразного синтеза о-пропилпроизводных для каждого диметилфенола. Наибольшая селективность по целевому о-пропил ксиленолу наблюдается в случае пропилирования 3.4-диметилфенола (86.6-93.0 %), 2.3-диметилфенола (84.4-92.0 %), 3.5-диметилфенолу (82.2-90.3 %). 2.4- и 2.5-диметилфенолы при алкилировании пропанолом-1 образуют соответствующие алкилфенолы с близкой селективностью (79.5 – 90.0%). При сравнении выходов основных орто-монозамещенных пропильных производных диметилфенолов установлено что каталитическая активность КФКММ падает в ряду 3.4-диметилфенол > 2.3-диметилфенол > 3.5-диметилфенол > 2.5-диметилфенол > 2.4-диметилфенол > 2.6-диметилфенол.

Интересно отметить, что в газообразных продуктах реакции обнаружены лишь следы пропена. Видимо в присутствии КФКММ алкилирование ксиленолов, как и крезолов не протекает через стадию образования олефина из спирта. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты взаимодействия ксиленолов, в частности 3.4-диметилфенола пропиленом в присутствии данного ферритового

катализатора. В исследованных условиях реакции алкилирование 3.4-диметилфенола пропиленом идет с малой скоростью, (конверсию ксиленола-4.0%) что объясняется составом, строением и каталитическими свойствами оксидного катализатора.

Таким образом, в результате исследований установлено высокое орто-пропилирующее свойство КФКММ в реакциях алкилирования 2.5-, 2.4-, 3.5-, 2.3- и 3.4 – диметилфенолов пропанолом-1 и показана практическая ценность полученных результатов для целенаправленного производства орто-пропильных производных ксиленолов.

Первоначально алкилирование диметилфенолов пропанолом-2 в присутствии выбранного КФКММ было проведено с целью выяснения активности катализатора в этой реакции. Исследования взаимодействий 2.6-, 2.4-, 2.5-, 3.5-, 2.3- и 3.4-диметилфенолов 2-пропанолом проведены при температуре 330⁰С, объемной скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ и мольном соотношении исходных компонентов = 1:1.

Анализ полученных результатов (таблица) показывает, что результаты реакции зависят от структуры диметилфенола. В случае 3.5-, 2.6-ксиленолов реакция практически неосуществима, так как при взаимодействии 3.5- диметилфенола пропанолом-2 его конверсия составляет всего 2.3 %, а в продуктах реакции практически отсутствуют изопропильные производные этого ксиленола. При взаимодействии 2.6-ксиленола с 2-пропанолом конверсия диметилфенола составляет всего 11.5 %, а выход 4ИП2.6ДМФ равен всего 6.9 %. Из продуктов этого взаимодействия следует отметить получение триметилфенола и этил ксиленолов, которые образуются в результате вторичных превращений 2-пропанола и 2.6-диметилфенола. Эти обстоятельства объясняются стерическим фактором молекул диметилфенола. Другими словами изопропильная группа не замещает водородный атом углерода находящегося между углеродами, замещенными гидроксильной и метильной группой или двумя метильными группами. Электрофильное замещение водородного атома в о- положении в молекуле 2.5- диметилфенола в условиях каталитического превращения также практически отсутствует.

В молекулах диметилфенола, в которых такие стерические препятствия отсутствуют, алкилирование пропанолом-2 идет преимущественно в 2- положении. Активность и селективность алкилирования 2.4-, 2.3- и 3.4-диметилфенолов пропанолом-2 доста-

точно высоки. Основным продуктом реакции алкилирования 2.4-диметилфенола 2-пропанолом является 2-изопропил 4.6-диметилфенол, в случае 2.3-диметилфенола образуется 2.3-диметил-6-изопропилфенол, а при взаимодействии 3.4-диметилфенола пропанолом-2 получается 2-изопропил 4.5-диметилфенол. Найдены условия реакции для целенаправленного синтеза этих продуктов.

Таблица

Результаты алкилирования диметилфенолов 2-пропанолом в присутствии КФКММ. Условия: Т-330⁰С, υ-1.0 ч⁻¹, ν = 1:1 моль/моль

Наименование	Исходный диметилфенол					
	2.6-ДМФ	2.4-ДМФ	2.5-ДМФ	2.3-ДМФ	3.4-ДМФ	3.5-ДМФ
Конверсия диметилфенола, %	11.5	31.3	20.5	47.0	50.0	2.5
Конверсия 2-пропанола, %	35.0	47.0	42.2	48.5	60.0	10.2
* Селективность по целевому продукту, %	60.0	83.3	75.0	86.5	88.2	-
*Выход по целевому продукту, %	6.9	26.7	15.4	40.4	38.8	-

**Целевыми продуктами являются: в случае 2.6-диметилфенола -4-изопропил 2.6-диметилфенол; 2.4 – диметилфенола – 2-изопропил 4.6 диметилфенол, 2.5 диметилфенола -4 изопропил 2.5 диметилфенол, 2.3-диметилфенола -6 изопропил 2.3- диметилфенол, 3.4-диметилфенола -2-изопропил 4.5 диметилфенол.*

Таким образом, результаты исследования реакции алкилирования 2.4-, 2.3- и 3.4- диметилфенолов пропанолом -2 также показали высокую активность и орто селективность КФКММ.

На основе полученных экспериментальных данных реакции алкилирования метил и диметилфенолов пропанолами нами предложена принципиальная схема получения 2-пропил -4-метилфенола на основе 4-метилфенола и пропанола-1. Она является гибкой и может быть использована для получения о-пропильных производных других изомеров монометилфенола, а также и диметилфенолов и стать основной для дальнейшей разработки технологической схемы получения этих ценных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена каталитическая активность и селективность ферритовых катализаторов ($MFe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$ где $M=Ca, Mg, Zn, Co, Mn$) в реакции алкилирования 4-метилфенола и 3,4-диметилфенола 1-пропанолом и 2-пропанолом. Установлено, что в реакциях пропилирования и изопропилирования метил и диметилфенолов наибольшей активностью обладают ферритовые системы с атомным отношением двухвалентного металла к железу, равным 3:7 и содержанием активной массы со шпинельной структурой MFe_2O_4 – 22- 25 мас. %.

2. Целенаправленной модификацией кобальтферритового катализатора марганцем найден оптимальный состав КФКММ- $Co_{0,09}Mn_{0,1}Fe_2O_4 \cdot \gamma-Al_2O_3$, который в среде водорода позволяет получить о-пропильные и о- изопропильные производные метил- и диметилфенолов с высокими технологическими показателями.

3. В результате исследования реакции алкилирования 2-, 3- и 4-метилфенолов 1-пропанолом в присутствии КФКММ показано, что они протекают по О- и С- алкилированию крезолов и имеют параллельно-последовательный механизм. Изучены кинетические закономерности реакции алкилирования 4-метилфенола 1-пропанолом, рассчитаны кинетические константы, предложена стадийная схема и получена кинетическая модель процесса.

4. Исследованием влияния температуры, удельной нагрузки и мольного соотношения исходных компонентов на показатели реакции алкилирования 2-, 3- и 4- метилфенолов 2-пропанолом показано, что в этом случае полностью исключается О-алкилирование и в условиях каталитического процесса преобладает последовательное С-алкилирование крезолов. Избирательность реакции по целевым продуктам падает в ряду 2-метилфенол > 4-метилфенол > 3-метилфенол.

5. В найденных условиях реакции ($T=330^0 C$, $\nu=1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\nu = 1:1$ моль/моль) при алкилировании диметилфенолов 1-пропанолом в присутствии КФКММ установлено, что кроме 2,6-диметилфенола остальные ксиленолы пропилируются в о- положении с высоким выходом и селективностью . В случае 3,4-диметилфенола о-селективность составляет 86.6-93.0 % , 2,3-изомера 84.4 -92.0 % , а в случае 3,5-диметилфенола 82.2-90.3 %. Каталитическая активность КФКММ в синтезе о- пропильных производных диметилфенолов

падает в ряду 3.4-изомер > 2.3-изомер > 3.5-изомер > 2.5-изомер > 2.4-изомер.

6. В результате исследования реакции алкилирования диметилфенолов (2.6-, 2.5-, 2.4-, 2.3-, 3.4-, 3.5- изомеров) 2-пропанолом над КФКММ установлено, что из за стерических факторов изопропилирование 2.6 – и 3.5- диметилфенолов сильно ограничено, а в случае 2.5- диметилфенола протекает с низкой скоростью. В условиях катализа отсутствует О-алкилирование, а лучше всего в реакцию алкилирования вступают 2.3- и 3.4-диметилфенолы. В найденных условиях реакции ($T=330^{\circ}C$, $\nu=1.0\text{ ч}^{-1}$, $\nu = 1:1\text{ моль/моль}$) из 2.3-диметилфенола и 2-пропанола образуется 2ИП5.6ДМФ с выходом на пропущенный и прореагировавший 2.3-диметилфенол 40.4 и 86.5 % соответственно.

7. Предложена принципиальная схема получения пропильных и изопропильных производных метил- и диметилфенолов реакцией алкилирования крезолов и ксиленолов пропанолами, которая является гибкой и позволяет при замене исходных компонентов и режима реакции получить те или иные изомеры целевых продуктов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Tagiyev D.B., Aghayeva N.A., Nazarova M.K. Catalytic alkylation of cresols with propanol-1// Russian Journal of Applied Chemistry August 2013, vol 86, Issue 8, p.1252-1255 Springer Link

2. Агаева Н.А, Шахтактинская П.Т, Тагиев Д.Б. Каталитический синтез пропилов крезолов / Akademik A.A. Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullr kimyasının fundamental və tətbiqi problemləri” respublika elmi konfransının materialları Sumqayıt 2013, s.128

3. Тагиев Д.Б., Агаева Н.А, Гараева И.Э. Каталитическое превращение пропанола-1 // СГУ, Научные известия 2013, 13, № 4, с 34-37

4. Тагиев Д.Б., Агаева Н.А. Каталитическая активность ферритового катализатора при алкилировании ксиленолов пропанолом-1 //Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, № 3, с. 23-24

5. Агаева Н.А., Назарова М.К., Тагиев Д.Б. Алкилирование крезолов изопропанолом в присутствии ферритового катализатора / Mūsasir biologiya və kimyanın aktual problemləri mövzusunda Ümummilli

Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş elmi konfransın materialları 2014, s 169

6. Агаева Н.А., Муталлимова К.М., Тагиев Д.Б. Каталитическое алкилирование 2 метилфенола пропанолом-2 // *Kimya problemləri* 2014, № 4, с. 377-380

7. Ağayeva N.Ə., Tağıyev D.B. Ksilenolların 2 propanolla katalitik alkiləşməsi / Akademik S.C. Mehdiyevin 100 illil yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransın məruzə tezisləri Bakı 2014, cild 1, s 61-62

8. Ağayeva N.Ə Ferrit katalizatoru iştirakı ilə 4-metilfenolun propanollarla və propenlə müqayisəli alkiləşməsi / “Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə sənaye ilinə həsr olunmuş VIII ənənəvi Beynəlxalq Elmi konf. Materialları, Sumqayıt, 2014,с. 82.

9. Агаева Н.А., Шахтактинская П.Т, Тагиев Д.Б. Алкилирование 4- метилфенола пропанолом-2 в присутствии модифицированного кобалтферритового катализатора. // *Азерб. хим. Журнал*, 2015,№3, с.89-92.

10. Aghayeva N.A., Tagiyev D.B., Aghayev A.A. Comparing alkylation of 3,4-dimethylphenol with propanols and propenes in to oxide catalyst / XII European Congress on Catalysis “Catalysis; Balancing the use of fossil and renewable resources, Kazan, Russia, 2015, p.147

11. Тагиев Д.Б., Агаев А.А., Мустафаева Н.А., Агаева А.А Сравнительное алкилирование толуола, фенола и анилина пропанолом-1/ Тезисы докл. Междун. конференции Химия гетероциклических соединений, Kosta-2015, Москва МГУ, 2015, с.383

12. Агаева Н.А., Мурадов М.М., Агаев А.А., Тагиев Д.Б. Алкилирование 3-4-диметилфенола пропанолами 1- и 2 в присутствии ферритовых катализаторов // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry* 2015, 2, p. 23-27

13. Ağayeva N.Ə., Şaxtaxtinskaya P.T., Tağıyev D.B. 4- metilfenolun propanol -1 ilə alkiləşmə prosesinin kinetik tədqiqatları / Monomerlər və polimerlərin aktual problemləri/. III respub.elmi konf. tezisləri, Sumqayıt, 2015, s.47

14. Tağıyev D.B., Ağayeva N.Ə., Muradov M.M., Nəzərova M.K., Ağayev Ə.Ə Orto- propilfenolların alınma üsulu / İlkın ekspertizanın müsbət nəticəsi haqqında bildiriş İddia sənədi № a 20140075, 22.12.2014

Oksid katalizatorları iştirakı ilə krezol və ksilenolların 1- və 2- propanollarla alkülləşməsi

4-metilfenol və 3.4-dimetilfenolun propanollarla alkülləşmə reaksiyası misalında alınmış barium, maqnezium, sink, kobalt və manqan tərkibli ferritlərin ($\text{MFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) katalitik xassələri tədqiq edilmiş, daha fəal və selektiv katalitik sistem kimi tərkibində 22 kütlə % CoFe_2O_4 olan oksid katalizatoru seçilmişdir.

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində krezol və ksilenolların propanollarla alkülləşmə reaksiyası üçün manqan ilə modifikasiya olunmuş kobalt ferrit katalizatorunun (MMKFK) optimal tərkibi ($\text{Co}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) müəyyən edilmiş və onun hidrogen mühitində sabit işləmə qabiliyyəti aşkar olunmuşdur.

MMKFK iştirakı ilə metil və dimetilfenolların 1- və 2-propanollarla alkülləşmə reaksiyası təfəsilatı ilə tədqiq edilmiş hər bir reaksiyada alınan əsas və yan məhsulların tərkibi, çıxımı və selektivliyi hesablanmış və məqsədli məhsulun yüksək texnoloji göstəricilərlə alınması üçün əlverişli şərait müəyyən edilmişdir.

4-metilfenolun propanol -1 ilə alkülləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları aparılmış, kinetik sabitlər hesablanmış və heterogen kontaktın səthində baş verən kimyəvi qənaətbəxş ifadə edən kinetik model alınmışdır.

MMKFK- nin yüksək o-propilləşmə və o-izopropilləşmə xassələrinə malik olduğu, metil və ya dimetilfenolların istənilən izomerindən asılı olmayaraq alkülləşmənin substrat molekulundakı boş olan 2- vəziyyətində getdiyi və 2.6 – və 3.5 – dimetilfenolların 2- propanolla qarşılıqlı təsiri zamanı sterik məhdudiyətlərin varlığı da üzə çıxmışdır. Metil və dimetil fenolların 1- propanolla alkülləşmə reaksiyasının paralel və ardıcıl mexanizmə əsaslandığı və bu zaman O (oksigen) və C- (karbona) görə propilləşmənin baş verdiyi müəyyən edilmişdir. Alkülləşdirici agent kimi 2-propanolun, istifadəsi zamanı krezolun bütün ksilenolun isə əsasən 2.3 -, 2.4- və 3.4 izomerlərində ancaq karbona görə alkülləşməsinin getdiyi göstərilmişdir.

Alınan nəticələr əsasında 4-metilfenolun 1-propanolla alkülləşməsi ilə 2-propil-4-metilfenolun alınma prosesinin prinsipial sxemi də verilmişdir.

Nazilya Aghayeva

Alkylation of cresols and xylenols by propanols 1 and 2, in the presence of oxide catalyst.

The catalytic properties of obtained barium, magnesium, zinc and manganese ferrites ($MFe_2O_4 \cdot \gamma \cdot Al_2O_3$) on the base of alkylation process of 4-methylphenol and 3, 4 dimethyl phenols with propanols were analysed. The most active and selective catalytic system with $CoFe_2O_4$ content 22 mass % was chosen.

Carried out investigation shows that cobalt-ferrite catalyst modified by manganese and with content $Co_{0.9}Mn_{0.1}Fe_2O_4 \cdot \gamma \cdot Al_2O_3$ in the presence of hydrogen allow to run the reaction of selective alkylation methyl and dimethylphenols with propanols continuously.

The kinetic analysis was performed, the kinetic constants were calculated and kinetic model of alkylation process of 4 methylphenol with propanol 1 was build up. It satisfactorily describes chemical conversions which carried out on the surface of heterogeneous contact.

The alkylation reaction of methyl and dimethylphenol with propanols 1 and 2 was analysed in more details. The content, output and selectivity of getting primary and side products for each reaction was defined and calculated. At the same time the conditions of reaction for getting final product with high technology parameters were identified.

The high alkylation abilities of cobalt-ferrite catalyst modified by manganese were shown. It was identified that regardless of used isomers of methyl and dimethylphenols the alkylation is flowing in free 2-position in the molecules of substance. Besides it was identified that due to stoichiometric restrictions the alkylation of 2.6 and 3.5 dimethylphenols with propanol-2 highly restricted.

Alkylation of methyl and dimethylphenols with propanol-1 is going by parallel-sequential mechanism. In particular propylation is going through O (oxygen) and C (carbon) atom. In the case of propanol-2 only C- alkylation of all methylphenols and 2.3, 2.4 and 3.4 dimethylphenols are taken place.

On the base of results the principle scheme of the process in which 2 propyl 4 methylphenol is formed by alkylation of 4 methylphenol with propanol 1 was introduced.

Сдано в набор:

Формат бумаги: 60x90 1/16

Тираж: 100 экземпляров

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazma hüququnda

NAZİLƏ ƏKBƏR QIZI AĞAYEVA

**OKSİD KATALİZATORLARI İŞTİRAKI İLƏ KREZOL VƏ
KSİLENOLLARIN 1- VƏ 2 - PROPANOLLARLA ALKİLLƏŞMƏSİ**

2314.01 – Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI - 2016