М. М. Мурадов (к.т.н., доц.), Н. А. Муршудлу (докторант), А. А. Агаев (д.х.н., проф.)

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛФЕНОЛОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ КРЕЗОЛОВ МЕТАНОЛОМ

Сумгайытский государственный университет,

кафедра нефтехимии и химической инженерии

AZ 5008, г. Республика Азербайджан, Сумгайыт, 43-квл; тел. (+994)503324678, e-mail: mailoglu@mail.ru

M. M. Muradov, N. A. Murshudlu, A. A. Agayev

PRODUCTION OF DIMETHYLPHENOLS BY ALKYLATION OF CRESOLS WITH METHANOL

Sumgait State University

43rd quarter, AZ 5008, Sumgait, Republic of Azerbaijan; ph. (+994) 503324678, e-mail: mailoglu@mail.ru

Приводятся результаты опытов по оптимизации процесса алкилирования крезолов метанолом над катализатором PdCaY. В присутствии выбранного катализатора определены условия селективного (71.5–92.0 %) синтеза смеси 2,6- и 2,4-ксиленолов из сырья на основе *о*-крезола и метанола. При взаимодействии *п*-крезола с метанолом выход полученного 2,4-диметилфенола в расчете на превращенный крезол составляет 77.0–87.5 %, а селективность образования смеси 2,5- и 2,3-диметилфенолов в случае метилирования 3-метилфенола равна 79.0–90.0 %.

Ключевые слова: 2,6-ксиленол; 2,4-ксиленол; 2,5-ксиленол; 2,3-ксиленол; метанол; *м*-крезол; *о*-крезол; *п*-крезол; PdCaY; селективность.

The results of the alkylation of cresols with methanol over PdCaY are reported. In the presence of the selected catalyst, reaction conditions were found for the selective synthesis (71.5–92.0 %) of a mixture of 2,6- and 2,4-xylenol based on *o*-cresol and methanol. When *p*-cresol reacts with methanol, the yield of the resulting 2,4-dimethylphenol based on the converted cresol is 77.0–87.5 %, the selectivity for the formation of a mixture of 2,5- and 2,3-dimethylphenols in the case of methylation of 3-methylphenol is 79.0–90.0 %.

Key words: *m*-cresol; *o*-cresol; *p*-cresol; methanol; PdCaY catalyst; selectivity; 2,3-xylenol; 2,4-xylenol; 2,5-xylenol, 2,6-xylenol.

Каталитическое алкилирование крезолов метанолом является наиболее удобным, но малоизученным способом получения синтетических ксиленолов. Известно ^{1, 2}, что на оксидных катализаторах при алкилировании фенола (или *о*-крезола) метанолом образуется 2,6-ксиленол. В некоторых странах организовано производство *о*-крезола и 2,6-ксиленола на основе фенола и метанола над окисноалюминиевым катализатором ^{3, 4}. Получение же других изомеров диметилфенолов основывается на процессах сульфирования, окислительного декарбоксирования или цимольном методе, которым присущи многостадийность, наличие сложных циклов, трудноуправляемая и несовершенная технология. Поэтому создание эффективных способов получения диметилфенолов путем алкилирования крезолов метанолом в присутствии активных и селективных каталитических систем сможет в основном удовлетворить потребность мало- и среднетоннажной

химии в ксиленолах, которые являются ценными полупродуктами в органическом синтезе. В процессах алкилирования в последнее время применяются цеолитсодержащие катализаторы ^{5, 6}.

В данной работе приводятся результаты исследования реакции алкилирования *о*-, *м*- и *п*-крезолов метанолом на катализаторе PdCaY.

Материалы и методы исследования

Опыты по алкилированию крезолов метанолом проводили на лабораторной установке проточного типа при температуре 320–380 °С, объемной скорости подачи сырья 0.5–1.2 ч⁻¹, мольном соотношении исходных компонентов 2-1:1-2 в присутствии водорода. Анализ жидких и газообразных продуктов реакции осуществляли на хроматографе Хром-5М. Трудно разделяемые диметилфенолы анализировали на капиллярной колонне с диметилфталатом, по методике приведенной в ⁷. ПМР спектры

Дата поступления 18.03.18

полученных диметилфенолов снимали на спектрометре Bruker AV-300 (Германия).

Синтез цеолитного катализатора PdCaY. Цеолит CaY был приготовлен путем ионного обмена между исходным цеолитом NaY с отношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.7$ и 12%-ным раствором CaCl_2 . Степень обмена составляла 80% экв. После обмена катализатор отмывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора, а затем сушили при 100 °С. Палладий вводили путем ионного обмена между цеолитом CaY + Al_2O_3 и водным раствором $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Содержание палладия составляло 0.1–2.0 % мас. от сухой массы цеолита.

Результаты и обсуждение

Предварительное исследование влияния состава цеолитных катализаторов на их активность показало, что наиболее высокие выходы ксиленолов наблюдаются в случае содержания в них 1.0% мас. Pd. При небольших концентрациях палладия (0.1–0.5 % мас.) катализаторы работают нестабильно, а для катализатора, содержащего 2.0% мас. Pd, наблюдается заметное снижение его активности в синтезе ксиленолов.

В присутствии подобранного катализатора подробно исследовалось влияние температуры, удельной нагрузки и мольного соотношения исходных компонентов на выходы продуктов реакции и конверсию крезолов (табл. 1).

При алкилировании *o*-крезола метанолом продуктами реакции являются метиловый эфир *o*-крезола, 2,6- и 2,4-диметилфенолы, 2,4,6-триметилфенол и 2,3,4,6-тетраметилфенол. Метиловый эфир *o*-крезола, а также 2,6- и 2,4-диметилфенолы образуются главным образом при 320 °С. С ростом температуры концентрация эфира в катализате резко снижается, и указанные изомеры ксиленолов становятся основными компонентами полученных алкилатов. Суммарная селективность по этим изомерам достигает 88.0% при 350 °С и 86.5 % при 380 °С. Повышение температуры усиливает последовательное алкилирование полученных ксиленолов с образованием 2,4,6-триметилфенола.

В случае алкилирования метанолом *n*-крезола преобладающими продуктами реакции при температуре 320 °С являются метиловый эфир *n*-крезола и 2,4-диметилфенол, суммарная селективность по которым достигает 93.0%. С ростом температуры образование эфира заметно уменьшается, а селективность образования 2,4-ксиленолов достигает 83.0% (при 350 °С) и 81.0% (при 380 °С). Повышение температуры увеличивает также скорость последовательного алкилирования, и в катализатах растет выход 2,4,6-триметилфенола. В этом случае в продуктах реакции наблюдается и рост концентрации другого изомера ксиленолов — 2,5-диметилфенола.

Таблица 1

Влияние температуры и удельной нагрузки на выход продуктов реакции и конверсию крезолов (концентрация метанола в исходном сырье 22.9% мас.)

Условия реакции		Конверсия крезола, %	Выход продуктов реакции в расчете на прореагировавший крезол, %						
T, °C	ν , ч ⁻¹		Метил- анизол	2,6ДМФ*	2,4ДМФ	2,5ДМФ**	2,3ДМФ***	ТМФ***	ПМФ***
о-крезол-метанол									
320	0.8	36.5	18.0	56.5	21.0	-	-	2.5	0.5
350	0.8	48.8	3.2	58.0	30.0	-	-	4.5	2.5
380	0.8	55.5	-	48.0	38.5	-	-	8.0	4.5
350	1.2	41.0	4.0	60.0	30.5	-	-	3.0	1.5
л-крезол-метанол									
320	0.8	38.0	16.0	-	77.0	-	-	2.8	1.0
350	0.8	48.0	4.5	-	83.0	2.0	-	7.5	2.0
380	0.8	56.5	-	-	81.0	4.5	-	10.5	3.5
350	1.2	40.0	4.0	-	87.5	1.5	-	5.0	1.5
м-крезол-метанол									
320	0.8	40.0	14.5	-	-	59.0	20.0	3.0	1.0
350	0.8	50.5	3.5	1.5	-	60.0	25.0	7.0	2.0
380	0.8	59.0	-	3.0	-	57.0	24.5	10.5	3.5
350	1.2	42.5	3.0	1.0	-	64.0	23.5	5.0	1.5

* В случае *м*-крезола вместо 2,6-ксиленолов образуется смесь 3,5- и 3,4-ксиленолов;

** В случае *п*-крезола вместо 2,5-диметилфенола образуется 3,4-ксиленол, *** ДМФ-диметилфенол, ТМФ-триметилфенол, ПМФ-полиметилфенол,

Основными продуктами алкилирования *м*-крезола метанолом при 320 °С являются метиловый эфир крезол и смесь 2,5- и 2,3-диметилфенолов. Выход эфира на прореагировавший *м*-крезол составляет 14.5%, а суммарный выход указанных изомеров ксиленолов — 79.0%. Повышение температуры процесса до 350 °С снижает селективность образования эфира до 3.5% и увеличивает суммарную селективность образования целевых 2,5- и 2,3-диметилфенолов до 85.0%. Дальнейший рост температуры нецелесообразен, так как при этом селективность образования указанных изомеров ксиленолов падает до 81.5%, и в алкилате обнаруживаются 3,4- и 3,5-диметилфенолы.

Было установлено, что в присутствии катализатора PdCaY увеличение удельной нагрузки до 1.2 ч⁻¹ повышает селективность образования целевых изомеров ксиленолов и уменьшает выход продуктов побочных реакций, в частности, реакции последовательного алкилирования крезолов метанолом. Как выяснилось, наиболее активным в процессе алкилирования является *м*-изомер крезол, тогда как конверсия *о*- и *п*-изомеров метилфенола в равных условиях находится практически на одинаковом уровне. На конверсию *о*-крезола и показатели реакции оказывает существенное влияние концентрация метанола в сырье (табл. 2).

При концентрации спирта 16.7% мас. наблюдается (по сравнению с концентрацией спирта 22.9% мас.) уменьшение конверсии крезолов и рост общей селективности процесса

по изомерам ксиленолов: в случае *о*-крезола — до 92.0%, при алкилировании *п*-крезола — до 88.5%, в случае *м*-крезола — до 90.0%. При этом выход 2,6- и 2,4-ксиленолов на взятый *о*-крезол составляет 35.0%, суммарный выход 2,5- и 2,3-диметилфенолов на пропущенный *м*-крезол равен 37.4%, а выход 2,4- и 2,5-ксиленолов на взятый *п*-крезол — 34.5%.

Повышение концентрации спирта в исходном сырье до 30.8% мас. оказывает отрицательное влияние на селективность образования соответствующих диметилфенолов полученных алкилированием *о*-, *м*-, *п*-изомеров крезол.

В исследованных условиях на катализаторе протекают также реакции диспропорционирования и изомеризации ксиленолов, однако степень этих превращений незначительна, о чем свидетельствуют малые количества полученного фенола и других изомеров крезол и ксиленолов в катализатах.

Очевидно, высокая избирательность превращения крезолов на PdCaY по ксиленолом обусловлена оптимальной силой и концентрацией кислотных центров, участвующих в реакциях алкилирования крезолов метанолом.

Полученные результаты имеют практическое значение, поскольку демонстрируют возможность при наличии единственного катализатора достаточно легко переходить с выпуска одного продукта на другой, обеспечивая широкий ассортимент полученных синтетических ксиленолов за счет изменения режима процесса и состава сырья.

Таблица 2

Влияние концентрации метанола в сырье на показатели реакции алкилирования крезолов метанолом
Условия: $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 0,8\text{ ч}^{-1}$

Показатели	Состав сырья					
	<i>о</i> -крезол-метанол		<i>п</i> -крезол-метанол		<i>м</i> -крезол-метанол	
Концентрация метанола в сырье, % мас.	16.7	30.8	16.7	30.8	16.7	30.8
Выход на прореагировавший крезол, %:						
2,6-ксиленолов	60.5	55.0	-	-	-	-
2,4-ксиленолов	31.5	24.0	86.0	77.0	-	-
2,5-ксиленолов	-	-	-	-	60.0	55.0
2,3-ксиленолов	-	-	-	-	30.0	25.0
3,5- и 3,4-ксиленолов	-	-	2.5	3.0	-	1.5
Конверсия крезол, %	38.0	58.0	39.0	59.5	41.5	60.5

Литература

1. Пайда Э. Развитие способов синтеза крезолов и ксиленолов // *Chemik*.— 1976.— V.29, №5.— Рр.153-157.
2. Патент № 60-218345 Япония. Способ *о*-алкилирования фенолов / Иманори Мокого, Икадо Марико // *РЖХим*.— 1986.— 24Н138.

References

1. Paidá E. *Razvitie sposobov sinteza krezolov i ksilenolov* [The development of methods for the synthesis of cresols and xyleneol]. *Chemik*, 1976, v.29, no. 5, pp.153-157.
2. Imanori Mokogo, Ikado Mariko. [Method for the *о*-alkylation of phenols]. Patent Japan, no.60-218345, 1986.

3. Dean Haymond, Ernest Cresols. Xylenols and other alkylphenols // *J. Chem. insight and forecasting*.- 2012.- №2.- Pp.17-21.
4. Харлампович Г. Д., Чуркин Ю.В. Фенолы.— М.: Химия, 1974.— 376 с.
5. Никитина А.П., Просочкина Т.Р. Основы нефтехимии. Сер. Молекулы и реакции. Том 3.— Уфа: изд-во УГНТУ, 2014.— 36 с.
6. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'Eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. Sol-Gel Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates with a Narrow Pore Size Distribution and Catalytic Activity Thereof in the Oligomerization of Dec-1-ene. // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2016.— V.230.— Pp.118-127.
7. Muradov M.M., Shirinova X.N., Huseynova I.Q., Aghayev A.A. Alkylation of 2-methylphenol and 2.6-dimethylphenol by methanol in presence of ferrite catalyst // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 2016, N2, p. 34-37.
3. Dean Haymond, Ernest Cresols. [Xylenols and other alkylphenols]. *J. Chem. insight and forecasting*, 2012, no.2, pp.17-21.
4. Kharlampovich G.D, Churkin Yu.V. Fenoly [Phenols]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 376 p.
5. Nikitina A.P., Prosochkina T.R. *Osnovy neftekhimii. Ser. Molekuly i reaktsii. Tom 3.* [Basics of petrochemistry. Ser. Molecules and reactions]. Ufa, USPTU Publ., 2014, vol.3, 36 p.
6. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'Eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. [Sol-Gel Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates with a Narrow Pore Size Distribution and Catalytic Activity Thereof in the Oligomerization of Dec-1-ene]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. vol.230, pp.118-127.
7. Muradov M.M., Shirinova X.N., Khuseynova I.Q., Aghayev A.A. [Alkylation of 2-methylphenol and 2.6-dimethylphenol by methanol in presence of ferrite catalyst]. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 2016, no.2, pp.34-37.