

UOT 547.665.547.562.4

**MÜXTƏLİF KATALİZATORLAR İŞTİRAKI İLƏ FENOLUN
PROPANOLLARLA ALKİLLƏŞMƏSİ****N.Ə.Ağayeva, P.T.Şahtaxtinskaya, R.İ.Məmmədova, N.A.Mürşüdlü***Sumqayıt Dövlət Universiteti**5008, Sumqayıt, 43-cü kvartal; e-mail: Anazila 88@ gmail.com; azizshahtaxtinski@yahoo.com;
mammadova 44@mail.ru; irapon.sdu@mail.ru; mailoglu @mail.ru*

Fenolun 1 və 2-propanollarla alkəlləşmə reaksiyasında müxtəlif tərkibli katalizatorların katalitik xassələri öyrənilmiş 2-propil və 2-izopropil fenolun sintezində onların aktivlik və selektivlik sıraları müəyyən edilmişdir. Kobaltferrit katalizatoru və nikel və palladiumla modifikasiya olunmuş H-mordenitlər fenolu yüksək orto alkəlləşdirmə qabiliyyətinə malik olduqlarına görə uyğun olaraq 2-propilfenolu (81-88.0%) və 2-izopropilfenolu (83.5-87.5%) əmələ gətirir, PdCaY və OMNİKAT-210P katalizatorları isə eyni zamanda m- və p-izomerlərin alınmasına təkən verirlər. Monopropil və monoizopropilfenollar qarışığının yüksək çıxımla alınması OMNİKAT-210P katalizatoru, aşağı çıxımla alınması isə ferrit sistemi iştirakında müşahidə olunur.

***Açar sözlər:** fenol, 1-propanol, 2-propanol, alkəlləşmə, katalizator, aktivlik, selektivlik.*

Fenolun propil və izopropil törəmələrini almaq üçün işlədilan sənaye üsulu onun propilenlə alkəlləşmə reaksiyasına əsaslanır [1]. Mineral turşular, metal halogenidlər, oksidlər və seolitlərin katalizatorluğu ilə bu reaksiyanın tədqiqinə həsr olunmuş işlər [2-4] xeyli olsa da onların əksəriyyəti aşağı selektivlik və çıxımla məqsədli məhsulların alınmasına imkan verir. Bu işlərdə fenolyat alüminiumun daha selektiv katalitik xassə nümayiş etdirdiyini vurğulayan alimlər [5] onun katalitik prosesdən sonrakı bərpa prosesinin cətin olduğunu və texnologiyanın mükəlləşməsinə ehtiyac duyulduğunu bildirirlər.

Ona görə də fenolun propil və izopropil törəmələrinin alınmasında digər alkəlləşdirici agentlərdən, o cümlədən, propanollardan istifadə olunur. Qeyd olunur ki, müxtəlif katalizatorlar [6-8] iştirakı ilə alınan alkilatlarla məqsədli məhsulların (2- və 4-propil və izopropil fenolun) selektivliyi və çıxımı xeyli artır və propilenlə müqayisədə polimer və kondensləşmə məhsullarının qatılığı azalır. Lakin tədqiq edilmiş katalitik sistemlərin bu reaksiyadakı katalitik xassələrinin artırılmasına, onların regenerasiyalar arasındakı müddətinin çoxaldılmasına və ümumiyyətlə səmərəliliklərinin daha da yüksəldilməsinə ehtiyac vardır.

Məqalədə fenolun 1- və 2-propanollarla alkəlləşmə reaksiyasının müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Təcrübələr tərpənməz laylı katalizatoru olan stasionar rejimli reaktorda aparılmışdır. Təcrübənin müddəti 1 saat olmuşdur. Reaksiya məhsulları soyudularaq separatorada faza tərkibinə ayrılmış və xromatoqrafik yolla Xrom-5 cihazında analiz edilmişdir. Analizin şəraiti aşağıdakı kimidir: T-133⁰ C, heliumun sərfi 80 ml/dəq. Detektor katorometr. Xromatoqrafik maye faza kimi dimetilftalat (18 kütlə %) götürülüb xromosob W üzərinə hopdurulmuş və 3 m x 4 mm ölçülərində kalona doldurulmuşdur. Analizdə nisbi xəta 3.2 % olmuşdur.

Katalizator kimi ferritlər, seolitlər və onların modifikasiya olunmuş nümunələrindən istifadə edilmişdir. Fenolun 1 və 2 propanollarla alkəlləşmə reaksiyasının tədqiqində müxtəlif katalizatorların katalitik xassələri 1 və 2 saylı cədvəllərdə verilmişdir.

1saylı cədvəldən göründüyü kimi fenolun 1- propanolla alkəlləşmə reaksiyasının əsas məhsulları 2- propilfenol və 4-propilfenoldur. Alkilatlarla göstərilən 3- və 4-propilfenollar qarışığında p- propilfenolun payı azı 90.5 % təşkil edir. Reaksiya zamanı alınan digər məhsullara fenolun propil efini, 2,6-diizopropil fenolu və digər diizopropil

fenolları misal göstərmək olar. Katalitik prosesdə fenolun oksigenə görə alkülləşməsi cüzi, karbona görə alkülləşməsi isə əsas

çevrilmə kimi üzə çıxır. Sxematik olaraq bunu aşağıdakı kimi göstərmək olar.

1. Fenolun 1-propanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti: T- 350⁰C, υ-0.8 st⁻¹ fenolun 1 propanolla olan mol nisbəti = 1:1

Katalizator	Fenolun konversiyası, %	Çevrilmiş fenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı,%				
		Fenolun propil efiri	2-propil fenol	3 və 4 propil fenollar	2.6-dipropil fenol	Digər dipropil fenollar
CoFe ₂ O ₄ ·γ· Al ₂ O ₃	49.0	4.5	85.0	2.0	5.0	2.0
PdCaY	59.5	3.5	70.0	20.5	2.0	3.5
OMNİKAT -210 P	71.5	0.5	65.0	24.5	3.5	5.5
Ni, H-mordenit	51.0	5.0	88.0	1.0	3.0	2.0
Pd,H-mordenit	53.5	3.2	81.0	11.5	1.0	1.5

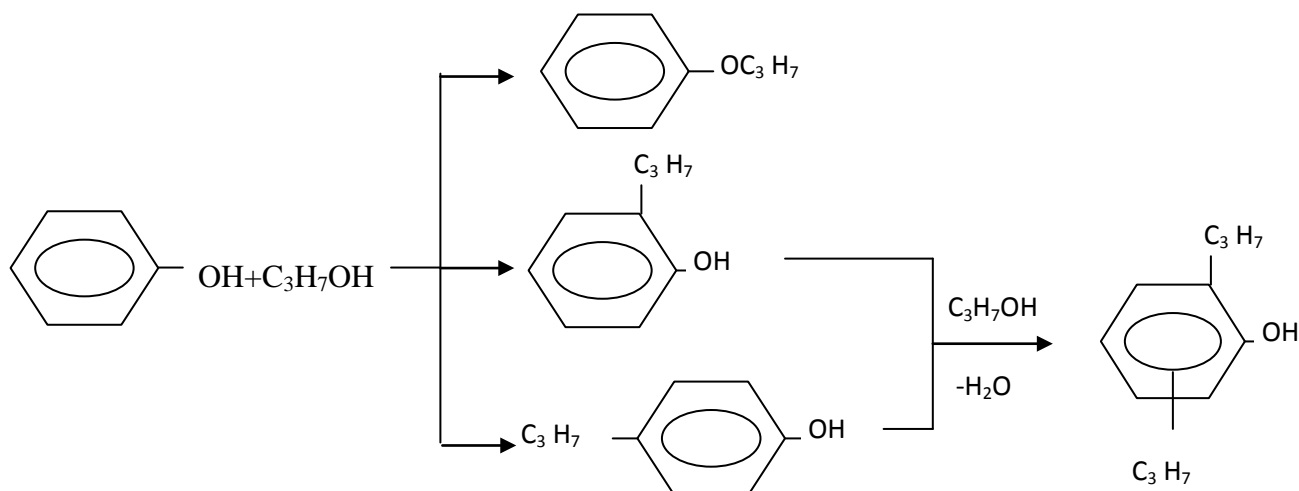
Cədvəl 2. Fenolun 2- propanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti: T- 350⁰C, υ-0.8 st⁻¹, ν = 1:1 mol/mol

Katalizator	Fenolun konversiyası, %	Çevrilmiş fenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı				
		Fenolun propil efiri	2-propil fenol	3 və 4 propil fenollar	2.6-dipropil fenol	Digər dipropil fenollar
CoFe ₂ O ₄ ·γ· Al ₂ O ₃	44.5	0.5	83.5	3.5	6.0	5.0
PdCaY	62.5	-	74.0	15.0	2.0	8.0
OMNİKAT -210 P	74.0	-	67.0	14.5	7.0	10.6
Ni, H-mordenit	49.0	-	87.5	2.0	7.0	2.5
Pd,H-mordenit	53.0	-	80.0	11.5	5.0	3.0

Göründüyü kimi istifadə olunmuş katalizatorların hamısının iştirakında O- və C- görə alkülləşmə məhsullarının bu nisbəti saxlanılır. Katalizatorun tərkibindən aslı olaraq alınan alkilatlarda məhsulların tərkibi və

izomerləri müəyyən qədər dəyişir. Belə ki, kobalt ferrit katalizatoru, Ni, və Pd, H-mordenitlər əsasən 2- propilfenolun alınmasında yüksək selektivlik (81-88.0 %) nümayiş etdirirlər.



Ferrit və Ni,H-mordenitdən fərqli olaraq palladiumla modifikasiya olunmuş mordenit iştirakı ilə alınan alkilatlarla 4- propil fenola görə selektivlik ~11.0 % təşkil edir və hər iki mono propil fenolun cəminə görə prosesin selektivliyi 92.0 %-ə çatır. Digər katalizatorlar monopropil fenolun hər üç izomer qarışığının alınmasında daha çox əhəmiyyət kəsb edirlər. Düzdür bu katalitik sistemlər (PdCaY, OMNİKAT -210 P) də əsasən orto izomerin alınmasında fəallıq göstərilir. Lakin reaksiya şəraitində alınan digər propilfenollar qarışığına görə selektivlik 20.5 % (PdCaY) və 24.5 % (OMNİKAT -210 P) təşkil edir. Digər tərəfdən alınan 3- və 4- propilfenollar qarışığında 3-propilfenolun qatılığı xeyli yüksəlir və PdCaY olan halda 25.0 % OMNİKAT -210 P iştirakında isə 29.5 % olur.

Deməli apardığımız tədqiqatlar nəticəsində aydın olur ki, fenolun 1-propanolla katalitik alkiləşmə prosesində katalizatoru dəyişməklə propilfenolun bu və ya digər fərdi izomerini, yaxud da məqsədyönlü izomer qarışığını almaq mümkündür.

Fenolun 2-propanolla alkiləşmə reaksiyasının müxtəlif katalizatorlar iştirakı ilə tədqiqinin nəticələrini (cəđ. 2) araşdırdıqda aydın olur ki, alınan alkilatların tərkibi 1-propanol olan halla müqayisədə bir qədər fərqlidir. İlk növbədə alınan alkilatlarla fenolun izopropil efininə rast gəlinir. 1-propanolla müqayisədə fenolun alkiləşməsinə 2-propanolla apardıqda reaksiya məhsulları içərisində krezol və ksilenolun izomerlərinə

rast gəlinir ki, bu da prosesdə krekinq və disproporsionlaşma reaksiyalarının baş verdiyini göstərir.

Fenolun 2-propanolla qarşılıqlı təsirindən əsasən 2-izopropilfenol və 4-izopropilfenol əmələ gəlir ki, onların mol nisbəti istifadə olunan katalizatorun tərkibindən asılıdır. Kobalt ferrit və Ni,H- mordenit katalizatorları iştirakı ilə alınan 2- və 4- izopropil fenollar qarışığında meta-izopropilfenolun qatılığı qismən artır. Belə ki, PdCaY olan halda bu göstərici 20.5 %, OMNİKAT -210 P iştirakında 22.8 %, Pd,H-mordenitdə isə 7.5 % təşkil edir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, PdCaY və OMNİKAT -210 P katalizatorları m-alkilləşmə və ya izomerləşmə reaksiyaları ilə yanaşı metil və dimetil fenolların əmələ gəlməsində xüsusi fəallıq göstərilir. Belə ki, aparılmış təcrübələrdə çevrilmiş fenola görə hesablanmış bu məhsulların çıxımı uyğun olaraq 8.0 % (PdCaY) və 106 % (OMNİKAT -210 P) təşkil edir. Alınan nəticələrin müqayisəli təhlili göstərir ki, fenolun 2-propanolla alkiləşməsindən daha yüksək o-selektivliyi Ni,H-mordenit (87.5 %) və $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (83.5 %) göstərir. Pd,H-mordenit katalizatoru isə o- və p-izopropilfenollar qarışığının sintezində seçici xassələr nümayiş etdirir. Fenolun 1- və 2-propanollarla alkiləşmə reaksiyasından alınan monopropilfenolların və monoizopropil fenolların çıxımları cəmi və 2-alkilfenola görə çıxımları şəkildə verilmişdir. Alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, hər iki halda

istifadə olunan katalizatorların qarışığının alınmasında ümumi aktivliyi monopropilfenol və monoizopropilfenollar aşağıdakı sıra üzrə azalır:

OMNİKAT -210 P > PdCaY > Pd,H- mordenit > Ni,H- -mordenit > CoFe₂O₄·γ· Al₂O₃.

Bu reaksiyalarda alınan 2-propil və 2- izopropilfenollara görə selektivlik isə katalizatorların aşağıdakı düzülüşünə görə artır.

OMNİKAT - 210 P > PdCaY > Pd,H- mordenit > CoFe₂O₄·γ· Al₂O₃. > Ni,H-mordenit

Beləliklə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində fenolun 1- və 2-propanolla alkiləşmə reaksiyasında istifadə edilmiş hər bir katalizatorun selektivlik və aktivlik xassələri

müəyyən edilmiş və məqsədyönlü o-izomerin sintezində Ni,H-mordenitin daha yüksək katalitik xassələr göstərdiyi təsdiq edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Maravek J. Производство и сбыт алкилфенольной продукции. *Eur. Chem. News.* 2002, №22, с. 16-20.
2. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов Б.: Nurlar, 2015, 399с.
3. Dean Haymond Ernest. Cresols, xylenols and other alkylfenols. // *J. Chem Insight and forecasting* . 2012, №2, pp.17-21.
4. Bo Wang, Chul Wee Lee, Tian Xi Cai and Sang Eon Park /Identification and influence of acidity on alkylation of phenol with propylene over ZSN-5. // *Catalysis Letters* 2001, vol 76, № 3-4, pp. 219-224.
5. А.с. №568628 (СССР) Способ получения алкилфенолов (Сеидов Н.М., Зульфугарлы Д.И., Магеррамов М.Н., Халилова Р.А.,) опубл.в РЖХим 1978, 16Н94.
6. Белков С.Н., Тарасов А.Л., Кустов Л.М. Алкилирование фенола спиртами на твердых суперкислотах и нанесенных гетерополикислотах. // *Катализ в промышленности.* 2004, № 4, с. 7-11.
7. Klemm L.H and Taylor D.R. Alkylation of phenol with 1- and 2- propanols over Al₂O₃ in qaz fases // *J. Org. Chem.* 1980, 45, pp. 4320-4326.
8. Патент № 4301308 США. Способ получения о-пропилфенола из фенола и пропилового спирта / Ganavesi Roberta, Ligorati Ferdinando, Aglietti Giancarlo / опубл. в РЖХим 1982, 17Н146П.

REFERENCES

1. Maravek J. Production and sales of alkylphenol products. *Eur. Chem. News.* 2002, no. 22, pp. 16-20.
2. Magerramov A.M., Bajramov M.R. Chemistry of alkenylphenols. Baku: Nurlar Publ., 2015, 399 p. (In Azerbaijani).
3. Dean Haymond Ernest Cresols. Xylenols and other alkylfenols. *J. Chem Insight and Forecasting.* 2012, no.2, pp.17-21.
4. Bo Wang, Chul Wee Lee, Tian Xi Cai and Sang Eon Park /Identification and influence of acidity on alkylation of phenol with propylene over ZSN-5. *Catalysis Letters.* 2001, vol 76, no. 3-4, pp.219-224.
5. Patent №568628 USSR. Methods of alkylphenol production. (Seidov N.M., Zul'fugarly D.I., Magerramov M.N., Halilova R.A.) РЖХим 1978, 16Н94.
6. Belkov S.N., Tarasov A.L., Kustov L.M. Alkylation of phenol by alcohols on solid superacids and hetero-polyacids. *Kataliz v promyshlennosti - Catalysis In Industry.* 2004, no. 4, pp. 7-11. (In Russian).

7. Klemm L.H and Taylor D.R. Alkylation of phenol with 1- and 2- propanols over Al_2O_3 in qaz fases. *J. Org. Chem.* 1980, 45, pp. 4320-4326.
8. Patent № 4301308 USA. Method of producing o-propylphenol from phenol and propyl alcohol. Ganavesi Roberta, Ligorati Ferdinando, Aglietti Giancarlo. РЖХим 1982, 17Н146П

ALKYLATION OF PHENOL BY PROPANOLS IN THE PRESENCE OF VARIOUS CATALYSTS

N.A.Aghayeva, P.T.Shakhtakhtinskaya, R.İ.Mamedova, N.A.Murshudlu

Sumqait State University

Sumqait quarter 43 AZ 5008. Azerbaijan; e-mail: mailoglu@mail.ru

Various catalysts in the alkylation reaction of phenol by 1 and 2 propanols have been studied and activity and selectivity sequences of these catalytic systems in the formation of 2 propyl and 2 isopropylphenol found. It revealed that cobalt-ferrite catalyst and H-mordenites modified by nickel and palladium display high ortho-alkylation ability to form 2 propylphenol (81-88.0%) and 2 isopropyl-phenol (83.5-87.5%) respectively, while PdCaY and OMNİKAT -210P contribute to the simultaneous formation of m- and p- isomers. The highest yield of the mixture of monopropyl and monoisopropylphenols is observed in case of Omnikat -210P, and the lowest yield - in the presence of ferrite catalyst.

Keywords: *phenol, propanol-1, propanol-2, alkylation, catalyst, activity, selectivity.*

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ПРОПАНОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н.А.Агаева, П.Т.Шахтахтинская, Р.И.Мамедова, Н.А.Муришудлу

Сумгаитский государственный университет

AZ 5008. Сумгаит, 43 квартал; E-mail: mailoglu@mail.ru

Исследованы различные катализаторы в реакции алкилирования фенола 1- и 2-пропанолами и установлены ряды активности и селективности этих каталитических систем в образовании 2-пропил и 2-изопропилфенола. Показано, что кобальтфerrитовый катализатор и H-мордениты, модифицированные никелем и палладием, проявляют высокую орто-алкилирующую способность с образованием соответственно 2-пропилфенола (81-88.0%) и 2-изопропилфенола (83.5-87.5%), в то время как PdCaY и OMNİKAT-210 P способствуют образованию одновременно и m- и p-изомеров. Наибольший выход смеси монопропил- и моноизопропилфенолов наблюдается в случае OMNİKAT - 210 P, а наименьший - в присутствии ferrитового катализатора.

Ключевые слова: *фенол, 1-пропанол, 2-пропанол, алкилирование, катализатор, активность, селективность.*

Redaksiyaya daxil olub 16.02.2017.