

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

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ 2,5-ДИМЕТИЛФЕНОЛА

Сумгайтский государственный университет, кафедра нефтехимии и химической инженерии  
AZ 5008, г. Республика Азербайджан, Сумгайт, 43-квл; тел. (+994)503324678, e-mail: mailoglu@mail.ru

M. M. Muradov, N. A. Murshudlu, I. Kh. Khuseynova, A. A. Agayev

## CATALYTIC TRANSFORMATION OF 2,5-DIMETHYLPHENOL

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

Проведено сравнение активности и селективности палладиевых катализаторов, содержащих декатионированные формы цеолита семейства пентасила-ЦВМ и морденита в реакции изомеризации 2,5-диметилфенола. Показано, что на PdHЦВМ протекала селективная изомеризация ксиленола с образованием преимущественно 3,5-изомера, в то время, как в присутствии PdH морденита имело место и заметное диспропорционирование 2,5-диметилфенола с образованием смеси крезолов и триметилфенолов.

**Ключевые слова:** диметилбензол; 2,5-диметилфенол; 3,5-диметилфенол; ксиленол; H-морденит; триметилфенол; пентасил-ЦВМ.

The activity and selectivity of palladium catalysts containing decationized forms of the zeolite of the pentasil-SVM family and mordenite in the isomerization-2,5-dimethylphenol reaction were compared. It was shown that selective isomerization of xylenol proceeded with the formation of predominantly 3,5-isomer at PdNSVM, whereas in the presence of PdH mordenite, there was also a noticeable disproportionation of 2,5-dimethylphenol with the formation of a mixture of cresols and trimethylphenols.

**Key words:** dimethylbenzene; 2,5-dimethylphenol; 3,5-dimethylphenol; H-mordenite; pentasil-CMB; trimethylphenol; xylenol.

В производстве новолачных и резольных олигомеров широко используют гомологи фенола-крезолы и ксиленолы, представляющие собой техническую смесь изомеров. Ценность этой исходной смеси для получения олигомеров определяется наличием в ней 3,5-диметилфенола и 3-метилфенола, поскольку только эти изомеры являются трифункциональными<sup>1</sup>. Кроме того, эти изомеры легче взаимодействуют с электрофильными реагентами, чем фенол. Известно, что скорость реакции поликонденсации 3-метилфенола с формальдегидом превосходит скорость аналогичной реакции фенола в 2.9 раза, а в случае 3,5-диметилфенола – в 7.8 раза. Поэтому для увеличения эффективности процесса и улучшения физико-механических свойств полученных олигомеров обычно до 40% исходного фенола заменяют ксиленолом<sup>2</sup>.

Получение 3,5-диметилфенола основывается на коксохимическом сырье и изофороно-

вом методе, которые не в состоянии покрыть потребность в нем. Кроме того, в этих многостадийных и нерентабельных способах приходится перерабатывать сложные смеси фенолов, вследствие чего образуется значительное количество высококипящих продуктов, в настоящее время находящихся ограниченное применение<sup>3</sup>. Поэтому разрабатываются синтетические каталитические способы получения алкилфенолов с применением цеолитов<sup>4</sup>.

Целью данной работы являлось исследование процесса каталитического превращения 2,5-диметилфенола в смесь ксиленолов с достаточной концентрацией 3,5-изомера. Кроме того, проводилось сравнение активности и селективности палладиевых катализаторов, содержащих декатионированные формы семейства пентасила – ЦВМ и морденита в превращении исходного 2,5-изомера ксиленола под давлением водорода.

Дата поступления 18.03.18

## Материалы и методы исследования

2,5-диметилфенол (чистота 99.0%, температура кипения – 211.5 °С, температура плавления 74.5 °С, плотность 1.169 г/см<sup>3</sup>) получали методом алкилирования 3-метилфенола метанолом в присутствии PdCaY<sup>5</sup>. Методика приготовления катализаторов приведена в <sup>6</sup>.

Палладий в количестве 1.0% мас. вводили в гранулы смеси цеолита с  $\gamma$ -оксидом алюминия. Содержание цеолита в образцах катализаторов было одинаковым. Испытание активности катализаторов и опыты проводили в проточном реакторе. Загрузка катализатора 10 см<sup>3</sup>. Перед подачей сырья катализаторы прокаливали при температуре 450 °С в токе сухого воздуха (1 ч, 1000 ч<sup>-1</sup>), затем выдерживали 1 ч в токе водорода (1000 ч<sup>-1</sup>) при температуре 400 °С и давлении 0.8 МПа.

Продукты конденсировали в холодильнике-сепараторе при температуре 0–8 °С и давлении 0.8 МПа и анализировали методом ГЖХ на хроматографе Хром 5 М (Чехия). Трудно-разделяемые диметилфенолы анализировали на капиллярной колонне с диметилфталатом по методике, приведенной в <sup>7</sup>. ПМР спектры полученных продуктов снимали на спектрометре Bruker AV-300 (Германия).

С целью изучения протекания не только основных, но и побочных реакций исследования проводили при больших глубинах превращений ксиленола в условиях, используемых в промышленности.

## Результаты и их обсуждение

Конверсия 2,5-диметилфенола на палладиевом катализаторе, содержащем цеолит HЦВМ (PdHЦВМ), была большей, чем на палладиевом катализаторе, содержащем Н-морденит (PdHM), а состав продуктов резко различался (табл. 1,2).

На катализаторе PdHЦВМ 2,5-диметилфенол с наиболее высокой селективностью (80.9%) превращался в другие ксиленолы, с и меньшей скоростью протекала реакция диспропорционирования ксиленола в крезол и триметилфенол. Кроме того, на пентасиле заметно протекала реакция дегидратации ксиленола с образованием простых ароматических эфиров и их последующий гидрокрекинг. Полученные арены состояли в основном из толуола и ксилола. Увеличение удельной нагрузки от 0.5 до 1.5 ч<sup>-1</sup> снижало селективность образования аренов, при этом наблюдался рост концентрации диметилбензолов в смеси ароматических углеводородов от 65.0 до 90.0 % мас. Аналогичные изменения в составе аренов обнаружены и при каталитическом превращении 2,5-диметилфенола на PdHM, хотя следует отметить, что на морденитном катализаторе их доля была незначительна. В отличие от пентасила, на катализаторе PdHM заметно протекала реакция диспропорционирования 2,5-диметилфенола. Полученная крезольная фракция состояла преимущественно из *m*- и *o*-изомеров, а в составе триметилфенолов наблюдалась

Таблица 1

**Результаты превращения 2,5-диметилфенола на катализаторах Pd/HЦВМ и Pd/HM (T = 400 °C, P=0.8 МПа, M<sub>H<sub>2</sub></sub>:M<sub>ксиленол</sub> = 5:1)**

Удельная нагрузка, ч <sup>-1</sup>	Конверсия, % мас.	Селективность превращения в продукты, %					
		Арены	Крезолы	Другие ДМФ	3,5-ДМФ*	3,4-ДМФ	ТМФ**
катализатор Pd-HЦВМ							
0.5	71.0	12.0	2.0	8.0	51.5	21.0	3.0
1.0	57.0	9.5	3.0	6.5	55.8	19.0	2.2
катализатор PdHM							
0.5	60.0	3.5	14.5	10.0	43.0	14.5	13.5
1.0	49.5	2.0	11.0	9.5	48.5	13.0	12.0

\* ДМФ – диметилфенол; \*\* ТМФ – триметилфенол.

Таблица 2

**Изомерный состав полученных ксиленолов при превращении 2,5-диметилфенола на катализаторах PdHЦВМ и PdHM (T = 400 °C, P = 0.8 МПа, M<sub>H<sub>2</sub></sub>:M<sub>ксиленол</sub> = 5:1)**

Удельная нагрузка ч <sup>-1</sup>	Изомерный состав ксиленолов, % мас.			
	3,5-ДМФ	3,4-ДМФ	2,3-ДМФ	2,4-ДМФ
Катализатор PdHЦВМ				
0.5	42.4	17.4	3.0	33.7
1.0	35.6	12.1	2.0	48.2
Катализатор PdHM				
0.5	32.0	10.8	3.4	49.8
1.0	28.0	7.5	2.0	59.0

повышенная концентрация 2,3,6-триметилфенола. Кроме этого изомера, в смеси мезитолов присутствовали 2,4,6-, 2,4,5-триметилфенолы.

Изомеризация 2,5-диметилфенола на PdHM протекала с меньшей селективностью по 3,5-, 3,4-, 2,3- и 2,4-ксиленолам (71.0%), чем на катализаторе PdHЦВМ. Тип цеолита оказывал существенное влияние и на состав полученных ксиленолов. На катализаторе PdHЦВМ содержание 3,5-диметилфенола в смеси ксиленолов достигало 42.4%, в то время как на PdHM концентрация 3,5-диметилфенола не превышала 32.0%. Необходимо отметить, что на обоих катализаторах 2,5-диметилфенол изомеризовался преимущественно в 3,5-изомер.

В результате проведенных исследований установлено, что бифункциональные катализаторы PdHЦВМ и PdHM обеспечивают раз-

ную глубину превращения 2,5-диметилфенола и селективность изомеризации ксиленола на катализаторе PdHЦВМ больше, чем на катализаторе PdHM.

В найденных условиях реакции на катализаторе PdHM, в отличие от PdHЦВМ, заметно усиливается скорость диспропорционирования 2,5-ксиленола с образованием смеси крезолов и триметилфенолов.

Таким образом, каталитическим превращением 2,5-диметилфенола в присутствии цеолитного катализатора PdHЦВМ и в среде водорода удастся синтезировать смесь диметилфенолов, содержащую преимущественно 3,5-ксиленол, которая полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сырью для производства эффективных ксиленолоформальдегидных олигомеров.

### Литература

1. Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А. Цимолы. 4. Получение крезолов и их применение // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова.— 2012.— Т.7, №6.— С.56-60.
2. Fiege H. Cresols and xylenols. Int. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.— VCH Verlagsgesellschaft, 1991.— №8.— Pp.25-28.
3. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы.— М.: Химия, 1974.— 376 с.
4. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubenov 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.
5. Мурадов М.М., Муршудлу Н.А., Агаев А.А. Получение диметилфенолов алкилированием крезолов метанолом // Баш.хим.ж.— 2018.— Т.25, №2.— С.31-34.
6. Агаев А.А., Тагиев Д.Б. Алкилирование фенола метиловым спиртом на высококремнеземных цеолитах // ЖПХ.— 1986.— Т.59, №12.— С.2734-2735.
7. Muradov M.M., Shirinova X.N., Huseynova I.Q., Agayev A.A. Alkylation of 2- methylphenol and 2.6-dimethylphenol by methanol in presence of ferritecatalyst // European Journal of Analytical and Applied Chemistry.— 2016.— №2.— Pp.34-37.

### References

1. Koshel' G.N., Nesterova T.N., Rummyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Ivanova A.A. *Tsimoly. 4. Polucheniye krezolov i ikh primeneniye* [Cymols. 4. Preparation of cresols and their application]. *Vestnik MITKHT im. M. V. Lomonosova* [Bulletin of the Moscow State Lomonosov Moscow State Institute of Technology], 2012, vol.7, no.6, pp.56-60.
2. Fiege H. [Cresols and xylenols. Int. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]. VCH Verlagsgesellschaft, 1991, no.8, pp.25-28.
3. Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. *Fenoly* [Phenols]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 376 p.
4. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubenov 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.
5. Muradov M.M., Murshudlu N.A., Agayev A.A. Production of Dimethylphenols by Alkylation of Cresols With Methanol [Polucheniye dimetilfenolov alkilirovaniyem krezolov metanolom]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.2, pp.31-34.
6. Agayev A.A., Tagiyev D.B. *Alkilirovaniye fenola metilovym spirtom na vysokokremnezemnykh tseolitakh* [The alkylation of phenol with methyl alcohol under highsilicate zeolites]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1986, vol.59, no.12, pp.2734-2735.
7. Muradov M.M., Shirinova X.N., Huseynova I.Q., Agayev A.A. [Alkylation of- 2 methylphenol and 2.6-dimethylphenol by methanol in presence of ferritecatalyst]. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 2016, no.2, pp.34-37.