

UOT 541.128.3

**2-PROPİL-5-METİLFENOLUN KATALİTİK DEHİDROGENLƏŞMƏSİ**<sup>1</sup>AĞAYEV ƏKBƏR ƏLİ oğlu<sup>2</sup>FUAD BƏXTİYAR<sup>3</sup>QARAYEVA İRADƏ EYVAZ qızı<sup>4</sup>MUSTAFAYEV MUSA MUSA oğlu*Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1- professor, 3,4-dosent, 2-dissertant*[iradeqarayeva71@gmail.com](mailto:iradeqarayeva71@gmail.com)*Açar sözlər: 2-propil-5-metilfenol, 1-propanol, dehidrogenləşmə, alkilfenol, katalizator*

Əsasən allilfenolların alınmasında istifadə olunan propilfenolların dehidrogenləşmə prosesi [1] allilkrezol və allilsilenolların sintezində tətbiq olunmamış və bu sahədə elmi məlumat praktiki olaraq çox azdır.

Məqalədə 2-propil-5-metilfenolun katalitik dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqinin nəticələri öz əksini tapmışdır.

Başlanğıc maddə kimi götürülən 2-propil-5-metilfenol m-krezolun 1-propanolla alkilləşmə reaksiyasından alınmış və katalizator kimi Pd-HSZM götürülmüşdür. 360°C temperaturda xüsusi yükləmənin 1,0 st<sup>-1</sup> qiymətində aparılmış təcrübədə 3-metilfenolun 1-propanola olan mol nisbəti 1:1 təşkil etmişdir. Alınan reaksiya məhsulları içərisində 2-propil-3-metil, 2-propil-5-metil və 4-propil-3-metilfenollara rast gəlinir ki, onların da bir-birindən ayrılması dəqiq rektifikasiya ilə mümkündür. Alınan məhsullar içərisində üstünlüyü 2-propil-5-metilfenol təşkil edir ki, ona görə reaksiyanın selektivliyi reaksiya şəraitindən asılı olaraq 72,0-88,0%, çıxım isə 34,0-41,7% təşkil edir.

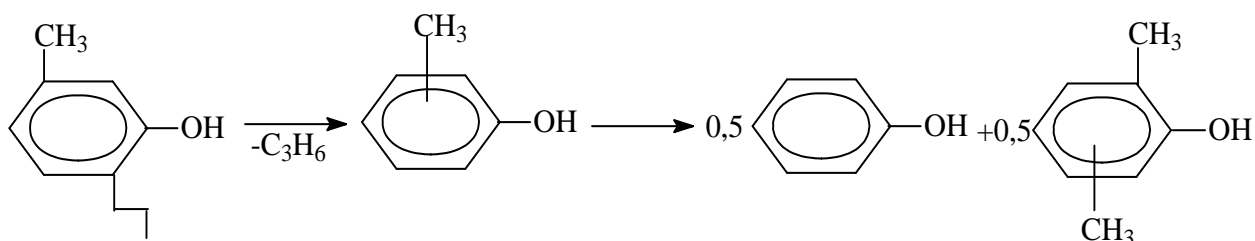
2-propil-5-metilfenolun katalitik dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqi tərpənməz laylı katalizator olan reaktorlu laboratoriya qurğusunda həyata keçirilmiş, təcrübələr 1 saat ərzində aparılmış və alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla yerinə yetirilmişdir. Maye xromatoqrafik faza kimi 5% Apiezon L və 5% dimetilftalat götürülərək xromaton H üzərinə hopdurulmuş və göstərdiyimiz ardıcılıqla xromatoqrafik kalona (50%+50%) yerləşdirilmişdir. Kalonun ölçüləri 3,6 m x 4,0 m olub, helium daşıyıcısının sərfi 50 ml/dəqiqə təşkil edir. Analizin temperaturu 80-130°C intervalında götürülüb, əvvəlcə proqramlaşdırılmış qaydada 5°C/dəqiqə sürətlə artırılmışdır. Analiz zamanı nisbi xəta ~3,0% olur. Alınmış məhsulların İQ spektrləri M-80 (Almaniya) cihazında NMR spektrləri isə Tesla şirkətinin (80 MHz) BS487B spektrometrində çəkilmişdir.

Dimer, trimer və oliqomerlərin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün reaksiya qarışığına cüzi miqdarda stabilizator (mononitroarenlər) əlavə edilmiş onların fərdi qaydada ayrılması və analizi kapilyar xromatoqrafiya yolu ilə Xromateks-Kristall-5001 cihazında və ya kimyəvi üsullar ilə həyata keçirilmişdir.

Tədqiqatlarda xrom oksidi əsasında hazırlanmış ikili, üçlü və daha mürəkkəb katalitik sistemlərdən istifadə edilmişdir. Əvvəlki illərdə aparılmış elmi araşdırmalar nəticəsində [2] müəyyən edilmişdir ki, 2-metil-4-propilfenolun dehidrogenləşmə reaksiyasında daha yüksək aktivlik və selektivliyi ikili sistemlərdə CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, üçlü sistemlərdə isə NiO- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nümayiş etdirir. Belə ki, CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iştirakında 2-metil-4-propilfenolun dehidrogenləşməsindən (T-540°C,  $\vartheta$ -1,0 st<sup>-1</sup>, alkilfenolun suya olan mol nisbəti 1:8) 81,4% selektivliklə və 25,4% çıxımla 2-metil-4-allilfenol alınır. Üçlü katalitik sistemlər götürüldükdə həmin reaksiyada 2-metil-4-allilfenol 81,7% selektivliklə və daha yüksək çıxımla (30,0%) alınır. Bu göstəricilər NiO- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitik sistemi iştirakında aşağıda göstərilən şəraitdə əldə olunur: T-540°C,  $\vartheta$ -1,0 st<sup>-1</sup>, 2-metil-4-propilfenolun suya olan mol nisbəti 1:8 dir.

2-metil-4-propilfenolun dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün seçilmiş bu katalitik sistemlər iştirakında 2-propil-5-metilfenolun dehidrogenləşməsi də tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr 1.6 sayılı cədvəldə verilir. Göründüyü kimi hər iki katalizator iştirakında alınan katalizatorların kimyəvi tərkibi praktiki olaraq eynidir. Reaksiya məhsullarına 2-allil-5-metilfenol onun dimeri və trimeri həmçinin 2-propil-5-metilfenolun dealkilləşmə məhsulları olan fenol, krezollar və ksilenollar aiddir. Qaz halında alınan maddələr C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> karbohidrogenləri olub, katalizatorun tərkibindən asılı olmayaraq eyni miqdarda əmələ gəlir.

İkili oksid sistemi (CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) iştirakında 2-propil-5-metilfenolun konversiyası, üçlü oksid katalizatoru (NiO- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) olan halla müqayisədə 4,5% az olur və 30,5% təşkil edir. Əsas reaksiya məhsulu sayılan 2-allil-5-metilfenolun çevrilmiş 2-propil-5-metilfenola görə hesablanmış çıxımı üçlü oksid katalizatoru götürüldükdə 84,6% olur ki, bu da ikili oksid katalizatoru ilə müqayisədə 2,2% çoxdur. Qeyd etmək lazımdır ki, üçlü oksid katalizatoru iştirakında aparılan dehidrogenləşmə reaksiyasında alınan məhsullar içərisində ksilenollara rast gəlinir ki, bu birləşmələr CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksid katalizatoru olan halda əmələ gəlmir. Çox güman ki, mürəkkəb oksid sistemi iştirakında daha dərin çevrilmələr, o cümlədən 2-propil-5-metilfenolun depropilləşməsi nəticəsində alınan krezolların disproporsionlaşması da baş verir.



Katalizatorların katalitik və istismar xassələrini yaxşılaşdıran üsullardan biri onların modifikasiyasıdır. Modifikator və promotorların az miqdarda katalitik sistemlərə daxil edilməsi onların quruluşunun qismən də olsa dəyişməsinə turşu-əsasi xassələrin tənzimlənməsinə səbəb olur. Bəzi oksid katalizatorlarında bu məqsədlə kaliumlu birləşmələrdən istifadə olunur. Qeyd edilir ki, bu birləşmələr vanadium tərkibli katalizatorların sulfat turşusu istehsalında xassələrini yaxşılaşdırır və ferritlərin aromatik və parafin karbohidrogenlərin dehidrogenləşmə reaksiyasındakı aktivlik xüsusən də selektivliyini artırır.

Bunları nəzərə alaraq, ikili və üçlü oksid sistemlərimizin kalium karbonatla modifikasiyası aparılmış və katalitik sistemdəki kalium oksidi-promotorunun qatılığının prosesə təsiri öyrənilmişdir. Promotorun katalizatordakı qatılığı 0,1-0,33 kütlə % sərhəddində dəyişdirilmiş və alınan nəticələr 1-ci şəkildə öz əksini tapmışdır.

Göründüyü kimi hər iki katalizatorunda promotorun 2-propil-5-metilfenolun dehidrogenləşmə reaksiyasına təsiri eynidir. Belə ki, CoO-CrO<sub>3</sub> sistemində əmələ gələn 2-allil-5-metilfenola görə selektivlik 82,4% olduğu halda promotorlu katalizatorlarda bu göstərici 84,8% (0,1% K<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) daha sonra 87,4% (0,2% K<sub>2</sub>O)-ə qalxır. Promotorun qatılığının sonrakı artımı (0,3-0,33% K<sub>2</sub>O) allilkrezoala görə selektivliyə (88,0%) praktiki olaraq təsir etmir. 2-propil-5-metilfenolun konversiyasına gəldikdə promotorun ikili oksid sistemə daxil edilməsi əvvəlcə onu 1,5% aşağı salır (0,2% K<sub>2</sub>O) və kalium oksidin katalizatordakı qatılığının 0,33%-ə qaldırılması konversiyanı daha 0,5% azaldır və 28,5% təşkil edir.

Üçlü katalitik sistemə (NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) promotorun daxil edilməsi onun katalitik xassələrinə analogi qaydada təsir edir. Promotorsuz katalizator iştirakında prosesin əsas məhsula görə selektivliyi 84,6%, 0,2 kütlə% K<sub>2</sub>O olan haldakı selektivliyi 88,2%, promotorun qatılığını 0,3-0,33 kütlə%-ə qaldırıqda isə 2-allil-5-metilfenola görə selektivliyin cəmi 1,0% artımı müşahidə olunur. Sonuncu halda 2-propil-5-metilfenolun konversiyası 28,5% təşkil edir ki, bu da tərkibində 0,2 kütlə% K<sub>2</sub>O olan oksid katalizatoru ilə müqayisədə 2,5% azdır. Başqa sözlə desək, üçlü

oksid sistemində daxil edilən promotorun qatılığını 0,2%-dən 0,3 ÷ 0,33 % -ə qaldırıl-ması məqsədli məhsulun selektivliyini cüzi artırırsa da, onun çıxımını aşağı salır. Bu hal ikili oksid sistemi iştirakında aparılmış dehidrogenləşmə prosesinə də aiddir.

Tədqiqatın növbəti mərhələsində tərkibində 0,2 kütlə % kalium oksidi olan NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru iştirakında 2-propil-5-metilfenolun dehidrogenləşmə reaksiyasına temperatur, həcmi sürət xammaldakı propil krezolun suya olan mol nisbətindən təsiri öyrənilmiş və alınan nəticələr 1 sayılı cədvəldə öz əksini tapmışdır. Alınan nəticələrin təhlilindən aydın olur ki, bu parametrlərin prosesə təsiri müxtəlif olub, bəzi ümumi qanunauyğunluqlara da tabe olur.

**Cədvəl 1.**

*Müxtəlif katalizatorlar iştirakında 2-propil-5-metilfenolun dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqinin nəticələri*

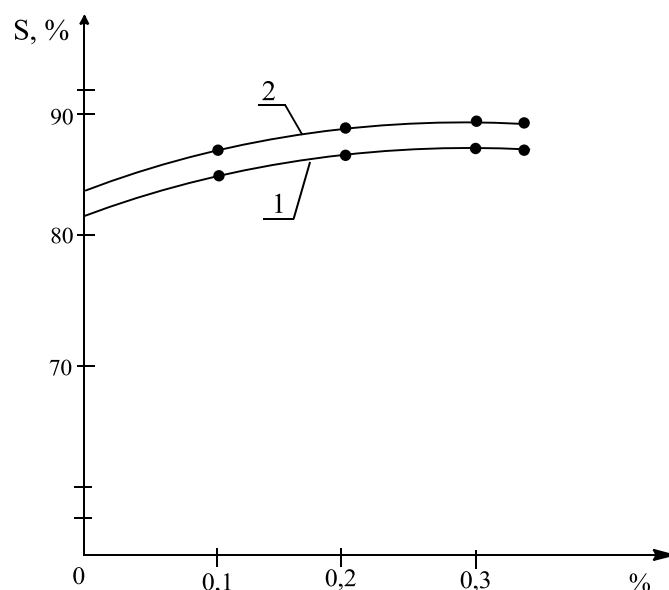
*Reaksiyanın şəraiti: T-340°C, θ-1,0 st<sup>-1</sup>, 2-propil-5-metilfenolun suya olan mol nisbəti=1:8*

Göstəricinin adı	Katalizatorun kimyəvi tərkibi, kütlə% ilə			
	CoO-27,5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -72,5	CoO-27,5 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -72,5 K <sub>2</sub> O-0,2	NiO-11,0 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -29,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -60,0	NiO-11,0 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -29,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -59,8 K <sub>2</sub> O-0,2
Alınmışdır kütlə % ilə, o cümlədən				
Fenol	0,8	-	0,6	0,2
krezollar	0,7	1,0	0,8	0,7
ksilenollar	-	-	0,4	-
2-propil-5-metilfenol	69,5	71,0	65,0	69,0
2-allil-5-metilfenol	24,8	25,0	29,2	27,0
Dimer	1,0	0,6	1,2	1,1
Trimer	0,4	0,4	0,2	-
identifikasiya olunmamış maddələr	1,2	1,0	1,0	0,8
qaz+itki	1,6	1,2	1,7	1,2
2-propil-5-metilfenolun konversiyası,%	30,5	29,0	35,0	31,0
2-allil-5-metilfenola görə reaksiyanın selektivliyi	82,4	87,4	84,6	88,2

Məsələn temperaturun artırılması, həcmi sürətin azaldılması və xammaldakı suyun qatılığının aşağı salınması 2-propil-5-metilfenolun konversiyasının aşağı düşməsinə səbəb olur. Temperaturun 500°C-dən 540°C-yə qaldırılması alınan 2-allil-5-metilfenola görə selektivliyi 90,6%-dən 88,2%-ə azaldır, lakin temperaturun sonrakı artımı (580°C) bu azalmanı 9,6%-ə qədər edir. Temperaturun artması allil krezolun dimerinin alınmasını artırmaqla yanaşı, propil krezolun dealkilləşməsinə də çoxaldır. Belə ki, 500°C-də alınan fenol və krezollara görə reaksiyanın selektivliyi 3,0% olduğu halda 580°C-də bu göstərici 14,0%-ə qalxır.

Verilən xammalın həcmi sürətinin 0,5 st<sup>-1</sup>-ə azaldılması reaksiya qarışığının katalizatorla kontakt vaxtını çoxaldır ki, bu da sonrakı çevrilmələrin, məsələn, 2-allil-5-metilfenolun dimerləşməsinə sürətləndirir və katalizatda onun selektivliyi 11,5%-ə çatır. Həcmi sürətin 2,0 st<sup>-1</sup>-ə qaldırılması isə məqsədli məhsulun selektivliyini 90,8%-ə qədər artırır, lakin buna baxmayaraq bu zaman 2-propil-5-metilfenolun konversiyası cəmi 24,8% təşkil edir.

Xammalda suyun parsial təzyiqinin artırılması 2-propil-5-metilfenolun konversiyasını 35,0%-dən (V=1:6 mol/mol) əvvəlcə 31,0%-ə (V=1:8 mol/mol), daha sonra isə 29,0%-ə (V=1:10 mol/mol)-ə salır. 2-allil-5-metilfenola gəldikdə onun selektivliyi uyğun olaraq əvvəlcə 82,0%, daha sonra 88,2% və sonda 89,5% təşkil edir.



Şəkil 1. Modifikatorun ( $K_2O$ ) qatılığının oksid sistemlər iştirakında alınan 2-allil-5-metilfenolün əmələgəlmə selektivliyinə təsiri

1. İkili oksid sistemində ( $CoO-Cr_2O_3$ ) 2-allil-5-metilfenolün əmələgəlmə selektivliyi, %
2. Üçlü oksid sistemində ( $NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ ) 2-allil-5-metilfenolün əmələgəlmə selektivliyi, %

Cədvəl 2.

Modifikasiya olunmuş  $NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$  iştirakında 2-propil-5-metilfenolün dehidrogenləşmə reaksiyasına müxtəlif giriş parametrlərinin təsirinin nəticələri

Reaksiyanın şəraiti			2-propil-5-metilfenolün konversiyası	Çevrilmiş 2-propil-5-metilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı		
$T^{\circ}C$	$\vartheta$ , $st^{-1}$	Allilfenolün suya olan mol nisbəti		2ASMF	Dimer	Fenol+ Metilfenollar
500	1,0	1:8	18,5	90,6	5,5	3,0
540	1,0	1:8	31,0	88,2	7,0	3,5
580	1,0	1:8	44,5	78,5	6,0	14,0
540	0,5	1:8	36,5	81,5	11,5	5,8
540	2,0	1:8	24,8	90,8	5,0	2,6
540	1,0	1:6	35,0	82,0	8,5	6,5
540	1,0	1:10	29,0	89,5	6,5	2,5

Beləliklə, aparılmış tədqiqatın nəticələri göstərmişdir ki, tərkibində 0,2 kütlə%  $K_2O$  olan  $NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$  katalitik sistemi iştirakında  $540^{\circ}C$  temperatur,  $1,0 st^{-1}$  həcmi sürət və xammaldakı 2-propil-5-metilfenolün suya olan mol nisbəti 1:8 olan halda daha yaxşı nəticələr əldə olunur. Çevrilmiş və ilkin götürülmüş 2-propil-5-metilfenola görə hesablanmış 2-allil-5-metilfenolün çıxımları müvafiq olaraq 88,2 və 27,3% təşkil edir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов Б.: Нурлар, 2015, 399 с.
2. Ağayev Ə.Ə., Qarayeva İ.E., Fuad Bəxtiyar, Abuşova Z.B. 2.6-dimetil-4-propilfenolün dehidrogenləşmə reaksiyasına temperaturun təsiri // Sumqayıt Dövlət Universiteti. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmi bölməsi. c.20, Sumqayıt: SDU, №4. 2020, s.22-24  
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44600574>

**РЕЗЮМЕ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
2-ПРОПИЛ-5-МЕТИЛФЕНОЛА**

*Агаев А.А., Фуад Бахтияр, Гараева И.Э., Мустафаяев М.М.*

**Ключевые слова:** *дегидрирование, 1-пропанол, 2-пропил-5-метилфенол, алкилфенол, катализатор*

Приводятся результаты исследования реакции дегидрирования 2-пропил-5-метилфенола сложных оксид катализаторов. В исследованиях использованы двойные, тройные и более сложные каталитические системы, полученные на основе оксида хрома (III). В процессе дегидрирования наибольшую активность и селективность среди двойных каталитических систем проявляет  $\text{CoO-Cr}_2\text{O}_3$ , а в присутствии тройных систем  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В присутствии  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  модифицированного карбонатом калия выход 2-аллил-5-метилфенола на прореагировавший и пропущенный алкилфенол составляет соответственно 88.2 вә 27.3%

**SUMMARY**

**CATALYTIC DEHYDROGENATION OF 2-PROPYL-5-METHYLPHENOL**

*Aghayev A.A., Fuad Bakhtiyar, Garayeva I.E., Mustafayev M.M.*

**Key words:** *2-propyl-5-methylphenol, dehydrogenation, 1-propanol, alkylphenol, catalyst.*

The results are given of a study of the dehydrogenation reaction of 2-propyl-5-methylphenol complex oxide catalysts. The studies used dual, triple and more complex catalytic systems based on chromium oxide.  $\text{CoO-Cr}_2\text{O}_3$  in binary systems and  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  in triple systems show higher activity and selectivity in the dehydrogenation process. In the presence of  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  modified with potassium carbonate, the yield of 2-allyl-5-methylphenol for the reacted and passed alkylphenol is 88.2 вә 27.3%, respectively.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	12.06.2021
	Son variant	06.07.2021