

УДК 661.715.4/7

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОФАЗНОЙ СТРУКТУРНОЙ И ПОЗИЦИОННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПЕНТИЛФЕНОЛОВ

© 2011 И.О. Воронин, П.В. Наумкин, Т.Н. Нестерова

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.11.2011

На основе собственного эксперимента и литературных данных установлено, что «орто-пара» изомеризация третичных пентилфенолов может быть выделена из общей системы превращений, что позволяет осуществить в промышленности селективное получение пара-третичного пентилфенола в условиях достижения равновесия.

Ключевые слова: алкилирование, жидкофазная изомеризация, пара-третичный пентилфенол

Алкилфенолы (АФ) имеют многочисленное применение в качестве антиоксидантов, промежуточных продуктов в производстве пестицидов, каучуков и красителей и других важных полупродуктов органического синтеза и нефтехимии. Изучению проблем синтеза и применения АФ посвящено большое число публикаций, включающих как обзорные, так и оригинальные работы. Определяющая роль термодинамики в выборе оптимальных условий получения большинства АФ остается неизменной. В контексте данной работы до настоящего времени не решен вопрос источника преобладания структур с третичными или разветвленными вторичными алкильными заместителями в продуктах алкилирования фенола изопентеном. В равной доле показано преобладание как вторичных разветвленных, так и третичных пентилфенолов (ПФ). Анализируя литературные данные, нами установлено, что третичная структура доминирует при изомеризации *трет*-ПФ и переалкилировании их на фенол или *n*-крезол [1] в присутствии минеральных кислот и при алкилировании фенола олигомерами алкенов на сульфокатионите Амберлист-15 [2]; а разветвленные вторичные АФ преобладает при изомеризации третичных АФ на сульфокатионите Амберлист-15 [2]. Фактический материал по данному вопросу недостаточен и противоречив, что не позволяет сделать определенные выводы.

Цель работы: изучение равновесия изомеризации разветвленных ПФ и выявлении на основе результатов изомеризации возможности получения *пара*-третичного пентилфенола (ПТПФ).

Для достижения цели решались следующие задачи.

1. Выполнение синтеза и выделения необходимых препаратов. Идентификация компонентов реакционных смесей. Анализ составов равновесных смесей.
2. Изучение равновесия жидкофазной структурной и позиционной изомеризации разветвленных ПФ.
3. Обоснование возможности создания альтернативной технологии получения ПТПФ.

При изучении структурной изомеризации нам было важно установление самого факта преобладания одной из структур (третичной или вторичной) в условиях достижения равновесия изомеризацией разветвленных ПФ. В большинстве жидкофазных процессов получения низших алкилароматических соединений именно равновесие позиционной изомеризации и переалкилирования играют главную роль в формировании состава реакционных масс. Для ПФ литературные сведения единичны [1, 3].

Экспериментальная часть. Для синтеза ПФ алкилировали фенол (квалификации «чда»): а) третичным пентилловым или изопентилловым спиртом при азеотропной отгонке образующейся воды с бензолом. Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка, термометром и делительной воронкой для введения алкилирующего агента; б) смесью изоамиленов, полученной дегидратацией изоамилового спирта на активной

Воронин Илья Олегович, аспирант. E-mail: radvatnarod@mail.ru.

Наумкин Павел Валерьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. E-mail: naumkinpv@gmail.com.

Нестерова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: nesterovatn@yandex.ru

окси алюминия при 583 – 613 К. Реактор – трехгорлая колба с мешалкой и рубашкой для обеспечения изотермического режима в реакторе. В обоих случаях катализатором являлся активный сульфокатионит КУ-23 в Н-форме, высушенный до постоянного веса при 105-110°C. Процедура нейтрализации реакционной массы не проводилась. Пробы разбавлялись бензолом (до 50% по объему) во избежание перегрузки хроматографических пиков во время ГЖХ анализа.

Химическое равновесие разветвленных ПФ исследовано в присутствии концентрированной серной кислоты (92% масс.), либо сульфокатионита КУ-23. Загрузка катализатора варьировалась от 1,5 до 4% масс. для серной кислоты, для сульфокатионита – до 10% масс. Соотношение реагентов, направляемых на

изомеризацию, варьировались в диапазоне 0,2-0,8 моль/моль (разветвленный пентил-/арил-). Полученный алкилат известного состава (табл. 1) загружали в реактор, снабженный рубашкой и мешалкой. Смесь доводили до температуры исследования и при постоянном перемешивании вносили необходимое количество катализатора. С этого момента начинался отсчет времени реакции. Поддержание необходимой температуры исследования осуществлялось за счет различных теплоносителей, кипящих в рубашке реактора: толуол – 383,8 К [4], этилбензол – 409,3 К [4], орто-ксилол – 417,6 К [4], нонан – 423,8, декан – 447,2 К [4]. Колебания атмосферного давления не вызывали изменения температуры кипения теплоносителя более чем на 1 К.

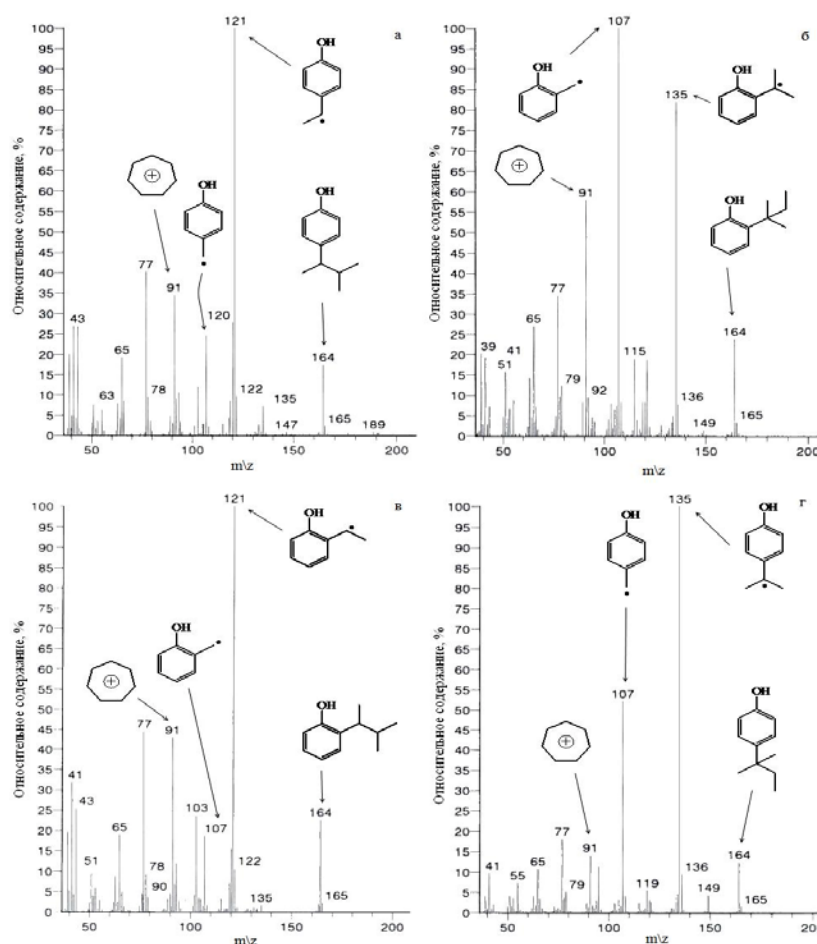


Рис. 1. Масс-спектры пентилфенолов:

а – 4-(1,2-диметилпропил)фенол; б – 2-(1,1-диметилпропил)фенол; в – 2-(1,2-диметилпропил)фенол; г – 4-(1,1-диметилпропил)фенол

В данной работе основным методом анализа реакционных смесей являлась газожидкостная хроматография. Хроматографический анализ проводился на приборе «Кристалл 2000 М» со следующими параметрами: пламенно-ионизационный детектор; кварцевая капиллярная

колонка 50 м × 0,25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30; температура испарителя 543 К, детектора – 473 К; газ-носитель – гелий, давление на входе 3 атм; делитель потока 1: 15. Идентификация всех компонентов сложных смесей включала в себя как хромато-масс-

спектрометрический анализ, выполненный на кафедре «Органической химии» СамГТУ на приборе Finnigan Trace DSQ с базой NIST, так и постановку специального химического эксперимента. Информация в масс-спектрометрических базах данных NIST [4] была неполной и по совпадению полученных масс-спектров со сведениями баз данных однозначно идентифицирован только 4-(1,1-диметилпропил)фенол. Поэтому применительно к масс-спектрам прочих изомеров, рассматриваемых в работе, использованы следующие правила и направления фрагментации ионов, рекомендованные в [5]: а) все масс-спектры алкилароматических соединений характеризуются пиками молекулярного иона и тропий-катиона (m/z 91), интенсивность которого невелика в случае, если алкильный заместитель имеет разветвление; б) высокоинтенсивные пики, образованные за счет разрыва β -связи алкильного заместителя,

будут характеризовать строение алкильного заместителя. То есть, таким пикам будут соответствовать ионы, образованные согласно правилу выброса максимального алкильного радикала.

В соответствии с этими правилами были интерпретированы полученные масс-спектры (рис. 1) изомеров ПФ. Идентификация в группе *орто-пара* изомеров подробно описана в диссертационной работе Веревкина С.П. [1], откуда следует, что при алкилировании преимущественно образуются, *орто*- и *пара-трет*- ПФ (пики 4 и 6 на рис. 2а), при смещении условий в сторону равновесных на протонных кислотах, *пара*- изомеры значительно преобладают над *орто*-изомерами (рис. 2б). Установлено, что при увеличении жесткости условий образуются *орто*- и *пара*-(1,2-диметилпропил)фенолы (пики 3 и 5 на рис. 2б). *Мета*-изомеров обнаружено не было.

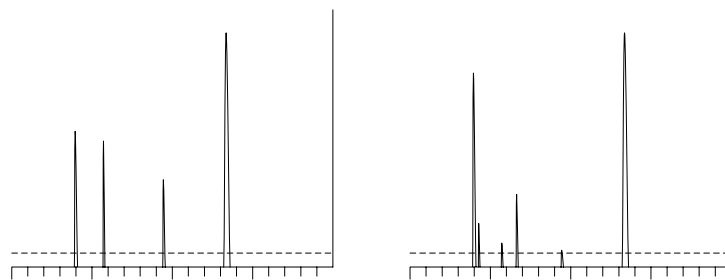
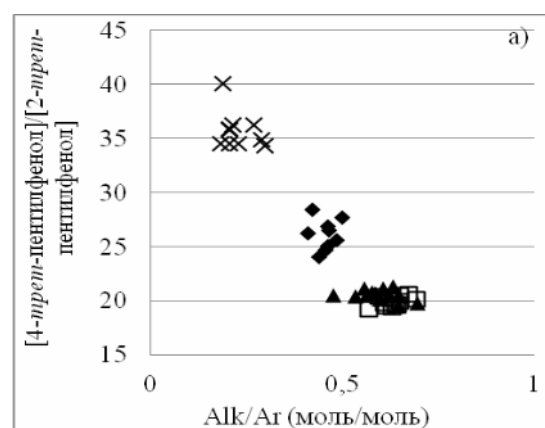


Рис. 2. Хроматограмма реакционных масс:

а – алкилирование фенола третичным пентилловым спиртом, $T=353$ К, 15 мин от начала синтеза; б – изомеризация продуктов алкилирования, $T=383$ К, 180 мин от начала синтеза. 1. Фенол. 2. *трет*-Пентилфениловый эфир. 3. *орто*-(1,2-Диметилпропил) фенол. 4. *орто*-(1,1-Диметилпропил) фенол. 5. *пара*-(1,2-Диметилпропил) фенол. 6. *пара*-(1,1-Диметилпропил)фенол

Обсуждение результатов. Структурная изомеризация. Результаты исследований, выполненных Веревкиным [1], свидетельствуют о том, что структурная изомеризация с образованием разветвленных вторичных пентилфенолов не протекает даже при достижении равновесия реакциями позиционной изомеризации *трет*-ПФ в ароматическом ядре. Это более чем устраивает потенциальных производителей *пара-трет*-пентилфенола. Однако нами установлено, что даже на протонных катализаторах, таких как серная кислота или активные сульфокатиониты, может быть достигнуто преобладание (1,2-диМП)фенолов над (1,1-диМП)фенолами вплоть до трех-четырёхкратного. Равновесие между структурными изомерами не достигалось, однако проблема для селективного получения *пара-трет*-пентилфенола была обозначена.



Позиционная изомеризация в ароматическом ядре. Для этого типа превращений важно располагать надежными равновесными данными. Учитывая то, что фенольные системы неидеальны, это тем более важно. Собственные результаты исследования зафиксировали факт изменения отношения равновесных концентраций

4-*трет*-пентил- и 2-*трет*-пентил-фенолов от соотношения алкил/арил при 409 К (рис. 3а). В тоже время при 523 К это отношение практически постоянно [1] (рис. 3б).

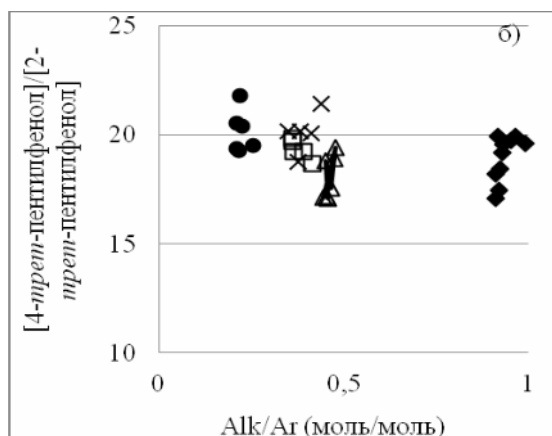
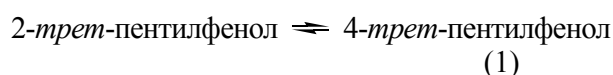


Рис. 3. Результаты исследования равновесия реакции 2-*трет*-пентилфенол \rightleftharpoons 4-*трет*-пентилфенол (1): а) при 409 К (наши данные); б) при 523 К [1]

Обращает на себя внимание тот факт, что равновесие реакции (1)



изучено Веревкиным [1] при широком варьировании составов исходных смесей (табл. 3.1). Обработка экспериментальной информации [1] в том виде, в каком она была проведена для собственных данных, показала, что изменения отношений концентраций от соотношения алкил/арил при температурах 453-523 К практически не наблюдается. При низкой температуре (383-403 К) тенденция более заметна. Из таблицы 2 видно, что в условиях достижения равновесия система «фенол – разветвленные ПФ» представлена исключительно *пара*-ПФ. Однако для низких температур, которые предпочтительны для синтеза *пара-трет*-пентилфенола, строгое использование равновесных данных должно основываться на термодинамических константах равновесия, а не концентрационных.

Таблица 1. Состав исходных смесей для исследования равновесия в жидкой фазе

Исходная смесь, % мол.	Маркировка в табл. 2
71,6[Ф]+0,2[п-ТБФ]+0,4[о-1,2-диМПФ]+1,7[о-1,1-диМПФ]+0,2[п-1,2-диМПФ]+25,6[п-1,1-диМПФ]+0,2[дипентилФ]	О
86,5[Ф]+0,1[п-ТБФ]+0,1[о-1,2-диМПФ]+3,3[о-1,1-диМПФ]+9,6[п-1,1-диМПФ]+0,2[дипентилФ]	Р
64,2[Ф]+0,3[п-ТБФ]+0,9[о-1,2-диМПФ]+3,2[о-1,1-диМПФ]+30,9[п-1,1-диМПФ]+0,5[дипентилФ]	Q
71,1[Ф]+0,2[п-ТБФ]+0,4[о-1,2-диМПФ]+1,9[о-1,1-диМПФ]+0,2[п-1,2-диМПФ]+25,8[п-1,1-диМПФ]+0,3[дипентилФ]	R
84,7[Ф]+0,1[п-ТБФ]+0,1[о-1,2-диМПФ]+3,0[о-1,1-диМПФ]+8,2[п-1,1-диМПФ]+3,8[дипентилФ]	S
25,6[Ф]+2,8[п-ТБФ]+4,4[о-1,2-диМПФ]+2,2[о-1,1-диМПФ]+1,1[п-1,2-диМПФ]+62,2[п-1,1-диМПФ]+1,7[дипентилФ]	T
85,3[Ф]+0,1[п-ТБФ]+0,2[о-1,2-диМПФ]+3,6[о-1,1-диМПФ]+10,6[п-1,1-диМПФ]+0,3[дипентилФ]	U
66,9[Ф]+0,4[п-ТБФ]+0,7[о-1,2-диМПФ]+4,1[о-1,1-диМПФ]+0,1[п-1,2-диМПФ]+25,8[п-1,1-диМПФ]+2,1[дипентилФ]	V

Сведения по структурной и позиционной изомеризациям обладают ценностью непосредственно в практическом отношении – производстве индивидуальных АФ. В свое время совместными усилиями сотрудников кафедры «ТО-иНХС», исследователей и инженеров Новокуйбышевского нефтехимкомбината была решена задача селективного получения (ПТБФ) алкилированием фенола изобутиленом в условиях практического достижения равновесия системой превращений «фенол-*трет*-бутилфеноль» [6, 7]. Промышленный процесс был реализован, технология не претерпела изменений до сих пор. Однако в настоящее время изменилась конъюнктура

на сырьевом рынке. Рост цены на изобутилен создал проблемы для сбыта ПТБФ. Актуальной стала замена изобутилена на другой алкилирующий агент с получением товарного продукта близкого по свойствам к ПТБФ. В табл. 3 приведены наши обобщенные экспериментальные данные по алкилированию фенола различными реагентами при катализе H_2SO_4 и $AlCl_3$. Они показывают, что при низких температурах (323-353 К) и малых временах контакта реакционные массы действительно представлены исключительно третичными структурами, а соотношение концентраций третичных изомеров (92.2/7.8) только в присутствии катализаторного комплекса на

основе $AlCl_3$ начинает приближаться к равновесному значению (100/1) [1]. Повышение температуры процесса и/или увеличение времени контакта способствует структурной изомеризации

(табл. 3, рис. 4б). Итак, цена вопроса – высокая селективность процесса. То, что задача имеет положительное решение, следует из информации, приведенной на рис. 4а.

Таблица 2. Результаты исследования химического равновесия позиционной изомеризации *трет*-пентилфенолов

T, K	τ , час	Катализатор, % масс	Исходная смесь из табл. 1	n	K_x	$t_{0.05S}$	\bar{K}_x	$t_{0.05S}$
2- <i>трет</i> -пентилфенол \rightleftharpoons 4- <i>трет</i> -пентилфенол (X)								
383	8-16	1,5 [H ₂ SO ₄]	O	7	39,9	0,9	35,7	3,4
	7-14	2,4 [H ₂ SO ₄]	P	16	46,0	0,8		
	7-14	2,3 [H ₂ SO ₄]	Q	14	24,4	0,3		
409	3-7	1,8 [H ₂ SO ₄]	R	9	26,1	1,1	25,3	1,9
	3-12	3,0 [H ₂ SO ₄]	Q	13	20,5	0,3		
	3-8	2,4 [H ₂ SO ₄]	S	11	35,7	1,1		
	3-9	7,9 [KY-23]	T	12	19,9	0,3		
447	1-9	2,0 [H ₂ SO ₄]	U	19	24,6	0,7	21,0	2,5
	3-8	2,7 [H ₂ SO ₄]	V	9	14,8	0,6		

Таблица 3. Условия и характеристики алкилирования фенола

Алкилирующий агент*	Катализатор	T, K	Время, мин	Состав разветвленных пентилфенолов, %			
				2-(1,2-диМПФ)	2-(1,1-диМПФ)	4-(1,2-диМПФ)	4-(1,1-диМПФ)
ИАС	H ₂ SO ₄	353	5	0,0	49,7	0,0	50,3
ТАС	H ₂ SO ₄	353	5	0,0	73,6	0,0	26,4
ИАБ	AlCl ₃	323	5	0,0	7,8	0,0	92,2
ТАХ	AlCl ₃	323	5	0,0	22,8	0,0	77,2
ТАС	H ₂ SO ₄	353	30	0,0	68,5	0,0	31,5
ИАБ	AlCl ₃	323	30	0,0	28,9	0,0	71,1
ИАС	H ₂ SO ₄	353	60	1,0	51,2	0,0	47,7
ИА	AlCl ₃	453	5	3,3	31,6	0,6	59,4
ТАС	AlCl ₃	453	5	0,0	19,8	0,0	66,8
ИАС	H ₂ SO ₄	453	15	12,6	15,5	4,9	67,0
ТАС	AlCl ₃	453	20	6,3	2,7	0,0	90,0
ИА	AlCl ₃	453	25	2,8	1,5	0,8	93,7

Примечание: * ТАХ – третичный амил хлористый; ИАБ – изоамил бромистый; ТАС – третичный амилловый спирт; ИАС – изоамилловый спирт; ИА – изоамилены

Итак, для фенолов реакции позиционной изомеризации алкильных заместителей в ароматическом ядре и структурной изомеризации указанного типа настолько энергетически различны. Кроме того, применительно к рассмотренным структурам алкилирование фенола протекает с образованием третичных соединений вне зависимости от природы реагентов и от типа катализатора, что указывает на реализацию механизма процесса с участием карбокатионов. Сочетание этих двух факторов позволяет выделить «*орто-пара*» изомеризацию *трет*-АФ из совокупности всего комплекса превращений. Причем в данном случае речь идет о возможности селективного осуществления «*орто-пара*» изомеризации *трет*-АФ не только в специально подобранных

условиях, когда избирательность процесса кинетически обеспечена, но когда практически важный процесс может селективно осуществляться в условиях достижения им химического равновесия. Это служит основой для создания альтернативной технологии получения ПППФ, являющегося структурным аналогом технически важного *пара*-третичного бутилфенола, и расширения, таким образом, номенклатуры фенольных антиоксидантов.

Выводы: экспериментально установлено, что равновесное преобладание разветвленных вторичных структур над третичными изомерами является характерным для ПФ; установлен факт возможности селективного выделения «*орто-пара*» изомеризации третичных

ПФ из общей системы превращений ПФ, что служит основой для создания альтернативной технологии получения пара-*трет*-пентилфенола, являющегося структурным аналогом технически важного пара-*трет*-бутилфенола.

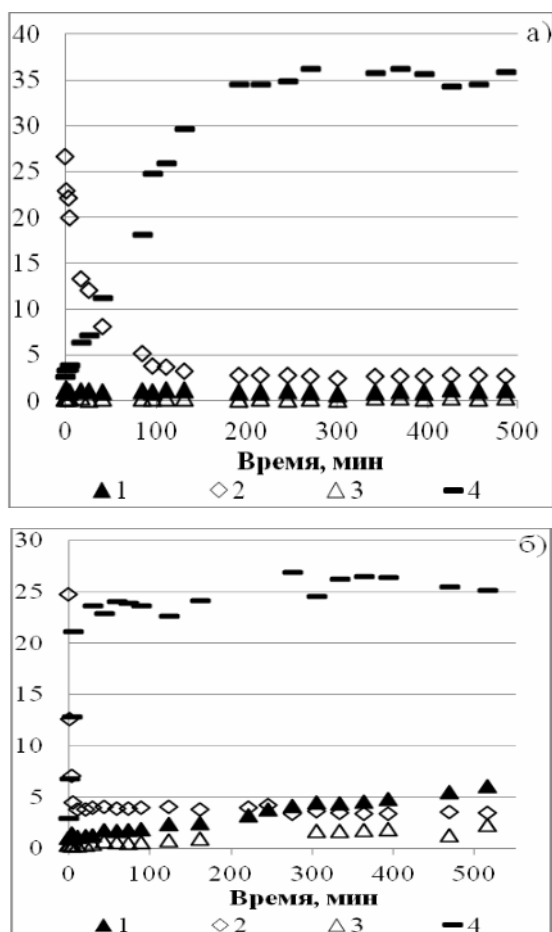


Рис. 4. Разветвленные пентилфенолы:

BALANCE OF LIQUID PHASE STRUCTURAL AND POSITIONAL ISOMERIZATION OF BRANCHED OUT PENTYLPHENOLS

© 2011 I.O. Voronin, P.V. Naumkin, T.N. Nesterova

Samara State Technical University

On the basis of own experiment and the literary data it is installed that "ortho-para" isomerization tertiary pentylphenols can be selected from the general system of transformations that allows to carry out in the industry the selective obtaining para-tertiary pentylphenol in the conditions of balance achievement.

Key words: *alkylation, liquid phase isomerization, para-tertiary pentylphenol*

Iliya Voronin, Post-graduate Student. E-mail: radvamnarod@mail.ru

Pavel Naumkin, Candidate of Chemistry, Senior Research Fellow.

E-mail: naumkinpv@gmail.com.

Tatiana Nesterova, Candidate of Chemistry, Professor at the

Department "Technology of Organic and Petrochemical Synthesis".

E-mail: nesterovatn@yandex.ru

а) при кипении этилбензола: 1 – *o*-(1,2-диметил пропил) фенол (% масс.); 2 – *o*-(1,1-диметилпропил)фенол (% масс.); 3 – *n*-(1,2-диметилпропил)фенол (% масс.); 4 – [*n*-(1,1-диметилпропил)фенол]/[*o*-(1,1-диметилпропил) фенол] (% масс./% масс.); б) при кипении на декана: 1 – *o*-(1,2-диметилпропил)фенол (% масс.); 2 – *o*-(1,1-диметил пропил)фенол (% масс.); 3 – *n*-(1,2-диметилпропил)фенол (% масс.); 4 – [*n*-(1,1-диметилпропил) фенол]/[*o*-(1,1-диметилпропил)фенол] (% масс./% масс.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Веревкин, С.П.* Исследование зависимости термодинамических свойств третичных алкилфенолов от их строения : дисс. канд. хим. наук : 02.00.04. – Куйбышев, 1984. 316 с.
2. *Campbell, C.B.* Cation-Exchange Resin (Amberlyst-15) Catalyzed Alkylation of Phenol with Unhydrogenated PAO Decene Trimer. Rearrangement of tert-Alkylphenols to sec-Alkylphenols / *Curt B. Campbell, Anatoli Onopchenko* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. Vol. 31. P. 2278-2281.
3. *Пимерзин, А.А.* Зависимость термодинамических свойств вторичных алкилбензолов и алкилфенолов от их строения: Дисс. канд. хим. наук. – Куйбышев, 1986. 217 с.
4. NIST Chemistry WebBook [электронный ресурс]. <http://webbook.nist.gov>.
5. *Лебедев, А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бинوم, Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
6. *Ремпель, Р.Д.* Разработка научных основ интенсификации производства пара-*трет*-бутилфенола: Дисс. канд. хим. наук. – Новокуйбышевск, 1986. 250 с.
7. *Пильщиков, В.А.* Исследование равновесных превращений в системе фенол-алкилфенолы: дис. канд. хим. наук. – Куйбышев, 1981. 171 с.