

УДК 54.061

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ РЕЦИКЛОВОГО ПОТОКА ПРОИЗВОДСТВА ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

© 2013 И.О. Воронин, Т.Н. Нестерова, Е.В. Головин

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 06.12.2013

Методом хромато-масс-спектрометрии с привлечением химического эксперимента идентифицированы примеси, входящие в состав рециклового потока производства пара-трет-бутилфенола. Доказана их принадлежность к классу алкилфенолов с количеством атомов углерода в алифатической цепи  $C_8$  и  $C_{12}$ . Установлено, что наибольшей относительной концентрацией в рецикловом потоке обладают позиционные изомеры структуры (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол, а также 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексилфенол.

Ключевые слова: пара-трет-бутилфенол, хромато-масс-спектрометрия, идентификация компонентов, тяжелокипящие алкилфенолы

Пара-трет-бутилфенол (ПТБФ) является одним из распространенных гомологов фенола, используемых в качестве полупродукта органического синтеза. Сфера его применения постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и, в последнее время, фармацевтических препаратов. Обеспечение конкурентоспособности отечественного производителя на мировом рынке возможно только за счет повышения качества товарного продукта. Производство ПТБФ в России представлено только одним предприятием – ЗАО «Управляющая компания «СамараНефтеОргСинтез» (бывший Новокуйбышевский НефтеХимКомбинат). Синтез осуществляют алкилированием фенола изобутиленом в присутствии макропористых сульфокатионитов в условиях практического достижения равновесия в автотермическом режиме с подачей в реактор жидкого алкилирующего агента. Ранее технология разделения реакционной массы была представлена двумя вакуумными ректификационными колоннами с получением товарного ПТБФ в виде кубового продукта. Данный продукт, помимо низкой концентрации основного вещества (менее 99 % масс.), обладал нестабильностью в атмосферных условиях и при воздействии повышенных температур. Улучшение качества ПТБФ было осуществлено путем внедрения в

2012 г. в технологическую схему роторно-пленочного испарителя для извлечения перешедших в реакционную массу из катионита сульфокислот и третьей колонны для выделения ПТБФ в виде дистиллята с концентрацией основного компонента более 99,5% масс. [1]. При этом был предусмотрен рецикловый поток – кубовый продукт товарной колонны.

**Цель работы:** идентификация примесей, входящих в состав рециклового потока производства ПТБФ.

Анализ состава рециклового потока и идентификация компонентов в нем. Анализ состава рециклового потока и идентификация содержащихся в нем компонентов проводились химическим и хромато-масс-спектрометрическими методами. Масс-спектры веществ были получены на кафедре «Органическая химия» Самарского государственного технического университета на приборе ThermoFinniganTrace DSQ в условиях электронной ионизации 70 eVc базой NIST 2002, Xcalibur 1.31. Sp.5.

Идентифицировать ПТБФ, орто-трет-бутилфенол удалось однозначно по совпадению полученных масс-спектров со сведениями баз данных NIST [2] и AIST [3]. Спектры же остальных, более тяжелокипящих веществ, в базах отсутствуют. Поэтому применительно к ним использованы следующие правила и направления фрагментации ионов, рекомендованные в [4]:

а) масс-спектры алкилфенолов характеризуются максимальными по интенсивности пиками молекулярного иона и наличием тропий-катиона, интенсивность которого невелика, если алкильный заместитель имеет разветвленное строение;

б) строение алкильного заместителя характеризуется высокоинтенсивными пиками, образованными за счет разрыва  $\beta$ -связи в

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

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

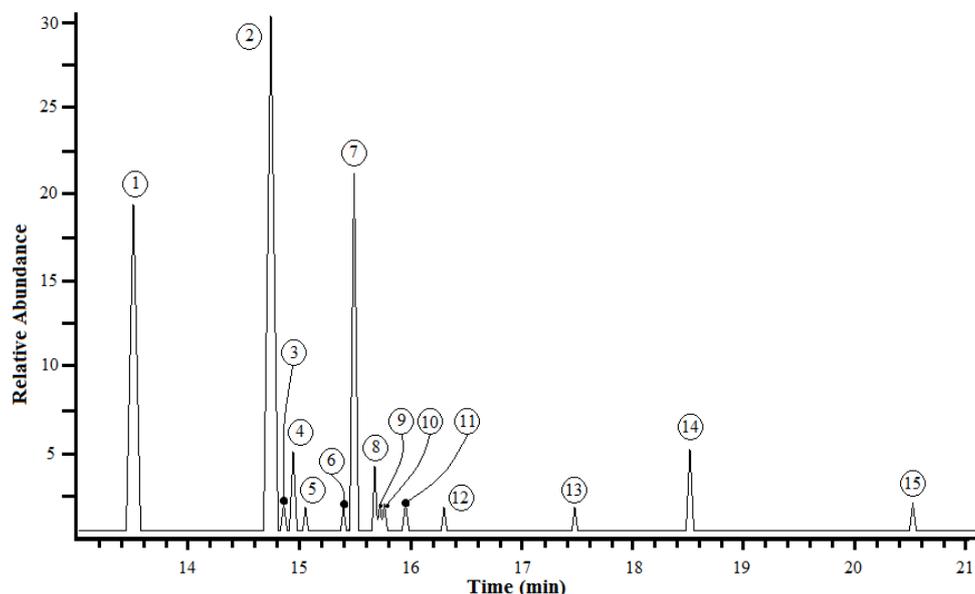
Головин Евгений Валерьевич, научный сотрудник кафедры «Органическая химия»

алкилароматическом соединении, и которым соответствуют ионы, отщепляющиеся от молекулы согласно правилу выброса максимального алкильного радикала;

в) позиционные изомеры алкилфенолов характеризуются очень близкими масс-спектрами,

что не позволяет идентифицировать положение алкильных заместителей в ароматическом кольце.

На рис. 1 представлена хроматограмма рециклового потока, отображающая пики тяжелых кипящих компонентов.



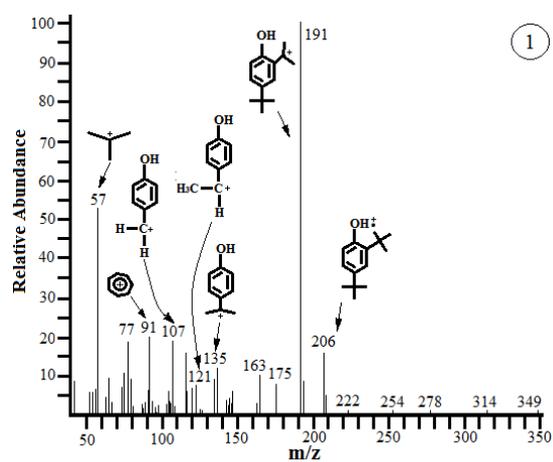
**Рис. 1.** Хроматограмма рециклового потока производства ПТБФ:

1 – 2,4-ди-*трет*-бутилфенол; 2 – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол; 3 – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол; 4 – (1,2,3,3-тетраметилбутил)фенол; 5 – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол; 6 – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол; 7 – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол; 8 – (1,2,3,3-тетраметилбутил)фенол; 9 – (*n*-бутил)(1,1-диметилэтил)фенол; 10 – 2,3,3-триметилпентилфенол; 11 – (1,2,3,3-тетраметилбутил)фенол; 12 – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол; 13 – (1,1-диметилэтил)(1,2,4,4-тетраметилбутил)фенол; 14 – 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексанфенол; 15 – неидентифицированный компонент

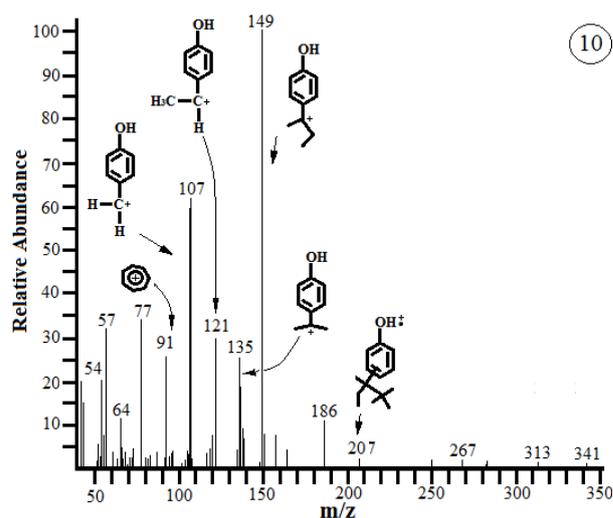
Идентификация 2,4-ди-ТБФ выполнена благодаря использованию хромато-масс-спектрометрического анализа с привлечением химического эксперимента. Полученный масс-спектр (рис. 2.1) содержит следующие ионы:  $m/z=191$  – максимальный алкильный радикал;  $m/z=175$ , 163, 135, 121, 107, 91, 77, 57, 43 – гомологические серии ионов. На полученных масс-спектрах (рис. 2, 3) всех остальных компонентов рециклового потока производства ПТБФ присутствуют ионы из данной серии (с  $m/z=135$ , 121, 107, 91, 77, 57, 43), что указывает на их алкилфенольную структуру.

Масс-спектр компонента №2 (рис. 2.2) представлен характеристическим ионом с  $m/z=135$ . Образование осколочных ионов с  $m/z=121$ , 107 обусловлено последовательным отщеплением метильной группы из боковой цепи фенольного кольца, а ион с  $m/z=91$  – элиминированием атома кислорода с образованием тропилий-катиона. Аналогичный механизм расщепления молекулы алкилфенола применен к идентификации остальных компонентов. Таким образом, структурная формула рассмотренного

вещества имеет вид (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола. Так как компоненты № 2, 3, 5, 6, 7, 12 характеризуются одной и той же группой ионов практически одинаковой интенсивности, что позволяет отнести их к позиционным изомерам, то они имеют тот же структурный вид. Пик компонента №4 характеризуется масс-спектром, ион с максимальной интенсивностью в котором имеет  $m/z=121$  (рис. 2.4). Структура, свойственная данному спектру, также имеет общую формулу – (1,2,3,3-тетраметилбутил) фенол, однако, в отличие от предыдущей группы компонентов имеет иное строение алифатического заместителя. Позиционными изомерами данного компонента являются вещества № 8, 11 с таким же набором ионов. Для компонента № 9 характеристический ион описывается  $m/z=163$ , присоединяющий алкильный ион  $C_3H_7^+$  (интенсивный спектр с  $m/z=43$ ), с образованием молекулы (*n*-бутил)(1,1-диметилэтил) фенола. Вещество № 10 имеет характеристический ион с  $m/z=149$ , что говорит об образовании структурного изомера 2,2,3-триметилпентилфенола.

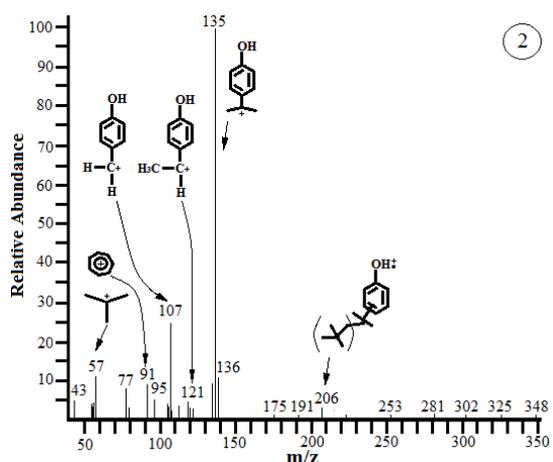


1

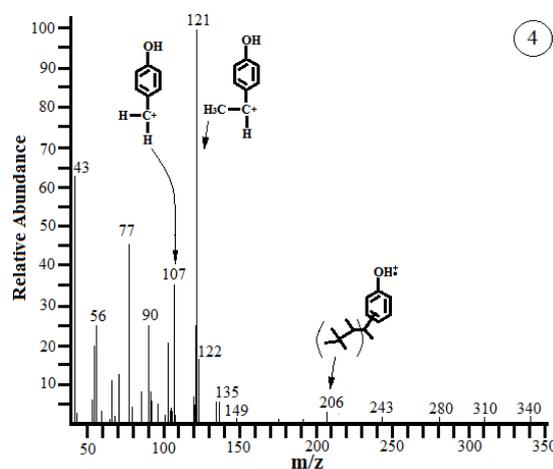


10

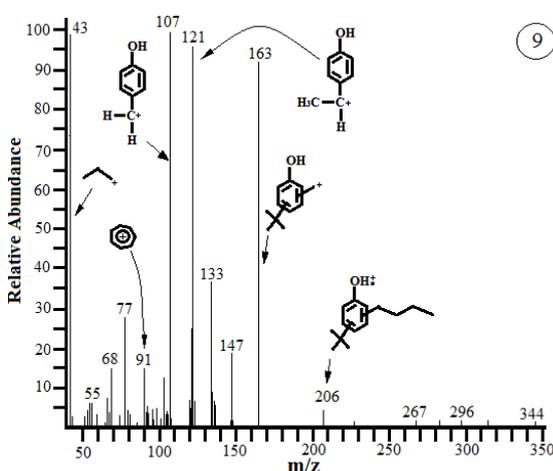
Рис. 2. Масс-спектры идентифицированных ( $C_8$ ) алкилфенолов (нумерация компонентов согласно номерам пиков на рис. 1)



2



4



9

Структура алкильного радикала компонента №13 описывается характеристическим ионом с  $m/z=177$  (рис. 3.13). Таким образом, масс-спектр соответствует молекуле строения (1,1-диметилэтил) (1,2,4,4-тетраметилбутил) фенол. Наличие характеристического иона ( $m/z=135$ ) с максимальной интенсивностью в масс-спектре вещества №14 указывает на то, что присоединение *трет*-бутильных групп осуществляется в алифатическую цепь без замещения атомов водорода в других положениях ароматического ядра. При этом образуется 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексилфенол. Наибольшей относительной концентрацией (рис. 1) обладают компоненты № 2, 7 и 14, структура которых соответствует алкилфенолам с количеством атомов углерода в алифатической цепи  $C_8$  и  $C_{12}$ .

#### Выводы:

1. В рецикловом потоке производства ПТБФ были идентифицированы следующие соединения: 2,4-ди-*трет*-бутилфенол, позиционные изомеры (1,1,3,3-тетраметилбутил) фенола и (1,2,3,3-тетраметилбутил) фенола, а также (*н*-бутил) (1,1-диметилэтил) фенол, 2,3,3-триметилпентилфенол, (1,1-диметилэтил) (1,2,4,4-тетраметилбутил) фенол и 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексилфенол.

2. Наибольшей относительной концентрацией в рецикловом потоке обладают позиционные изомеры структуры (1,1,3,3-тетраметилбутил) фенол, а также 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексилфенол.

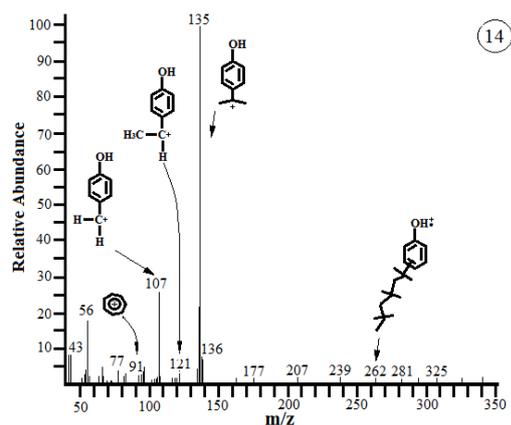
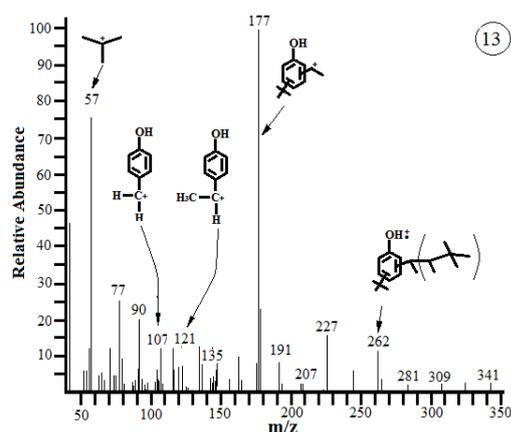


Рис. 3. Масс-спектры идентифицированных ( $C_{12}$ ) алкилфенолов (нумерация компонентов согласно номерам пиков на рис. 1)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Патент РФ 2012128913/04. Способ получения пара-терт-бутилфенола и устройство для его осуществления / Б.С. Стрельчик, И.В. Соглаев, А.К. Сендель и др.
2. NIST Chemistry WebBook [электронный ресурс]. <http://webbook.nist.gov>.
3. National institute of Advanced Industrial Science and Technology [электронный ресурс]. <http://www.aist.go.jp>
4. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

## IDENTIFICATION OF COMPONENTS IN RECYCLE STREAM OF *para-tert*-BUTYLPHENOL PRODUCTION

© 2013 I.O. Voronin, T.N. Nesterova, E.V. Golovin

Samara State Technical University

Components being a part of recycle stream of *para-tert*-butylphenol production were identified with chromatography-mass spectrometry and chemical method. It was proved that their structure belongs to alkylphenol with side chain consisting of 8 and 12 carbon atom. It was founded that positional isomers of (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol and 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexylphenol have the greatest relative concentration in recycle stream.

*Key words:* *para-tert*-butylphenol, chromatography-mass spectrometry, components identification, highboiling alkylphenols

Iliya Voronin, Post-graduate Student. E-mail: [radvamnarod@mail.ru](mailto:radvamnarod@mail.ru)  
 Tatiana nesterova, Candidate of Chemistry, Professor at the  
 Department "Technology of Organic and Petrochemical Synthesis".  
 E-mail: [nesterovatn@yandex.ru](mailto:nesterovatn@yandex.ru)  
 Evgeniy Golovin, Research Fellow at the Department "Organic  
 Chemistry"