

УДК 547.562.1,547.562.4,665.652.4,547.264

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ *пара-трет*-БУТИЛФЕНОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА *трет*-БУТАНОЛОМ

© 2017 г. А. В. Терехов*, Л. Н. Занавескин, С. Н. Хаджиев
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: terekhov.av@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 27.01.2017 г.

Приведены результаты испытаний различных гетерогенных катализаторов в синтезе *n-трет*-бутилфенола алкилированием фенола *трет*-бутиловым спиртом. Показано, что при прочих равных условиях наибольшей каталитической активностью и селективностью по целевому продукту обладает цеолит Бета производства АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”.

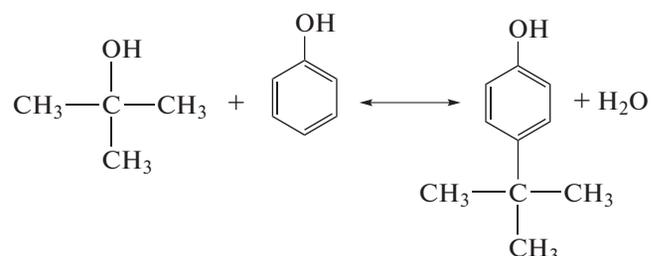
Ключевые слова: фенол, *n-трет*-бутилфенол, алкилирование, *трет*-бутиловый спирт, катализатор, цеолит, сульфокатионит.

DOI: 10.7868/S0028242117040141

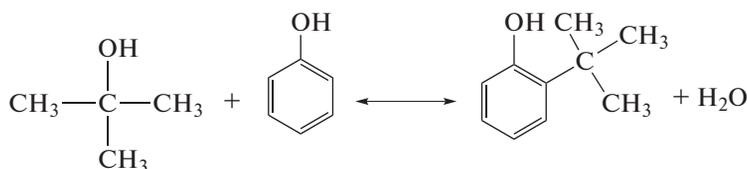
Пара-трет-бутилфенол (ПТБФ) используется в качестве полупродукта в органическом синтезе, и сфера его применения постоянно увеличивается. На его основе производятся фенол-альдегидные смолы, антиоксиданты, каучуки, краски и лаки, фармацевтические препараты. В России ПТБФ производят на ЗАО “Новокуйбышевская нефтехимическая компания” путем алкилирования фенола изобутиленом. В качестве катализатора используют ионообменные смолы, в том числе КУ-23 и различные марки Amderlyst. Хотя используемая технология обеспечивает достаточно высокий выход целевого продукта, имеют место некоторые недостатки. К ним относятся сравнительно быстрая дезактивация используемых катализаторов и необходимость их замены, безвозвратная потеря фенола при осушке катализаторов и их подготовке к выгрузке, протекание побочной реакции полимеризации изобутилена, и,

как следствие, образование токсичных отходов, требующих утилизации.

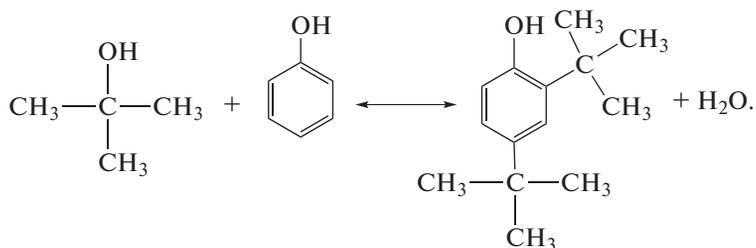
В ряде случаев альтернативной действующей в промышленности технологии производства ПТБФ может явиться технология, в основе которой лежит реакция алкилирования фенола *трет*-бутанолом (ТБС):



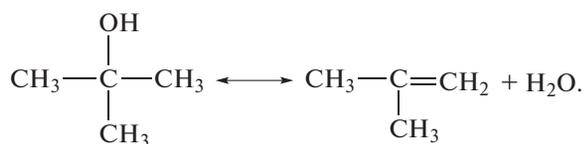
Кроме целевого ПТБФ в процессе обычно образуются небольшие количества *о*-изомера (ОТБФ)



а также 2,4-ди-*трет*-бутилфенола (2,4-диТБФ)



Параллельно с реакциями алкилирования фенола имеет место и реакция дегидратации спирта с образованием изобутилена:



Цель проведенного нами исследования – выбор оптимального катализатора алкилирования фенола *трет*-бутанолом, отличающегося высокой активностью и селективностью по целевому *n-трет*-бутилфенолу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: фенол, *трет*-бутанол; катализаторы: ФИБАН К1 (ИФОХ, Беларусь), Amberlyst 35 dry (DOW Chemical), Amberlyst 36 dry (DOW Chemical), КУ-2-8 (предварительно осушенная *трет*-бутиловым спиртом на водяной бане), цеолит Бета CP814E (Zeolyst International), цеолит Бета (АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”) – мелкодисперсный; а также таблетированный и затем раздробленный.

Исследования проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, гильзой для термопары и отводом со шлифом для введения катализатора и отбора проб. Перемешивание реакционной смеси осуществляли мешалкой с электроприводом. Обогрев реактора проводили с помощью электрокожуха. Регулирование и измерение температуры в реакторе проводилось комплектом приборов, в состав которых входили одноканальный микропроцессорный программируемый измеритель-регулятор температуры ТРМ-101 и твердотельное реле.

В реактор загружали реагенты в следующих количествах (г): фенол – 60,0, ТБС – 16,5. Мольное соотношение фенол/ТБС составляло 3 : 1. При перемешивании реакционная смесь нагревали до температуры 80–100°C. Момент ввода катализатора в реакционную смесь в количестве 1,0 г считали временем начала реакции. Катализаторы на основе гелевых сульфокатионитов ФИБАН К-1 и КУ-2-8 предварительно помещали в расплав

фенола, где в течение 5 ч при 45°C происходило его набухание. Время реакции составляло 2 ч. По истечению заданного времени, реактор охлаждали до 25°C. При выключенной мешалке после осаждения катализатора отбирали пробы реакционной смеси для анализа продуктов реакции.

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Цвет-800 с капиллярной колонкой ZB-WAX и пламенно-ионизационным детектором, а так же с набивной колонкой Полисорб-1 и детектором по теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что вне зависимости от типа алкилирующего агента механизм алкилирования проходит через стадию образования карбокатиона [1]. Поэтому как для изобутилена, так и для ТБС возможно применение одних и тех же катализаторов. Такими катализаторами являются катализаторы кислотного типа.

По ряду общеизвестных причин предпочтение в современных технологиях получения *пара*-замещенных продуктов алкилирования фенола отдается гетерогенным катализаторам.

В литературе не приведена систематизированная информация, из которой можно было бы судить об оптимальности того или иного гетерогенного катализатора алкилирования фенола *трет*-бутанолом. В [2] представлены данные о высоком выходе ПТБФ на различных сульфокатионитах при алкилировании фенола только изобутиленом при высоких температурах. В работе [3] достигнуты высокие значения селективности образования ПТБФ на цеолите МСМ-22 и его модификациях. Приводятся данные о применении в качестве катализатора поливольфрамвофосфорной кислоты, нанесенной на оксид циркония и силикагель [4]. Из цеолитных катализаторов испытаны в алкилировании фенола *трет*-бутанолом катализаторы на основе H-USY и H-Beta [5] и показано, что цеолит H-Beta обеспечивает наилучшую селективность по ПТБФ (81%).

Нами были исследованы производимые в промышленном масштабе катализаторы на основе сульфокатионитов и цеолитов Бета, которые по

Алкилирование фенола *трет*-бутанолом на различных катализаторах (время реакции – 2 ч, фенол/ТБС = 3 : 1 мольн.)

Катализатор		КУ2-8	ФИБАН К1		Amberlist A35 Dry		Amberlist A36 Dry		H-Beta (CP814E)		H-Beta (Ангарск)		H-Beta (Ангарск) таблет.
Температура, °С		80	80	100	80	100	80	100	80	100	80	100	100
Конверсия фенола, мас. %		7	18	23	17	22	15	18	15	17	17	20	18
Конверсия ТБС, мас. %		42	75	94	73	87	73	86	76	80	80	93	83
Селективность образования изобутилена из ТБС, мас. %		30	33	30	21	22	32	32	35	37	35	35	35
Селективность превращения фенола, мас. %	ПТБФ	27	31	33	36	38	35	38	83	90	87	91	91
	ОТБФ	43	56	58	51	52	49	52	13	9	12	9	9
	2,4-ДиТБФ	2	6	10	10	11	10	10	1	1	1	1	1
	Фенил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	28	7	0	3	0	5	0	3	0	1	0	0
Выход ПТБФ, %		2	6	8	6	8	5	7	12	15	15	18	16

литературным данным показывают наилучшие результаты.

Из сульфокатионитов были испытаны как гелевые (ФИБАН К-1 и КУ-2-8), так и макропористые (Amberlyst 35 dry, Amberlyst 36 dry) материалы. Для сравнения были использованы катализаторы на основе цеолитов бета с одинаковым отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 25$, произведенные компанией Zeolyst International (CP814E) и АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”. Результаты экспериментов испытания катализаторов представлены в таблице.

Эксперименты проводили при температурах 80 и 100°С, при прочих равных условиях, для того, чтобы проследить влияние тем-пературы на выходы всех продуктов.

Сульфокатионит ФИБАН К1 – новый материал, представляющий собой нетканое полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола и последующим сульфированием. Его активность оказалась максимальной из всех представленных сульфокатионитов. Вероятнее всего положительную роль в этом сыграло увеличение внешней поверхности за счет волокнистой структуры.

КУ-2-8 был исключен из рассмотрения после эксперимента при 80°С, так как показал наихудший результат. Его активность по отношению к остальным катализаторам оказалась в 2–2.5 раза ниже, а селективность по ПТБФ около 27%.

Следует отметить, что все катионообменные катализаторы, включая зарубежные мезопористые Amberlyst A35 и A36, имеют низкую селективность по отношению к целевому продукту как при 80°С, так и при 100°С. Среднее соотношение ОТБФ/ПТБФ = 1.3/1. При повышении температуры наблюдается некоторый рост *пара*-замещенного продукта, что не противоречит термодинамике процесса. Однако для достижения приемлемого результата (селективность ПТБФ около 90°С) требуются более высокие температуры (140–160°С). При этом наблюдается быстрая потеря активности и селективности катализатора, так как из-за физико-химических особенностей сульфокатиониты при температурах свыше 110–120°С теряют свою стабильность.

Иной результат показали эксперименты с катализаторами на основе цеолитов. Во время подготовки катализаторов, их перевод из аммиачной в водородную форму осуществляют в интервале температур от 100 до 450°С. По данным [5] при таких условиях прокалики образуется максимальное количество кислотных центров Бренстеда на поверхности цеолита. Прокаливание при более высоких температурах ведет к снижению активности и селективности катализатора относительно ПТБФ, возможно за счет снижения количества кислотных центров типа Бренстеда и роста количества кислотных центров типа Льюиса.

Цеолиты H-Beta показали высокую селективность образования ПТБФ в условиях экспери-

мента. Этот факт, а также низкий выход *o*- и *дипрет*-бутилфенола в умеренных условиях можно объяснить строением цеолитных пор, радиус которых работает как молекулярное сито (0.67–0.71 нм). А так как пространственно наименее затрудненным из всех продуктов являются ПТБФ (эффективный диаметр 0.67 нм), то равновесие смещается именно в сторону его образования, вопреки термодинамическому равновесию.

Как видно по результатам из таблицы на всех катализаторах около трети ТБС превращается в изобутилен. Причем с ростом температуры это соотношение не меняется. Часть изобутилена, в зависимости от температуры, остается растворенной в реакционной массе, и при увеличении времени реакции эта часть реагирует с фенолом, превращаясь в *трет*-бутилфенолы. Другая часть переходит в газовую фазу. При соответствующей организации реакционной стадии можно эффективно использовать этот изобутилен для получения дополнительного количества ПТБФ.

Наиболее высокий выход ПТБФ из всех рассмотренных контактов наблюдается для катализатора на основе цеолита Бета (в H-форме) производства АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». При этом лучшие результаты достигаются при достаточно умеренной температуре проведения реакции, так как уже при 100°C, селективность ПТБФ превышает 90%. Кроме высокого выхода целевого продукта, этот катализатор характеризуется низкой степенью осмоления продуктов реакции и полимеризации изобутилена, что указывает на возможность его длительной стабильной работы.

В проведенных экспериментах цеолитные катализаторы испытывали в мелкодисперсной форме, при которой реакция протекает в кинетической области. В промышленных условиях будет использоваться реактор со стационарным слоем таблетированного катализатора с размером не менее 2–3 мм, для избежания высокого перепада давления в слое и проблем с отделением катализатора от реакционной смеси. С учетом

этого нами был проведен сравнительный эксперимент с таблетированным и затем раздробленным до размера частиц 2–3 мм цеолитом Бета (Ангарск) для того, чтобы оценить влияние укрупнения частиц катализатора на его активность и состав образующихся продуктов. Эксперимент проводился в тех же самых условия.

На крупных частицах катализатора происходит некоторое уменьшение его активности (на 7.6 мас. % по отношению к конверсии на мелкодисперсном катализаторе). Значения селективностей всех продуктов остались на прежнем уровне. Это указывает на то, что при укрупнении частиц катализатора имеет место внутридиффузионное торможение в макро- и мезопорах катализатора, а селективность, зависящая от микропор, образованных структурой цеолита Бета, неизменна.

Результаты проведенных экспериментов показали, что для промышленной технологии получения ПТБФ алкилированием фенола *трет*-бутиловым спиртом может быть использован катализатор цеолит Бета- в H-форме, производимый АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Наибольшая селективность образования целевого продукта (свыше 90%) цеолита Бета наблюдается при низких температурах реакции (до 100°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Michael B. Smith. March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure, 7rd ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2013. P. 2080.*
2. *Воронин И.О., Нестерова Т.Н., Стрельчик Б.С., Журавский Е.А. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 723.*
3. *Ke Song, Jingqi Guan, Shujie Wu, Ying Yang, Bo Liu, Qiubin Kan. // Catalysis Letters. 2008. V. 126. № 3. P. 333.*
4. *Hsiu-Ling Hsu, Rosilda Selvin. // J. of Materials Science and Engineering. V. 4. № 11. P. 64.*
5. *Emil Dumitriu, Vasile Hulea. // J. of Catalysis. 2003. V. 218. № 2. P. 249.*