

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА *пара-трет*-БУТИЛКУМОЛА ДО *пара-трет*-БУТИЛФЕНОЛА И АЦЕТОНА

© Е. М. Яркина, Е. А. Курганова*, А. С. Фролов, Г. Н. Кошель, Е. М. Денисова

Ярославский государственный технический университет,

150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

* E-mail: kurganovaea@ystu.ru

Поступила в Редакцию 22 января 2019 г.

После доработки 5 августа 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

пара-трет-Бутилфенол — ценный продукт основного органического синтеза, который широко применяется в различных отраслях промышленности. В работе исследованы закономерности процесса кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона, которое является одной из ключевых стадий альтернативного метода получения *пара-трет*-бутилфенола. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола на процесс его кислотного разложения. Выбраны условия, обеспечивающие получение *пара-трет*-бутилфенола с выходом 92%. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает экспериментальные данные и использована для обоснования механизма реакции.

Ключевые слова: *пара-трет*-бутилкумол; гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола; кислотное разложение; *пара-трет*-бутилфенол; кинетическая модель

DOI: 10.1134/S0044461819110094

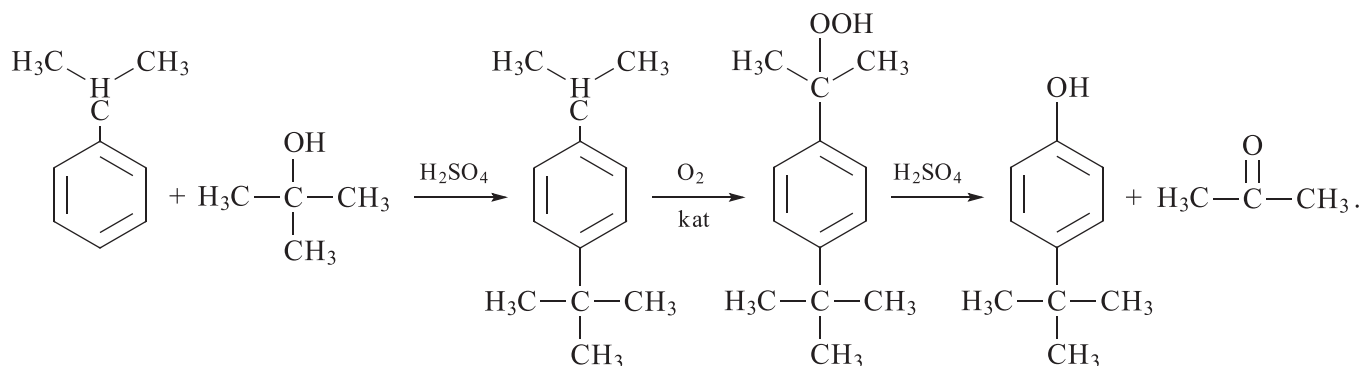
пара-трет-Бутилфенол является одним из основных гомологов фенола, используемым в качестве полупродукта основного органического синтеза. Сфера его применения постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и в последнее время фармацевтических препаратов [1]. Перспективными направлениями использования *пара-трет*-бутилфенола являются производство фенольной смолы 2402, применяемой в клееных изделиях из кожи, а также получение на его основе макроциклических соединений — каликсаренов [2].

В промышленности синтез *пара-трет*-бутилфенола осуществляется алкилированием фенола изобутиленом в присутствии ионообменных смол типа КУ, а в последнее время с использованием макропористых сульфокатионитов типа Amberlyst при температуре 100–110°C [3]. Недостатком этого метода получения является низкая селективность (70–75%) образования *пара-трет*-бутилфенола, при этом наряду с *пара-трет*-бутилфенолом образуются *орто*- и *мета*-изомеры *трет*-бутилфенола. Последние, как известно, имеют близкие с *пара-трет*-бутилфенолом температуры кипения, что существенно затрудняет

выделение *пара-трет*-бутилфенола из реакционной смеси с достаточно высокой степенью чистоты.

Решением данной проблемы может стать альтернативный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном, состоящий из трех основных

стадий: синтез *пара-трет*-бутилкумола алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом, окисление *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида и последующее кислотное разложение гидропероксида в *пара-трет*-бутилфенол и ацетон по схеме



Ключевой стадией совместного получения *пара-трет*-бутилфенола и ацетона является кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола. Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей кислотного разложения гидропероксида втор-алкиларенов, в том числе и гидропероксида кумола [4], в фенол и карбонильные соединения, аналогичные данные применительно к гидропероксиду *пара-трет*-бутилкумола в научно-технической литературе отсутствуют. Все вышеизложенное определяет актуальность проведения исследований, направленных на изучение закономерностей реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола, основные результаты которых изложены в настоящей статье.

Экспериментальная часть

Гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола получен аэробным окислением *пара-трет*-бутилкумола по методике, описанной в работе [5]. Гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола, выпавший в осадок при охлаждении оксидата, отфильтровывали и сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученный таким образом гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола с содержанием основного вещества 98.5% имел $T_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$. Структура гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола была подтверждена с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.35 м (9H, $3\text{CH}_3^{\text{t-Bu}}$), 1.63 м (6H, $2\text{CH}_3^{\text{i-Pr}}$), 7.28 с (1H, O—O—H), 7.42 м (4H, $4\text{CH}^{\text{аром}}$).

Кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола проводили в среде ацетона в реакторе, снабженном мешалкой и пробоотборни-

ком, конструкция которого практически полностью исключала унос реагентов. Смесь гидропероксида и ацетона нагревали до заданной температуры, которую поддерживали с помощью водяной бани. В момент достижения необходимой температуры в реакционную массу при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество 98% H_2SO_4 . Через каждые 5 мин отбирали пробы (в количестве 0.2–0.3 г) для анализа на содержание гидропероксида. Определение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола проводили иодометрическим методом. По окончании реакции продукты анализировали на содержание *пара-трет*-бутилфенола и ацетона хроматографическим методом. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Хроматек-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5 длиной 30 м, диаметром 0.32 мм, заполнена смесью 5% фенила–95% диметилполисилоксана. Расход газа-носителя — азота составлял $2 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. Программированный подъем температуры от 80 до 200°C проходил со скоростью $8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для количественного анализа продуктов кислотного разложения использовали метод внутреннего стандарта. *пара-трет*-Бутилфенол и ацетон были выделены из продуктов реакции ректификацией. На рис. 1 представлена хроматография продуктов кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола.

Синтезированный *пара-трет*-бутилфенол с содержанием основного вещества 99.3% имел $T_{\text{пл}} = 97.6^\circ\text{C}$. Структура полученного *пара-трет*-бутилфенола была подтверждена с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H *пара-трет*-бутилфенола: 9.01 с (^1H , OH), 7.18 д (2H, бенз., $3J = 6.71$), 6.68 д (2H, бенз.,

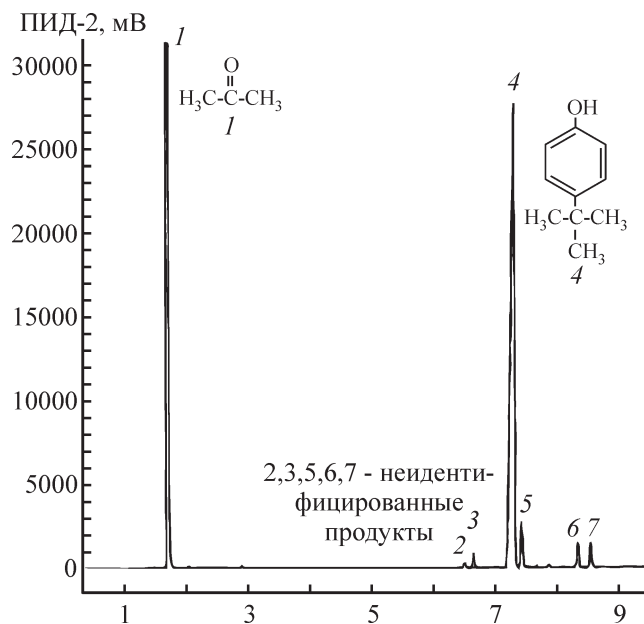


Рис. 1. Хроматограмма продуктов кислотного разложения гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола при температуре 40°C, содержании катализатора 0.6 мас% и начальной концентрации гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола 30 мас%.

$3J = 6.71$); 1.2 м (9H, CH₃). Спектр ЯМР ¹H записан с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 (400.4 МГц). В качестве растворителя использована смесь ДМСО-*d*₆-CCl₄, в качестве внутреннего эталона применялся тетраметилсилан.

Обсуждение результатов

Изучение влияния основных технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола до *пара*-трет-бутилфенола и ацетона проводили в интервале температур 30–50°C в среде ацетона, при этом начальная концентрация гидропероксида в нем варьировалась от 0.026 до 0.132 моль·л⁻¹. В качестве катализатора реакции разложения была использована концентрированная серная кислота, концентрация которой изменялась от 0.3 до 1.5 мас% от загрузки гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола. За ходом реакции кислотного разложения следили по расходу гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола с использованием иодометрического титрования.

В этих условиях конверсия гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола достигает практически 100%, а селективность образования *пара*-трет-бутилфенола составляет приблизительно 90% (табл. 1).

Таблица 1

Влияние технологических параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *пара*-трет-бутилкумола до *пара*-трет-бутилфенола и ацетона

Начальная концентрация гидропероксида <i>пара</i> -трет-бутилкумола, моль·л ⁻¹	Температура, °C	Концентрация катализатора (H ₂ SO ₄ конц.), мас% от загрузки гидропероксида	Время, мин	Начальная скорость реакции $W_0 \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	Конверсия гидропероксида <i>пара</i> -трет-бутилкумола, %	Селективность образования <i>пара</i> -трет-бутилфенола, %
0.065	30	0.6	35	0.28	84.6	87.1
	40		35	1.03	99.0	88.3
	50		15	2.31	98.7	89.5
0.065	40	0.3	55	0.53	98.7	89.7
		0.6	55	1.02	100.0	89.4
		0.9	20	1.56	98.7	87.9
		1.5	15	2.64	99.3	87.3
0.026	40	0.6	35	0.26	97.1	89.6
0.065				0.96	99.3	89.3
0.132				1.91	95.0	91.0

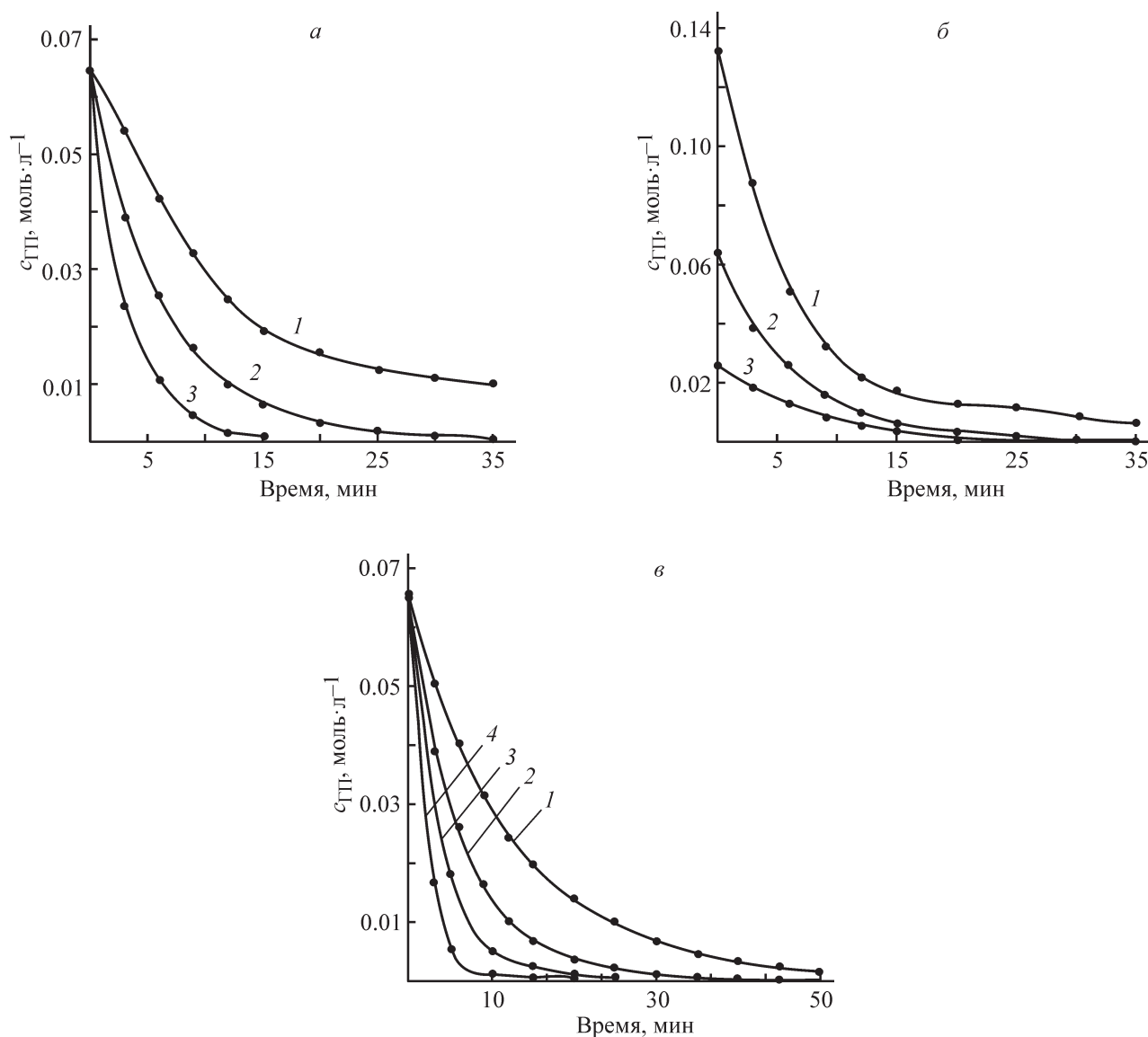


Рис. 2. Кинетические закономерности кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола при различных условиях.

а) Температура (°C): 1 — 30, 2 — 40, 3 — 50; концентрация катализатора 0.6 мас%.

б) Начальная концентрация гидропероксида (моль·л⁻¹): 1 — 0.132, 2 — 0.065, 3 — 0.026; температура 40°C; концентрация катализатора 0.6 мас%.

в) Концентрация катализатора (мас%): 1 — 0.3, 2 — 0.6, 3 — 0.9, 4 — 1.5; температура 40°C.

Кинетические кривые кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола (рис. 2) имеют сложный характер и не могут быть описаны ни одним уравнением для реакций простых типов. Изучение кинетики проводили по начальным скоростям W_0 , поскольку в начальный момент времени концентрация продуктов реакции мала и их влияние на скорость разложения незначительно. Начальные скорости определяли по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой в начальный момент времени.

Исследования показали, что с увеличением температуры от 30 до 50°C наблюдается повышение начальной скорости реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола примерно в 8 раз. Наиболее предпочтительной температурой для проведения кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола является 40°C.

Таблица 2

Материальный баланс процесса кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола с начальной концентрацией 0.132 моль·л⁻¹ в ацетоне

Время реакции 45 мин, температура 40°C; концентрация катализатора 0.6 мас% от загрузки гидропероксида

Вещество	Молярная масса, г·моль ⁻¹	Приход		Расход	
		г	мас%	г	мас%
Гидропероксид <i>пара-трет</i> -бутилкумола	208	23.70	30.00	0.00	0.29
Серная кислота	98	0.14	0.18	0.14	0.18
Ацетон	58	55.15	69.82	60.10	75.86
<i>пара-трет</i> -Бутилфенол	150	0.00	0.00	15.80	19.94
Побочные продукты	—	0.00	0.00	2.05	2.59
Потери	—	0.00	0.00	0.90	1.14
Всего	—	78.99	100.00	78.99	100.00

Установлено, что увеличение концентрации катализатора с 0.3 до 1.5 мас% от загрузки гидропероксида приводит к повышению начальной скорости реакции в 5 раз, однако практически не оказывает влияния на выход *пара-трет*-бутилфенола.

Важным фактором, оказывающим влияние на процесс кислотного разложения, является начальная концентрация гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола. Из данных табл. 1 видно, что с изменением начальной концентрации гидропероксида с 0.026 до 0.132 моль·л⁻¹ наблюдается повышение начальной скорости реакции кислотного разложения примерно в 7 раз. Наиболее предпочтительной является начальная концентрация гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола 0.132 моль·л⁻¹. Ввиду того что процесс кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола протекает с выделением большого количества тепла, дальнейшее повышение начальной концентрации гидропероксида является небезопасным.

На основании полученных данных рекомендованы следующие условия проведения процесса разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола: продолжительность реакции 45 мин, температура 40°C, начальная концентрация гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в ацетоне 0.132 моль·л⁻¹. В выбранных условиях проведен балансовый опыт, по результатам которого составлен материальный баланс кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола,

подтвердивший получение *пара-трет*-бутилфенола с выходом 92.8% при конверсии гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола 100% (табл. 2).

Для обоснования механизма была составлена кинетическая модель процесса кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола, включающая стадии образования димера гидропероксида и комплексов гидропероксида с *пара-трет*-бутилфенолом и ацетоном. Вероятность образования таких комплексов и их большая реакционная способность по сравнению с распадом индивидуального гидропероксида доказана в большом числе работ [4, 6–9]. В ходе процесса сернокислотного разложения имеет место параллельное протекание реакций разложения гидропероксида, его димеров и комплексов с продуктами разложения. Реакция относится к сложным процессам, для которых характерен одновременно и автокатализ, и ингибирование продуктом реакции.

Таким образом, кинетическая модель процесса разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола может быть представлена в следующем виде:



Таблица 3

Значения констант уравнения (7) кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола при температуре 40°C

k_1	k_2	k_3	k_4	K_4	a	b	n
л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹							
10.1	33.4	269.8	11.5	0.1	11.9	14.2	1



$$c_{\text{II}} = K_2c_{\text{ГП}}c_{\text{А}}, \quad (4)$$



$$c_{\text{III}} = K_3c_{\text{ГП}}^2, \quad (5)$$



$$c_{\text{IV}} = K_4c_{\text{К}}c_{\text{А}}, \quad (6)$$



где K_1, K_2, K_3, K_4 — константы равновесия образования комплексов I–III, IV; k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости распада гидропероксида и комплексов I, II, III; ГП — гидропероксид; ОН — *пара-трет*-бутилфенол; А — ацетон.

Ввиду малых величин констант равновесия образования комплексов I–III, что было установлено ранее [6], можно допустить, что их концентрации значительно меньше начальной концентрации гидропероксида, тогда уравнение материального баланса по гидропероксиду будет иметь вид

$$c_{0\text{ГП}} = c_{\text{ГП}} + (c_{\text{ОН}} + c_{\text{А}})/2, \quad c_{\text{ОН}} = c_{\text{А}}, \quad (1)$$

$$c_{0\text{К}} = c_{\text{К}} + c_{\text{IV}}, \quad (2)$$

$$c_{\text{I}} = K_1c_{\text{ГП}}c_{\text{ОН}}, \quad (3)$$

где $c_{\text{К}}$ — текущая концентрация катализатора; $c_{0\text{К}}$ — начальная концентрация катализатора; $c_{\text{I}}, c_{\text{II}}, c_{\text{III}}, c_{\text{IV}}$ — текущие концентрации комплексов I, II, III, IV; $c_{0\text{ГП}}$ — начальная концентрация гидропероксида; $c_{\text{ГП}}, c_{\text{ОН}}, c_{\text{А}}$ — текущие концентрации гидропероксида, *пара-трет*-бутилфенола и ацетона.

Общая скорость реакции представляет собой сумму скоростей разложения гидропероксида и его комплексов с продуктами реакции, которые пропорциональны концентрации катализатора в степени n и соответственно концентрации гидропероксида и указанных комплексов:

$$-\frac{\partial c_{\text{ГП}}}{\partial t} = c_{\text{К}}^n (k_1c_{\text{ГП}} + k_2c_{\text{I}} + k_3c_{\text{II}} + k_4c_{\text{III}}),$$

где n — порядок реакции по катализатору.

С учетом уравнений (1)–(6) окончательно имеем

$$-\frac{\partial c_{\text{ГП}}}{\partial t} = k_1 \left(\frac{c_{0\text{К}}}{K_4(c_{0\text{ГП}} - c_{\text{ГП}}) + 1} \right)^n c_{\text{ГП}} [1 + a(c_{0\text{ГП}} - c_{\text{ГП}}) + bc_{\text{ГП}}], \quad (7)$$

$$\text{где } a = \frac{K_1k_2 + K_2k_3}{k_1}, \quad b = \frac{K_3k_4}{k_1}.$$

Для решения дифференциального уравнения были использованы численные методы, с помощью которых получена зависимость $c_{\text{ГП}} = f(\tau)$ (рис. 3). Константы скорости реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилфенола представлены в табл. 3. Установлено, что реакция разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилфенола имеет первый порядок по катализатору. Порядок

реакции определялся графическим методом по тангенсу угла наклона логарифмической зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора.

Из данных рис. 3 видно, что уравнение (7) адекватно описывает процесс кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола. Достоверность аппроксимации каждой кинетической кривой составляла $R^2 \approx 0.99$. Погрешность измерения констант не превышала $\pm 4\%$.

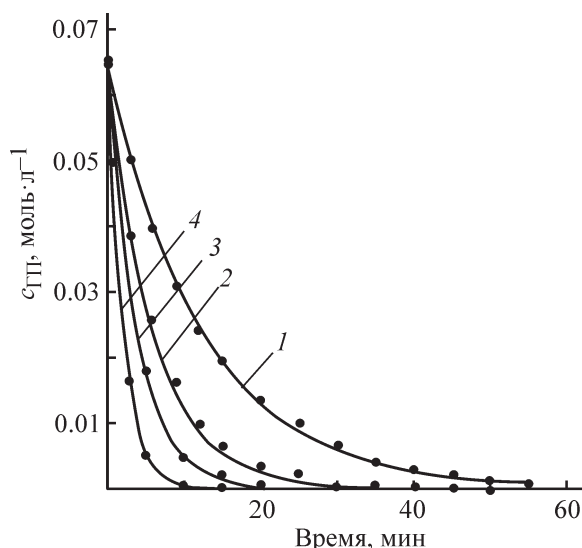


Рис. 3. Кинетические кривые реакции кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола при различной концентрации катализатора.

Линия — расчетная зависимость по уравнению (7), точки — экспериментальные.

Концентрация катализатора (H_2SO_4 конц.) (мас%): 1 — 0.3, 2 — 0.6, 3 — 0.9, 4 — 1.5.

Выводы

На основании проведенных исследований влияния различных технологических параметров на процесс сернокислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола до пара-трет-бутилфенола и ацетона можно заключить, что оптимальными условиями проведения этой реакции являются температура 40°C , продолжительность реакции 45 мин, начальная концентрация гидропероксида пара-трет-бутилкумола в ацетоне $0.132 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и концентрация серной кислоты 0.6 мас%. В данных условиях может быть получен пара-трет-бутилфенол с выходом более 90%.

Из результатов математического моделирования можно сделать вывод о том, что образование пара-трет-бутилфенола происходит главным образом за счет распада комплекса гидропероксида пара-трет-бутилфенола и ацетона, о чем свидетельствует высокое значение константы скорости распада этого комплекса (k_3), что согласуется с выводами, сделанными ранее при исследовании закономерностей кислотного разложения гидропероксида циклогексилбензола [6, 7], а также в работе [9].

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Яркина Елизавета Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9719-3467>

Курганова Екатерина Анатольевна, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Фролов Александр Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Кошель Георгий Николаевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Денисова Евгения Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3897-0347>

Список литературы

- [1] Saha M., Hossain M. K., Ashaduzzama M., Afroza S. T., Galib M., Sharif N. Alkylation of phenol with olefins in the presence of sulphuric acid // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 2009. V. 44. N 1. P. 131–136. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v44i1.2722>
- [2] Atwood J. L., Barbour L. J., Thallapally P. K., Wirsig T. B. A crystalline organic substrate absorbs methane under STP conditions // Chem. Commun. 2005. P. 51–53. DOI: 10.1039/B416752J
- [3] Воронин И. О., Нестерова Т. Н., Стрельчик Б. С., Журавский Е. А. Сравнение эффективности сульфокатионитов, применяемых в производстве пара-трет-бутилфенола, на основе кинетического исследования переалкилирования в системе фенол-трет-бутилфенол // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 723–729. DOI: 10.7868/S045388111406015X [Voronin I. O., Nesterova T. N., Zhuravskii E. A., Strelchik B. S. Efficiency of sulfonic cation-exchange resins used in para-tert-butylphenol production: A comparison based on the kinetics of transalkylation in the phenol-tert-butylphenols system // Kinet. Catal. 2014. V. 55. N 6. P. 705–711. <https://doi.org/10.1134/S0023158414060147>].
- [4] Закошанский В. М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. СПб: Химиздат, 2009. С. 149–189.
- [5] Курганова Е. А., Дахнави Э. М., Кошель Г. Н. Окисление изопропилбензола до гидропероксида в присутствии N-гидроксифталимида // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 204–208. DOI: 10.7868/S0028242117020113 [Kurganova E. A., Koshel' G. N., Dakhnavi E. M. Oxidation of isopropylbenzene to hydroperoxide in the presence of N-hydroxyphthalimide // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 3. P. 262–266. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020189>].
- [6] Кошель Г. Н., Глазырина И. И., Бычков Б. Н., Фарберов Н. И. Кислотное разложение гидроперекиси фенилциклогексана // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 10. С. 2325–2329.

- [7] Глазырина И. И., Шапиро Ю. Е., Кошель Г. Н., Шутова И. В. Изучение комплексообразования гидроперекиси фенилциклогексана с ацетонитрилом, фенолом и циклогексаноном ЯМР- ^1H -спектроскопией // ЖОрХ. 1979. Т. 49. № 2. С. 444–448.
- [8] Vodnár J. Decomposition of organic hydroperoxides on cation exchangers, III decomposition mechanism of cumene hydroperoxide // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 10. N 3. P. 237–241 DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02068990>
- [9] Vodnár J., Fejes P., Varga K., Berger F. Decomposition of organic hydroperoxides on cation exchangers Kinetic pathway of *p*-tert-butylcumene hydroperoxide decomposition // Appl. Catal. A: General. 1995. N 122. P. 33–40. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)00212-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00212-6)
-