

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 661.715.7: 547.563.13/.142.004.14

ЦИМОЛЫ. 4. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕЗОЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Г.Н. Кошель, профессор, *Т.Н. Нестерова, доцент,

Ю.Б. Румянцева, аспирант, *Е.А. Курганова, младший научный сотрудник,

А.А. Иванова, магистрант

Ярославский государственный технический университет

*Самарский государственный технический университет

e-mail: koshelgn@ystu.ru

Проанализированы методы получения крезолов и основные направления их применения. Сделан вывод о том, что наиболее перспективным способом получения крезолов на сегодняшний день является синтез на основе цимолов.

Methods of cresols obtaining and the main directions of their applications were analysed. It was concluded that the synthesis of cresols on the basis of cymentenes is most perspective nowadays.

Ключевые слова: крезолы, цимолы, методы получения, применение, изомер.

Key words: cresols, cymene, obtaining methods, application, isomer.

Крезолы (*o*-, *m*-, *p*-метилфенолы) являются ценными продуктами нефтехимического синтеза и широко используются в различных областях техники. Наиболее важные области применения крезолов и их смесей, а также пути их получения рассмотрены ниже.

o-Крезол применяется для получения красителей и специальных лаковых смол фенольного типа [1], используется для получения гербицидов (2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты, ее солей и эфиров, 2-метил-4-хлорфеноксипропионовой кислоты и динитрокрезола) [2]. Значительные количества *o*-крезола используются для производства дикрезилпропана – стабилизатора синтетических каучуков [1–3].

m-Крезол может быть использован для производства быстроотверждающихся смол, отличающихся от феноло-альдегидных смол большей термо- и водостойкостью и лучшими диэлектрическими свойствами. На основе *m*-крезола может быть получен трикрезилфосфат, применяемый в качестве пластификаторов и антипирена для различных полимерных соединений, а также в качестве присадок к моторным топливам [4, 5].

Основное направление использования *p*-крезола – производство ионола (2,6-ди-*трет*-4-метилфенола), нетоксичного стабилизатора для пластмасс, каучуков, некоторых нефтепродуктов и пищевых продуктов [6]. Из *p*-крезола могут быть получены специальные виды маслорастворимых смол [7].

До настоящего времени практически единственным источником крезолов являлись смеси фенолов, получаемые из каменноугольного сырья, содержащие в среднем около 30% фенола, 10–13% *o*-крезола, 14–18% *m*-крезола, 9–12% *p*-крезола и 13–15% ксиленолов [6].

Основным способом разделения этой смеси фенолов является ректификация. Разделение фенола и *o*-крезола методом ректификации возможно на колонне эффективностью 35–45 теоретических тарелок при флегмовом числе 5–10.

Выделить *m*- и *p*-крезолы ректификацией невозможно. Их разделяют либо путем ректификации алкилпроизводных, либо ступенчатой экстракцией, либо через клатратные соединения, например, с мочевиной. Все эти методы довольно сложны, выход целевых продуктов невысок [6].

Источником крезолов являются также смолы, образующиеся при гидрогенизации и полукоксовании углей. Так, в смоле, получаемой при среднетемпературном коксовании угля, содержится ~33% фенолов, причем четвертая часть этого количества приходится на долю низших фенолов.

Коксохимическое производство крезолов, а также полукоксование и гидрогенизацию углей нельзя считать надежными источниками получения крезолов, они могут иметь лишь второстепенное значение.

Относительно небольшое количество крезолов может быть выделено из нефти. Фенолы, содержащиеся в нефтях или образующиеся в результате их переработки, извлекаются вместе с арилмеркаптанами при щелочной обработке нефтепродуктов. Последующей экстракцией различными растворителями выделяют чистые бессернистые фенолы довольно сложного состава со значительным содержанием высококипящих фенолов, в частности, пропил- и бутилфенолов. Фенольно-крезольный концентрат, полученный при нейтрализации отбросных щелоков, содержит до 20% *o*-крезола и около 50% *m*- и *p*-крезолов [6]. Централизованная переработка отбросных нефтезаводских щелоков позволит, по-видимому, существенно увеличить ресурсы сырья.

Переработки угля и нефти недостаточно, чтобы покрыть потребность в крезолах. Кроме того, во всех случаях приходится перерабатывать очень сложные смеси фенолов, при этом образуется много высококипящих фенолов, не имеющих применения.

К перспективным методам, позволяющим получать крезолы, можно отнести термическую переработку твердых топлив и отходов пере-

работки нефти. Ниже рассмотрены способы получения синтетических крезолов.

Крезолы, подобно фенолу, получают щелочным плавлением толуолсульфокислот [4, 6]. Смесь, образующаяся при щелочном плавлении кислот, полученных высокотемпературным (110°C) сульфированием толуола серной кислотой, содержит по 5–8% *o*- и *m*-крезолов и 84–86% *n*-крезола. Суммарный выход крезолов в расчете на толуол – от 75 до 80%. Процесс практически не отличается от аналогичного процесса получения фенола и может быть осуществлен в любом действующем цехе сульфурационного фенола. Ректификацией крезолов выделяют *o*-крезол с выходом около 6% в расчете на смесь крезолов и технический 93–94%-ный *n*-крезол, содержащий небольшое количество *m*-изомера, вполне пригодный для синтеза ионола.

Щелочное плавление кислот, полученных сульфированием толуола хлорсульфоновой кислотой при температуре 30–45°C, дает смесь 14–16% *o*- и 84–86% *n*-крезолов, практически не содержащую *m*-изомера. Выход крезолов достигает 80–90%. Образующийся при сульфировании безводный хлористый водород может быть использован для производства хлорсульфоновой или соляной кислоты.

Синтез крезолов через гидроперекиси цимолов подобен кумольному способу получения фенола [8, 9]. Оптимальная температура процесса колеблется от 135 до 140°C, содержание гидроперекиси в оксидате рекомендуется поддерживать в пределах 18–24%. Скорость окисления цимолов ниже скорости окисления кумола и уменьшается в ряду *n*-/*m*-/*o*-цимол (соотношение указанных скоростей в этом ряду 1:0.77:0.435 [10]). Изомерный состав получаемых крезолов определяется составом исходных цимолов, который в свою очередь зависит от природы используемых катализаторов и условий алкилирования.

Практически для окисления доступны *n*-цимол, дицимол (53–65% *m*-изомера, 33–45% *n*-изомера, 2–4% *o*-изомера) и трицимол, содержащий все три изомера в приблизительно равных количествах. *n*-Цимол синтезируют алкилированием толуола в присутствии фтористого бора. Он образуется также в качестве побочного продукта в некоторых лесохимических производствах. Алкилированием толуола в присутствии хлористого алюминия и некоторых алюмосиликатных катализаторов получают дицимол; алкилированием его на катализаторах, содержащих фосфорную кислоту – трицимол. Более подробно проблемы получения цимолов изложены в работе [11].

В отличие от кумольного метода получения фенола [12], при окислении цимолов наряду с третичной гидроперекисью образуется первичная гидроперекись, распад которой приводит к образованию куминовых кислот. Последние

разлагают третичную гидроперекись *n*-цимола с образованием продуктов фенольного характера, что приводит к полной остановке процесса окисления. Это является причиной того, что селективность образования третичной гидроперекиси не превышает 65–75% при конверсии углеводорода 12–15%. Преодолеть этот недостаток до последнего времени не удавалось, что и явилось причиной прекращения активных научно-исследовательских работ по созданию цимольного метода получения крезолов.

Известны попытки повышения селективности образования третичной гидроперекиси при проведении процесса окисления *n*-цимола в присутствии ванадиевого катализатора [13, 14]. Однако, при этом также не удалось избежать образования первичной гидроперекиси, и селективность процесса не превысила 80–85% при конверсии углеводорода 15–20%. В то же время использование ряда азотсодержащих катализаторов позволяет снизить температуру окисления *n*-цимола до 90–100°C, практически полностью исключить образование первичной гидроперекиси и повысить селективность процесса до 90–95% при конверсии углеводорода до 30% [15].

Получить *o*-крезол окислением смесей, содержащих *o*-цимол, не удается: *o*-цимол превращается преимущественно в куминовую кислоту, продукты осмоления и димеризации. *n*-Изомера в продуктах реакции обычно больше, чем в исходном сырье.

Крезолы могут быть получены также кислотным разложением гидроперекиси этилтолуола [16]. Однако при этом образуется менее благоприятная по составу смесь крезолов (10, 32 и 58% *o*-, *m*- и *n*-изомеров, соответственно), которую трудно использовать для производства фенопластов.

Способ получения крезолов окислительным декарбокислированием толуиловых кислот аналогичен разработанному фирмой «Dow» синтезу фенола из бензойной кислоты, выход крезолов на прореагировавшую кислоту составляет 75–85% от теоретического. Способ основан на обработке расплава толуиловых кислот смесью воздуха и водяного пара при 220–240°C в присутствии солей меди и магния. Оксигруппа в образующемся крезоле занимает *орто*-положение по отношению к прежнему положению карбоксильной группы. *o*- и *n*-Толуиловые кислоты практически полностью превращаются в *m*-крезол, а из *m*-толуиловой кислоты образуется смесь *o*- и *n*-крезолов в примерно равных количествах. Скорость окислительного декарбокислирования толуиловых кислот выше скорости окислительного декарбокислирования бензойной кислоты и возрастает в ряду *n*-/*m*-/*o*-толуиловая кислота [17].

Единственным методом, по которому образуется только *m*-крезол, является окислитель-

ное декарбоксилирование толуиловых кислот. Получение толуиловых кислот жидкофазным окислением ксилолов в присутствии небольших добавок солей кобальта хорошо изучено, выход кислот близок к теоретическому [18, 19]. Недостатком этого метода являются трудности, связанные с выделением не прореагировавшей кислоты из продуктов реакции. Тем не менее, окислительное декарбоксилирование толуиловых кислот следует считать одним из наиболее перспективных способов получения индивидуальных крезолов.

Гидролиз хлортолуолов ведут при температуре 325–370°C, давлении 85–100 атм, молярном соотношении щелочь:хлортолуол = 3,5:1, выход крезолов около 60% от теоретического [20, 21]. Этот способ может быть использован для получения *m*-крезола или дикрезола с высоким содержанием (до 85–90%) *m*-изомера.

Производство крезолов алкилированием фенола – достаточно сложный процесс. При низких температурах образуется преимущественно анизол, парофазное же алкилирование на алюмосиликатных катализаторах и окиси алюминия в области высоких температур дает смесь крезолов и ксиленолов, содержащую большое количество *o*-крезола. При небольших давлениях процесс сопровождается значительным газообразованием [22]. Рядом авторов [23] отмечалась возможность изомеризации образующегося анизола в крезолы и ксиленолы. В США и ФРГ работают установки по производству *o*-крезола и 2,6-ксиленола из фенола и метанола. Процесс ведут под давлением 40–70 атм и выше при температуре 350–400°C в присутствии окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторов [6]. Развитию этого способа способствует интерес к полифеноксиду. Однако 2,6-ксиленол пока удается получать только алкилированием фенола. Подбирая катализаторы и используя некоторые специальные приемы, можно уменьшить давление и температуру процесса, повысить селективность алкилирования, т. е. производить преимущественно *o*-крезол или 2,6-ксиленол.

Индивидуальные крезолы могут быть получены из соответствующих толуидинов [4]. Данный метод не предусматривает получение значительных количеств крезолов.

Ряд работ [24, 25] посвящен прямому окислению толуола в крезолы, но во всех случаях выход крезолов не превышает 50%, а конверсия толуола за проход колеблется от 1 до 3%, увеличение же ее приводит к резкому снижению выхода целевых продуктов. Таким образом, прямое окисление толуола до крезолов пока не представляется технически перспективным.

Проблема рационального использования толуола инициировала во многих странах, в том числе и в России, серию исследований по разработке технологии окислительного метилирования толуола [26]. Целевыми продуктами этих процессов являлись стирол и этилбензол. Крезолы образовывались в количестве 6–8%. По оценкам специалистов, процесс обладает высокой конкурентоспособностью, однако сведений о его реализации не поступало.

Интересен способ получения крезолов через метилциклогексан, аналогичный синтезу фенола через циклогексан [4]. К сожалению, в литературе не сообщается сколько-нибудь достоверных данных об этом процессе и о вероятном изомерном составе продуктов.

Таким образом, в настоящее время наиболее перспективными можно считать нефтехимические пути производства крезолов, среди которых наиболее перспективен, с нашей точки зрения, цимольный метод получения крезолов и ацетона на основе толуола.

Нами было показано, что разработанные научные основы синтеза цимолов алкилированием толуола пропиленом [11] в присутствии ионообменных катализаторов и установленные закономерности высокоселективного каталитического окисления цимолов [27] создают реальные предпосылки для дальнейшей научно-технологической проработки и практической реализации цимольного метода получения крезолов. Этот процесс может быть осуществлен на обычной аппаратуре цехов кумольного производства фенола. Получение крезолов из толуола позволит уменьшить дефицит бензола, отказаться от дорогостоящего и нерационального процесса гидродеалкилирования толуола, создаст условия для более квалифицированного его использования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М.: ГХИ, 1955. 840 с.
2. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. – М.: ГХИ, 1962. 723 с.
3. Fiege H. Cresols and xylenols / In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – VCH Verlagsgesellschaft, 1991. V. A8. P. 25.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. 592 с.
5. Clonts K.E., Ketta R.A. Cresol and cresylic acids / Kirk-Othmer (3rd ed.) Encyclopedia of Chemical Technology. – New York: InterScience, 1978. V. 3. 212 p.
6. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия, 1974. 376 с.

7. Петров Г.С., Рутовский Б.Н., Лосев И.П. Технология синтетических смол и пластических масс. – М.: ГХИ, 1946. 549 с.
8. Федорова В.В., Сергеев П.Г. Жидкофазное окисление жирноароматических углеводов кислородом воздуха // Журн. общей химии. 1958. Т. 28. Вып. 9. С. 2547–2551.
9. Сидоров В.А. Производство и возможные пути переработки цимолов // Хим. пром. 1963. № 7. С. 481–485.
10. Serif G.S., Hunt C.F., Bourns A.N. Liquid-phase oxidation of *p*-cymene: Nature of intermediate hydroperoxides and relative activity of the alkyl groups // Can. J. Chem. 1953. V. 31. P. 1229–1238.
11. Нестерова Т.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Востриков С.В., Шакун В.А. Цимолы. 1. Современное состояние процессов получения цимолов // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 49–53.
12. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. – М.: ГХИ, 1963. 200 с.
13. Makgwane P.R., Ferg E.E., Zeelie B. Characterisation and long-term usage catalytic properties of $(VO)_2P_2O_7/\gamma-Al_2O_3$ stainless steel coated catalyst in *p*-cymene oxidation // Appl. Catalysis. A: General. 2010. V. 373. P. 132–139.
14. Makgwane P.R., Harmse N.J., Ferg E.E., Zeelie B. Selective oxidation of *p*-cymene catalyzed by VPO catalyst: Process performance and kinetics studies // Chem. Eng. J. 2010. V.162. P. 341–349.
15. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Смирнова Е.В. Жидкофазное окисление *n*-цимола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида // Хим. пром. сегодня. 2012. № 4. С. 20–25.
16. Рязанова А.В., Бондаренко А.В., Майзлах И.А., Фарберов М.И. Жидкофазное окисление этилтолуола в гидроперекись и некоторые пути ее использования // Нефтехимия. 1966. № 2. С. 227–234.
17. Харлампович Г.Д., Дьяченко Н.Л. Исследование кинетики разложения медных солей бензойных кислот // Кинетика и катализ. 1967. № 1. С. 208–210.
18. Хчечян Х.Е., Павличев А.Ф., Арбитман С.М., Куричева Л.Н. Получение фталевого ангидрида жидкофазным окислением *o*-ксилола // Хим. пром. 1962. № 6. С. 392–393.
19. Александров В.Н., Гитис С.С., Голубев Г.С., Панкова Н.А., Пугачева С.А. Жидкофазное окисление *m*-ксилола и метилового эфира *m*-толуиловой кислоты // Хим. пром. 1966. № 11. С. 814–822.
20. Исагулянц В.И., Фаворская Н.А., Тишкова В.Н. Синтез 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34. С. 693–696.
21. Белов П.С., Исагулянц В.И. Алкилирование фенола изобутиленом в потоке в присутствии катионита КУ-2 // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. С. 2706–2709.
22. Самсонова И.Н. Каталитическое алкилирование фенола метиловым спиртом // Журн. прикл. химии. 1957. Т. 27. С. 2697–2698.
23. Шуйкин Н.И., Эриванская Л.А., Концова В.В. Превращение простых эфиров фенола в условиях каталитического гидрирования // Журн. общей химии. 1956. Т. 26. С. 2562–2565.
24. Loeb W. Oxidation of aromatic hydrocarbons: пат. 3033903 США. № 568/741; заявл. 07.08.1958; опублик. 05.08.1962.
25. Loeb S., Sourirajan S. High flow porous membranes for separating water from saline solutions: пат. 3133132 США. № 264/49; заявл. 29.11.1960; опублик. 12.05.1964.
26. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. Новые процессы органического синтеза: произв.-практ. издание / Под ред. С.П. Черных. – М.: Химия, 1989. 400 с.
27. Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Ершова А.А., Струнова Ю.М. Жидкофазное окисление *n*-цимола до гидропероксида // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 11. С. 146–147.