

## Désalkylation de phénols en phase gazeuse par catalyse hétérogène

Benjamin Yao<sup>1</sup>, Jacques Bassus<sup>1</sup>, Roger Lamartine<sup>1\*</sup>,  
Jean-Yves Gauvrit<sup>2</sup>, Pierre Lantéri<sup>2</sup>, Rémi Longeray<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Claude-Bernard-Lyon-I, Laboratoire de chimie industrielle ;

<sup>2</sup> Université Claude-Bernard-Lyon-I, Laboratoire de synthèse organique appliquée et chimio-métrie,  
43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne cedex, France

(Reçu le 17 juillet 1995 ; accepté le 25 mars 1996)

**Résumé** — Nous décrivons un nouveau procédé de désalkylation d'alkylphénols en phase gazeuse par catalyse hétérogène ( $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans un réacteur tubulaire. L'étude de la réaction de dé-*tert*-butylation du 4-*tert*-butyl-2,6-diméthylphénol (réaction modèle) par les plans d'expériences montre que le procédé ne dépend pas notablement de la variation des conditions expérimentales. Dans les conditions optimales, nous obtenons un taux de conversion de 98 % et une sélectivité de 100 %. L'application de ce procédé à divers alkylphénols conduit dans les conditions optimales à des taux de conversion et à des sélectivités généralement supérieurs à 95 %.

**désalkylation / phénol / réacteur en phase gazeuse / plans d'expériences**

**Summary** — Gaseous-phase dealkylation of phenols by heterogeneous catalysis. A new process of gaseous-phase dealkylation of alkylphenols by heterogeneous catalysis ( $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) through a tubular reactor is described. The process is studied with an experimental design using the de-*tert*-butylation reaction of 4-*tert*-butyl-2,6-dimethylphenol as a model, and we show that the process does not noticeably depend on the variation of the experimental conditions. Under optimum conditions, the conversion is 98% and the selectivity 100%. The same process is applied to various alkylphenols to give high conversion and selectivity (generally higher than 95%).

**dealkylation / phenol / gaseous-phase reactor / experimental design**

### Introduction

Lorsqu'on veut réaliser de manière sélective une substitution électrophile en *ortho* ou en *para* d'un OH phénolique on peut, soit utiliser des catalyseurs appropriés [1], soit envisager une protection de site par un groupement *tert*-butyle suivie d'une déprotection à l'aide d'une réaction de désalkylation. C'est ainsi que M Tashiro [2] obtient le 2,6-diméthylphénol avec un rendement de 78 % via la dé-*tert*-butylation du 4-*tert*-butyl-2,6-diméthylphénol dans le toluène en présence de  $\text{AlCl}_3$ . D'autres auteurs ont décrit pour ce type de réaction divers systèmes catalytiques utilisant des aluminosilicates [3], des oxydes métalliques (Zn, Fe, Mg, Mn) [4], des acides de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ) [5] ou des hétéropolyacides [6] avec des rendements atteignant au maximum 80 %.

Lors de travaux antérieurs nous avons établi que des sulfates métalliques sont des catalyseurs sélectifs d'*ortho*-alkylation de phénols [7]. Nous avons montré que ces mêmes catalyseurs permettent la désalkylation

*ortho* ou *para* de différents alkylphénols selon le schéma reporté figure 1.

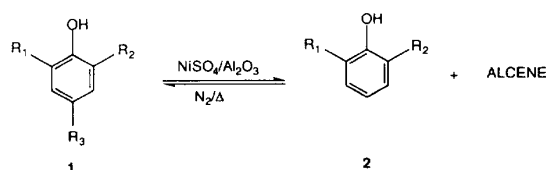


Fig 1. Schéma réactionnel.

Nous avons choisi la désalkylation du 4-*tert*-butyl-2,6-diméthylphénol comme réaction modèle. Ayant obtenu d'excellents rendements dès l'étude de faisabilité, nous avons étudié la sensibilité de ce nouveau procédé de désalkylation aux variations des conditions expérimentales à l'aide des techniques de plans d'expériences [8, 9], techniques qui permettent d'étudier simultanément plusieurs facteurs avec un nombre limité d'essais.

\* Correspondance et tirés à part

**Tableau I.** Facteurs expérimentaux et domaines de variation.

Facteurs expérimentaux		Niveau inférieur état codé (-1)	Niveau supérieur état codé (+1)
X <sub>1</sub>	Température	280 °C	330 °C
X <sub>2</sub>	Débit d'azote	20 mL/min	50 mL/min
X <sub>3</sub>	Poudre de quartz pour 1,5 g de catalyseur	0 g	20 g
X <sub>4</sub>	Durée d'addition de 1g de phénol 1	10 min	20 min

**Tableau II.** Plan d'expérimentation et résultats.

Ordre des essais (aléatoire)	Température (°C)	Débit de N <sub>2</sub> (mL/min)	Masse de quartz pour 1,5 g catal	Durée d'addition de 1 (min)	S <sub>2a</sub> (%)	TT <sub>1</sub> (%)
8	280	20	0	10	100	80
5	330	20	0	20	93	91
4	280	50	0	20	100	90
2	330	50	0	10	95	95
6	280	20	20	20	100	98
3	330	20	20	10	99	98
7	280	50	20	10	98	96
1	330	50	20	20	98	98
essais au centre du domaine						
9	305	35	10	15	97	97
10	305	35	10	15	98	95

## Partie expérimentale

### Appareillage

La réaction s'effectue dans un réacteur tubulaire à lit fixe placé dans un four à régulation électronique. Ce réacteur, spécialement adapté pour le traitement de réactifs solides, a été décrit dans des travaux antérieurs [10]. La montée en température se fait sous balayage d'azote jusqu'à la valeur désirée. Le réactif solide, en poudre, est alors introduit par le haut du réacteur avec un débit fixe. Il est aussitôt vaporisé puis entraîné par le courant d'azote à travers le lit catalytique, constitué soit du catalyseur seul, soit d'un mélange catalyseur/poudre de quartz (pour une quantité donnée de catalyseur, l'utilisation de poudre de quartz de granulométrie 0,1-0,5 mm augmente la hauteur du lit catalytique). Les produits formés sont récupérés par condensation dans un bain de glace puis analysés par CPG sur une colonne capillaire OV 1701.

Le taux de transformation  $TT_1$  du phénol 1 et la sélectivité  $S_i$  en chacun des produits phénoliques sont calculés de la façon suivante :

$$TT_1 = \frac{100 \sum n_i}{n_1 + \sum n_i} \quad S_i = \frac{100 n_i}{\sum n_i}$$

$n_1$  et  $n_i$  sont respectivement les nombres de moles du phénol 1 non transformé et de chacun des produits phénoliques  $i$  formés, rapportés à 100 g de produit brut obtenu :  $n_i = \frac{t_i}{M_i}$  avec  $t_i$  : pourcentage massique chromatographique et  $M_i$  : masse molaire du produit  $i$ .

### Préparation du catalyseur

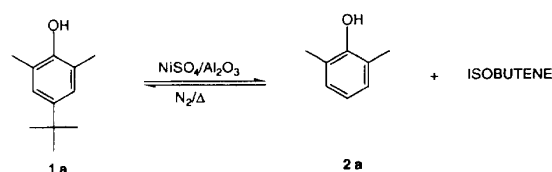
La préparation du catalyseur utilisé (sulfate de nickel et d'alumine  $\gamma$ ) est dérivée de celle décrite par Thor [1]. Le sulfate dissous dans un minimum d'eau est ensuite mélangé à l'alumine sous agitation mécanique; on obtient une pâte qui est d'abord séchée à l'étuve (100 °C pendant 10 h)

puis calcinée à 450-500 °C; le solide résultant est réduit en poudre fine puis stocké à l'abri de l'humidité de l'air.

### Mode opératoire

Pour effectuer l'étude de la désalkylation, nous avons choisi comme réaction modèle, la dé-*tert*-butylation du 4-*tert*-butyl-2,6-diméthylphénol. Par exemple, un gramme de ce phénol solide est introduit en 15 min sur un lit catalytique poudre de quartz/catalyseur (10 g pour 1,5 g) à la température de 305 °C sous atmosphère d'azote (avec un débit d'azote de 35 mL/min); on obtient un taux de transformation de 97,5 % et une sélectivité de 96 %.

### Étude de la dé-*tert*-butylation du 4-*tert*-butyl-2,6-diméthylphénol

**Fig 2.** Dé-*tert*-butylation du 4-*tert*-butyl-2,6-diméthylphénol 1a.

### Plan d'expériences

A partir des résultats d'une étude antérieure utilisant le même réacteur tubulaire [10] et d'essais préliminaires sur la dé-*tert*-butylation (fig 2) nous avons décidé d'examiner les quatre facteurs expérimentaux et leurs domaines de variation rassemblés au tableau I.

Le plan d'expérimentation décrit dans le tableau II est constitué de 8 essais selon Plackett et Burman [11] plus deux essais au centre du domaine expérimental.

Tableau III. Désalkylation de divers phénols.

Composé de départ	Produit majoritaire	Sélectivité en phénol (S <sub>2</sub> ) %	Taux de transformation (TT <sub>1</sub> ) %
4- <i>tert</i> -butylphénol	Phénol	95	95
2,6-di- <i>tert</i> -butylphénol	Phénol	80	81
4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol	Phénol	99,7	99,5
bisphénol A	Phénol	89	100
	(+ 3,5-diisopropylphénol)	11	

### Analyse des résultats

La sélectivité en 2,6-diméthylphénol est comprise entre 93 et 100 % et, excepté pour l'essai 8, le taux de transformation est supérieur à 90 %. Quand la sélectivité est inférieure à 100 %, les réactions secondaires observées proviennent soit de l'isomérisation catalytique du 2,6-diméthylphénol en 2,5-diméthylphénol, soit d'une réaction de transalkylation conduisant au 2-méthylphénol et au 2,4,6-triméthylphénol (ces produits ont été identifiés par couplage GC-FTIR). Ce type de réactions a déjà été signalé par Given [12]. D'autre part, nous avons vérifié par CPG qu'il ne se forme jamais de produits de polymérisation de l'isobutène comme nous l'avions observé dans l'isobutylatation de phénols dopés à l'acide sulfurique [13].

A l'examen du tableau des résultats il apparaît nettement que les essais se répartissent en deux groupes : avec ou sans dispersant. Dès lors il est inutile d'exploiter les résultats selon l'approche statistique traditionnelle [9]. Néanmoins nous reportons ici les modèles obtenus à partir des variables codées :

$$S_2(\%) = 98 - 1,5X_1 - 0,1X_2 + X_3 - 0,1X_4$$

$$TT_1(\%) = 93 + 2,4X_1 + 1,6X_2 + 4,4X_3 + 1,2X_4$$

Il est nécessaire de disperser le catalyseur et dans ce cas, la dé-*tert*-butylation est pratiquement quantitative quelles que soient les variations des autres facteurs expérimentaux dans le domaine expérimental étudié. Le meilleur compromis maximisant simultanément les deux réponses correspond à l'essai 6.

### Discussion

Etant donné qu'il n'y a pas de réactions secondaires de polymérisation à partir de l'isobutène, la position de l'équilibre ne dépend que des seuls facteurs étudiés. Ainsi, l'étude montre que globalement, le taux de transformation est favorisé par une élévation de la température puisqu'en moyenne ce taux augmente de 5 % quand la température passe de 280 à 330 °C, en accord avec l'endothermicité de la réaction de dé-*tert*-butylation ( $\Delta H \approx 84$  kJ/mol). Par contre, cela se fait au détriment de la sélectivité puisque dans le même temps celle-ci baisse d'environ 3 %. Cela est aisément explicable en remarquant que les réactions secondaires d'isomérisation et de transalkylation sur le noyau phénolique sont des réactions favorisées par une élévation de température [12].

De manière plus sensible, le taux de transformation est favorisé par une augmentation de la masse de quartz puisqu'on réalise un gain d'environ 9 % quand elle passe de 0 à 20 g. La dispersion du catalyseur à travers le support inerte que constitue le quartz favorise l'accessibilité des molécules de phénol **1** aux sites actifs du catalyseur et améliore les transferts de chaleur.

Par ailleurs, on constate que le taux de transformation augmente avec le débit d'azote, donc avec une diminution de la pression partielle en phénol **1**. Cela est en accord avec le fait que la réaction de désalkylation est une réaction équilibrée avec augmentation du nombre de molécules.

### Généralisation : application du procédé à divers phénols

En nous plaçant dans les conditions optimales obtenues précédemment, nous avons réalisé les réactions de désalkylation d'un certain nombre de phénols. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

On remarque que le rendement, c'est à dire le produit  $TT_1 \times S_2 \times 100$  %, est d'autant plus élevé que le groupe partant est plus ramifié. Effectivement, le 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol donne le meilleur rendement (environ 100 %). En ce qui concerne le 2,6-di-*tert*-butylphénol, de nombreuses réactions secondaires telles que monodé-*tert*-butylations et isomérisations diminuent considérablement la sélectivité. Quand à la transformation du bis-phénol A, son processus réactionnel passe probablement par la formation intermédiaire de phénol et de 4-isopropylphénol suivie de la dismutation de ce dernier en phénol et 3,5-diisopropylphénol.

### Conclusion

Le procédé de désalkylation catalytique des phénols que nous proposons conduit à des taux de transformation et des sélectivités élevés. Nous avons montré que pour un taux de dilution suffisant du catalyseur, le procédé proposé est peu sensible aux variations des conditions réactionnelles. C'est ainsi que, dans les conditions optimales atteintes, on obtient des sélectivités et des taux de transformation généralement supérieurs à 95 %. De plus, par rapport aux procédés traditionnels en phase liquide qui impliquent des opérations de séparation plus ou moins complexes, ces taux élevés permettent d'isoler facilement le produit de désalkylation qui est obtenu directement sous forme cristallisée avec déjà un haut degré de pureté.

## Références

- 1 Thor Y, Fumio N, *Bull Chem Soc Jpn* (1977) 50, 1, 10-13
- 2 Tashiro M, *Org Prep Proced Int* (1976) 8, 51-54 and 249-262; *Synthesis* (1979), 921-936
- 3 Kukui NM, Potolovskii LA, Vasilieva VN, *Neftepererab Neftekhim* (1973) 8, 30-31
- 4 Talley JJ, Evans IA, Lewis MD, Brevet américain n° 4 560 810 (1985)
- 5 Hofmann PS, Reiding DJ, Nauta THW, *Recl Trav Chim Pays-Bas* (1960) 79, 790
- 6 Kulivov SM, Kozhevnikov IV, Fomina MN, Krisin AP, *Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim* (1987) 4, 752-756
- 7 Lantéri P, Longeray R, Gauvrit J-Y, Yao B, Bassus J, Lamartine R, stratégies expérimentales et plans d'expériences pour l'optimisation et la modélisation de la synthèse du *N*-thymol en phase gazeuse. *Colloque Optimisation et Plans d'Expériences*, Paris CNAM, 27-28 juin 1995, pp 69-74
- 8 a) Lantéri P, Longeray R, Mathieu D, Phan Tan Luu R, *Cours de Chimie Industrielle*, Perrin R, Scharff JP Eds, *Méthodologie de la Recherche Expérimentale*, Masson, Paris, 1993  
b) Box GEP, Hunter WG, Hunter JS, *Statistics for Experimenters*, Wiley, New York, 1978
- 9 Phan Tan Luu R, Mathieu D, NEMROD (*New Efficient Methodology of Research using Optimal Design*) software, LPRAI, Université Aix-Marseille III
- 10 Bassus J, Lamartine R, Lantéri P, Longeray R, *New J Chem* (1993) 17, 413-420
- 11 Plackett RL, Burman JP, *Biometrika* (1946) 33, 305-325
- 12 a) Given PH, *J Appl Chem* (1957) 7, 172-182; *Chem Ind* (1956), 525  
b) Pigment I, Del Bel E, Neuworth BM, *J Am Chem Soc* (1954) 76, 6169
- 13 Lamartine R, Perrin R, *Can J Chem* (1972) 50, 2882