

УДК 547

Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, С. И. Агаджанян,
А. Г. Ахмадуллина, Н. А. Мукменева

**РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ОКИСЛЕНИЯ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА**

Ключевые слова: окисление, пространственно-затрудненные фенолы, дифенохинон, щелочной катализ.

Предложен способ получения гетерогенного щелочного катализатора окисления пространственно-затрудненных фенолов. Изучен поверхностный состав и стабильность предлагаемого гетерогенного щелочного катализатора. Показан принцип пространственной гидрофобизации щелочной поверхности катализатора

Keywords: oxidation, hindered phenols, diphenoquinone, alkaline catalyst.

A method for producing an alkaline heterogeneous catalyst for the oxidation of sterically hindered phenols. Surface composition and stability of the proposed heterogeneous alkaline catalyst. The principle of alkaline catalyst surface space hydrophobization.

Введение

Известно, что окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола (монофенола (I)) кислородом происходит в щелочной среде и протекает по анион-радикальному механизму через первичный промежуточный продукт окисления – фенокисьный радикал, который в дальнейшем претерпевает димеризацию по схеме 1 [1-3] с образованием 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона (дифенохинона (II)).

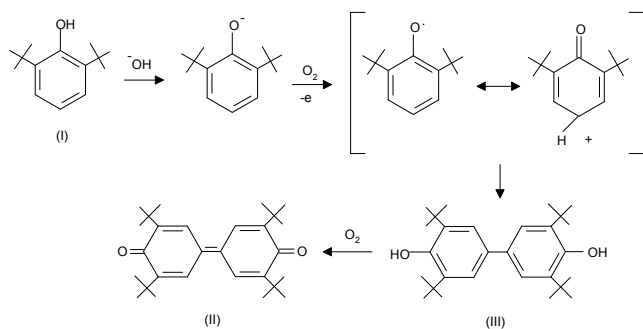


Схема 1

Основным недостатком окисления фенолов в щелочной среде является отсутствие эффективного способа регенерации щелочи, что вызывает необходимость ее последующей нейтрализации кислотой. Это приводит к непрерывному расходованию щелочи и кислоты и образованию большого объема стоков, к возрастанию эксплуатационных расходов при производстве антиоксиданта и загрязнению окружающей среды [4-6].

В связи с этим целесообразно развитие исследований по совершенствованию технологических свойств щелочного катализатора.

Экспериментальная часть

При проведении эксперимента в цилиндрический реактор барботажного типа

загружалось 50,0 мл толуола и 2,0 г (1,0 г) катализатора КГЩ. По достижении заданной температуры (90⁰С) в реактор загружалось 0,5 моль (5,0 г) монофенола (I) и подавался кислород со скоростью 3,0 л/ч. Скорость вращения мешалки составляла 1400 об/мин. Построение кинетических кривых осуществлялось по данным определения содержания 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона в пробах фотоколориметрическим методом. По окончании опыта выключались последовательно подача кислорода, магнитная мешалка с обогревом и после полного осаждения частиц катализатора углеводородная фаза при температуре не ниже 70⁰С отделялась декантацией от гетерогенного катализатора КГЩ. За полной осаждения катализатора КГЩ следили по изменению окраски водной вытяжки из толуола в присутствии фенолфталеина. Углеводородный слой охлаждали до комнатной температуры, выкристаллизовавшийся дифенохинон (II) отфильтровывали и сушили на воздухе. Во всех опытах использовался один и тот же гетерогенный катализатор КГЩ, промытый толуолом и высушенный на воздухе перед началом следующего эксперимента.

При проведении реакции синтеза катализатора КГЩ в реактор помещали 50,0 мл декана и 1,0 г твердого гидроксида натрия. Содержимое реактора перемешивали с помощью магнитной мешалки, увеличивая температуру раствора до заданного значения (выше 100⁰ С). При достижении заданной температуры раствора в реактор загружалось 0,5 г монофенола (I). Реакцию проводили при заданной температуре (выше 100⁰ С) не менее 30 минут. Выделяющаяся в ходе реакции вода отводилась через пробоотборное отверстие. Размер частиц катализатора КГЩ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии.

Для работы использовались следующие химические реагенты:

- толуол технический по ГОСТ 14710-78;
- 2,6-ди-трет-бутилфенол по ТУ 38.103378-86;
- натрия гидроокись (ч.д.а.) по ГОСТ 4328-77;
- кислород технический в баллонах по ГОСТ 5583-78.

Анализ катализатора методом электронной просвечивающей микроскопии проводился на приборе ЭММА-4 – просвечивающем электронном микроскопе – микроанализаторе.

Анализ катализатора методом сканирующей электронной микроскопии проводился на сканирующем электронном микроскопе EVO50 XVP фирмы ZEISS.

Начальная скорость реакции определялась по тангенсу угла наклона касательной к начальному отрезку кривой накопления дифенохинона (II).

Результаты и обсуждение

Известны работы [7-11] по окислению монофенола (I) до дифенохинона (II) и восстановление последнего монофенола (I) до 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (бисфенола (III)) в присутствии как твердых гидроксидов щелочных металлов, так и их водных растворов.

Исследование твердых гидроксидов щелочных металлов в этой реакции показало, что в процессе окисления монофенола (I) происходит постепенное разжижение твердого гидроксида за счет поглощения им образующейся при синтезе дифенохинона реакционной воды (II) в эквимолярном количестве. При этом твердый гидроксид щелочного металла постепенно разбавляется водой и переходит из гетерофазного (гетерогенное) в гомофазное состояние, снижая свою активность и теряя каталитическую стабильность.

С этих позиций целью работы явилось увеличение стабильности щелочного катализатора, и прежде всего, за счет предотвращения его дезактивации реакционной водой. При этом важно сохранение его в гетерогенно гетерофазном состоянии и обеспечение его полного отделения от реакционного раствора синтезированного продукта.

Реализация предложенного подхода может быть достигнута путем формирования защитного гидрофобного слоя на поверхности частиц твердого гидроксида щелочного металла, препятствующего доступу к ним молекул воды, образующихся в процессе окисления пространственно затрудненных фенолов.

Данная задача решена следующим образом: гидроксид щелочного металла в безводной углеводородной среде при температуре выше кипения воды (выше 100⁰С) при интенсивном перемешивании смешивался с экспериментально подобранным количеством монофенола (I). Последний реагировал с молекулами гидроксида металла по реакции 1. Образовавшиеся при этом феноляты щелочного металла, обладая поверхностно активными свойствами, ориентировались пространственно затрудненными гидрофобными группами в сторону

углеводородного растворителя, как это изображено на схеме 2, блокируя тем самым доступ молекулам воды к остальным гидрофильным молекулам твердого гидроксида в объеме частиц щелочного катализатора. Вода, выделяющаяся в процессе образования фенолятов по реакции 1, легко испарялась из растворителя, нагретого до температуры $\geq 100^{\circ}\text{C}$.

Проведенными экспериментами установлено (рис.1), что катализатор, полученный описанным способом, далее по тексту катализатор КГЩ (катализатор гетерогенный щелочной), обладает заметно более высокой активностью при окислении монофенола (I) кислородом до дифенохинона (II) по сравнению с обычным твердым гидроксидом натрия.

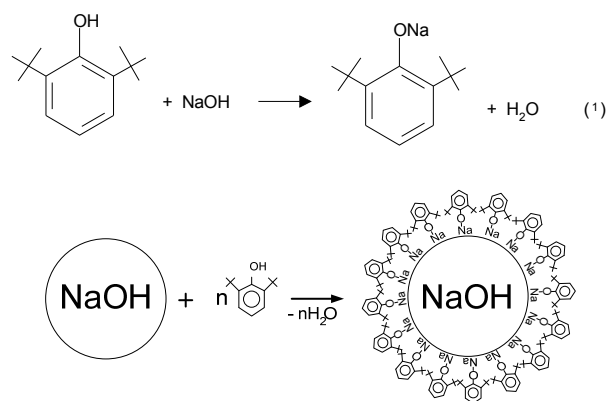


Схема 2

Как видно из сравнения кинетических кривых окисления монофенола (I) в присутствии КГЩ и исходного твердого гидроксида натрия (рис.1), они отличаются друг от друга своими начальными участками, а их конечные участки располагаются практически параллельно.

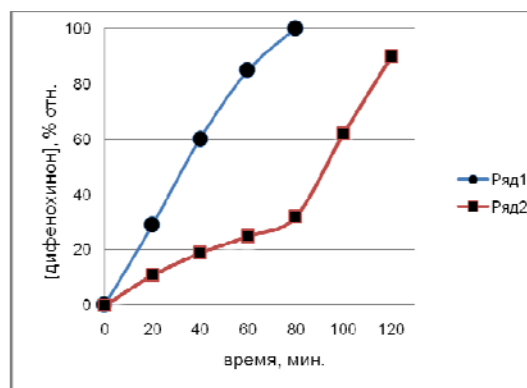


Рис. 1 - Окисление монофенола (I) в присутствии катализатора КГЩ и твердого гидроксида натрия, где Ряд1 – КГЩ, Ряд2 – тв. NaOH

Окисление монофенола (I) проводилось в присутствии 1,0 г катализатора КГЩ и твердого мелкоизмельченного гидроксида натрия (для сравнения).

Наблюдаемый в присутствии твердого гидроксида натрия низкий выход дифенохинона (II)

на начальном участке кинетической кривой, по-видимому, связан с непосредственным взаимодействием монофенола (I) с незранированным гидроксидом натрия с образованием фенолятов натрия с участием последних дальнейший синтез дифенохинона (II) идет примерно с такой же скоростью, как и в присутствии готового КГЩ (второй участок кривой на рис.1).

Образование суспензии фенолятов в начальный период окисления монофенола (I) в присутствии твердого гидроксида натрия наблюдалось и визуально. В присутствии экранированного фенолятами катализатора КГЩ не происходило образования суспензии фенолятов, затрудняющих перемешивание реакционной смеси и ухудшающих гидродинамический режим в реакторе.

Из рис. 1 видно, что в присутствии КГЩ окисление монофенола (I) с образованием дифенохинона (II) идет интенсивно с самого начала реакции.

При сравнительном исследовании стабильности работы твердого гидроксида натрия и катализатора КГЩ в процессе окисления монофенола (I) было установлено (рис.2), что твердый гидроксид натрия постепенно разжижается и довольно быстро снижает свою активность от опыта к опыту. Это свидетельствует о том, что феноляты натрия, образующиеся на начальном этапе реакции окисления монофенола (I) на твердом гидроксиде натрия, не способны обеспечить надежную изоляцию частиц твердой щелочи от реакционной воды, накапливающейся в толуоле при температуре синтеза $\leq 90^\circ\text{C}$.

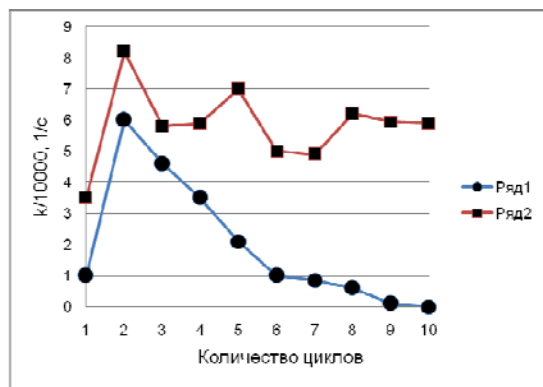


Рис. 2 - Сравнение стабильности катализаторов КГЩ и твердого NaOH в реакции окисления монофенола (I) в течение 10 циклов, где Ряд1 – тв. NaOH, Ряд2 – КГЩ

Значительное увеличение величины константы скорости реакции окисления монофенола (I) в присутствии катализаторов КГЩ и твердого гидроксида натрия при переходе от первого цикла ко второму объясняется появлением в возвратном безводном толуоле до 0,125 моль/л растворенного количества продукта реакции дифенохинона (II), ускоряющего окисление монофенола (I) [12]. Появление дифенохинона (II) в возвратном толуоле связано с неполным выделением его в процессе кристаллизации.

Возвратный толуол перед каждым опытом подвергался осушке от растворенной реакционной воды методом ее азеотропной отгонки, что позволило изучить поглощение реакционной воды катализаторами только в период проведения самой реакции окисления монофенола (I).

В отличие от гидроксида натрия, полученный катализатор КГЩ обладает значительно более высокой стабильностью. Снижение активности катализатора КГЩ в течение 10 циклов составило не более 9.1% отн. (рис.2), в то время как активность гидроксида натрия за это время снизилась почти до нуля.

Приведенные на рис. 1 и 2 результаты свидетельствуют о целесообразности предварительной обработки частиц твердой щелочи монофенолом (I) в безводном углеводородном растворителе при температуре выше 100°C . При этом формируется надежный защитный гидрофобный слой фенолятов натрия на поверхности твердой щелочи, препятствующий поглощению вновь синтезированным щелочным катализатором КГЩ реакционной воды, накапливающейся в растворителе, и, тем самым, образованию суспензии фенолятов при синтезе дифенохинона (II).

Изучение образцов катализатора КГЩ методом просвечивающей электронной микроскопии показало структурное образование частиц твердого гидроксида натрия, покрытых предположительно тонкой пленкой гидрофобного слоя фенолятов (рис. 3). Как видно из снимка, катализатор КГЩ представляет собой частицы псевдоглобулярной формы размером от 150 до 1300 нм, окантованные полупрозрачным просветленным поверхностным слоем (предположительно фенолятом натрия), внутри которых четко просматриваются темные включения (предположительно – частицы твердого гидроксида натрия).

Для более точного подтверждения наличия поверхностного гидрофобного углеводородного слоя образцы катализатора КГЩ были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа, позволяющего осуществить фазовый элементный анализ поверхности. Так из табл. 1 видно, что поверхность катализатора КГЩ характеризуется следующим составом основных элементов: углерод от 26,66 до 65,90 % вес, натрий от 9,41 до 42,50 % вес и кислород от 32,86 до 39,15% вес. Появление значительного количества углерода на поверхности частиц катализатора КГЩ доказывает наличие в нем углеводородного слоя, а различное содержание натрия указывает на неполное заполнение поверхности катализатора углеводородным слоем.

Однако, следует заметить, что, несмотря на довольно длительное сохранение активности катализатора КГЩ при многократном использовании (в течение 10 циклов), его способность к осаждению со временем ухудшается, а объем увеличивается. Это может быть объяснено

механическим разрушением катализатора КГЩ по схеме 3 на более мелкие частицы, с формированием незащищенных гидрофобным слоем фенолятов поверхностей NaOH, ставших доступными для молекул реакционной воды, а также изначально неполным заполнением поверхности катализатора КГЩ углеводородным слоем, что подтверждается различным содержанием натрия на его поверхности (табл. 1).

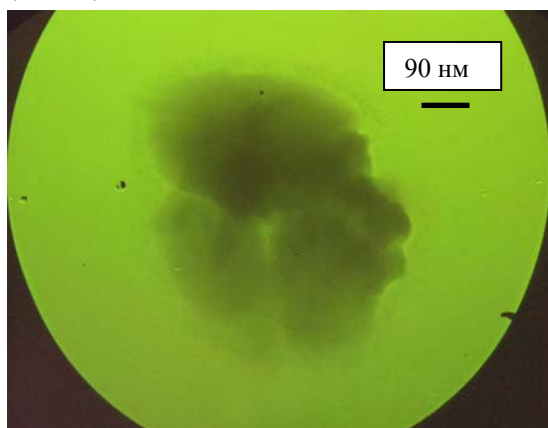


Рис. 3 - Изображение катализатора КГЩ (увеличение 103000), полученное методом просвечивающей микроскопии

Таблица 1- Элементный анализ состава поверхностного слоя катализатора КГЩ

Элемент	Количество, % масс	Элемент	Количество, % масс	Элемент	Количество, % масс
Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
C	18,70	C	57,39	C	47,73
Na	42,50	Na	9,41	Na	12,35
O	37,27	O	32,86	O	39,15
Примесные включения					
S	0,35	Si	0,10	Si	0,09
K	1,18	S	0,08	K	0,04
		K	0,09	Mn	0,06
		Mn	0,08	Cu	0,06

Таким образом, разработанный нами состав и способ приготовления гетерогенного катализатора КГЩ обеспечивают его высокую активность в реакции окисления монофенола (I) молекулярным кислородом и относительную устойчивость к воздействию влаги. Щелочной катализатор КГЩ не растворим в реакционном растворе, легко и достаточно быстро отделяется от него гравитационным осаждением, что исключает его потери, обеспечивает чистоту получаемого дифенохинона (II) без его дополнительной отмычки и сводит к минимуму расход

реагентов и образование стоков в процессе синтеза.

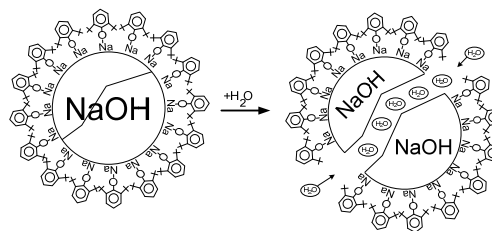


Схема 3

Литература

1. Shanina, E.L. Peculiarities of inhibiting the autooxidation of solid polypropylene with 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) / E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mekmeneva // Polym. Degrad. Stab. 1996.- V.51. - P.51-56.
2. Бучаченко, А.Л. Стабильные радикалы / А.Л. Бучаченко. - М.: Наука, 1963. - 172с.
3. Karasch M.S. Reactions of hindered phenols. I. Reactions of 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert-butylidiphenylmethane / M.S. Karasch, B.S. Jochi // J. Org. Chem. 1957. V.22 N11. P.1439-1443.
4. Пат. 1224380 Gb, МКИ C07C37/07. Process for the production of bisphenols / Ethyl Corp.; заявитель и патентообладатель Ethyl Corp. - Оpubл. 10.03.1971 .
5. Пат.4338347 JP, МКИ C07C37/00. Production of 4,4'-biphenols / INABA Masashi; Mitsune Norioki; Mizutani Mamoru; заявитель и патентообладатель Mitsubishi Petrochemical CO. - Оpubл. 25.11.1992.
6. Пат. 20040038607 JP, МКИ C07C37/11. Continuous preparation method of 3,3',5,5'-tetra-t-butyl-4,4'-biphenol to obtain high selectivity with inhibiting generation of by-products / Kawahara Mikio; заявитель и патентообладатель Honshu Chemical IND. - Оpubл. 08.05.2004.
7. Пат. 3562338 US, МКИ C07C37/00. Process for producing 4,4'-bis(2,6-dihydrocarbylphenol) / Zaweski E.F., Mich R.O.; заявитель и патентообладатель Zaweski E.F., Mich R.O. - Оpubл. 09.02.1971.
8. Пат. 4238627 US, МКИ C07C37/00. Oxidative process for preparing substituted biphenols / Reichle Walter T.; заявитель и патентообладатель Union Carbide Corporation. - №05/961472; заявл. 16.11.1978; опубл. 09.12.1980.
9. Пат. 4847434 US, МКИ C07C37/11. Biphenols process / Mina George L., Goins Dixie E., Gramling John S.; заявитель и патентообладатель Ethyl Corporation. - №07/146428; заявл. 21.01.1988; опубл. 11.07.1989.
10. Пат. 1810325 SU, МКИ C07C50/08. Способ получения 3,3', 5, 5'-тетра-tert-бутил-4,4'-дифенохинона / А.А. Кутырев, И.Ю. Логотов, А.Г. Ликумович, Б.И. Пантук, Г.И. Рутман; заявитель и патентообладатель КХТИ им. С.М. Кирова. - №4839157; заявл. 04.04.1990; опубл. 23.04.1993.
11. Ахмадуллина, А.Г. Гетерогенно-каталитическое окисление 2,6-ди-tert-бутилфенола до 3,3',5,5'-тетра-tert-бутил-4,4'-дифенохинона с использованием полимерного катализатора на основе тетрахлорфталоцианина кобальта / А.Г. Ахмадуллина, и др. // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2009. - №2. - С. 64-70.

© Р. М. Ахмадуллин – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ahmadullinr@gmail.com; Д. Р. Гатиятуллин – асп. той же кафедры; С. И. Агаджанян – вед. научн. сотр. той же кафедры; А. Г. Ахмадуллина – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., предприниматель; Н. А. Мукменева – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.