

Синтез и свойства титансодержащего катализатора окисления пространственно затрудненных фенолов

© Ахмадуллин Ренат Маратович,¹⁺ Гатиятуллин Динар Равилевич,¹
Момзяков Александр Александрович,¹ Агаджанян Светлана Ивановна,^{1*}
Ахмадуллина Альфия Гариповна² и Мукменева Наталия Александровна^{1*}

¹ Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.
Тел.: (843) 231-42-13. E-mail: ahmadullinr@gmail.com

² Индивидуальный предприниматель. Ул. Ю. Фучика, 44-132. г. Казань, 420139. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 269-25-28. E-mail: ahmadullins@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

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

Аннотация

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.

Введение

Обеспечение независимости отечественного производства синтетических каучуков и полиолефинов от импортных поставок антиоксидантов, разработка безотходных способов их получения и улучшение экологической составляющей, как самих антиоксидантов, так и технологии их производства – являются важными и актуальными научно-техническими задачами. Большой теоретический и практический интерес с этих позиций представляет антиоксидант 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинон [1], доступным сырьем, для производства которого, является 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, получаемый на ОАО Стерлитамакский нефтехимический завод.

С целью совершенствования предложенного в работе [2] гетерогенного щелочного катализатора (КГЩ) окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола необходимо было найти способ повышения его прочностных характеристик, обеспечивающих стабильное осаждение и постоянный объем в углеводородной среде.

Экспериментальная часть

Синтез титансодержащего катализатора КГЩТi. 1.0 г твердого гидроксида натрия и 0.1 г оксида металла в 50 мл декана загружали в реактор и перемешивали с помощью магнитной мешалки, увеличивая температуру раствора до заданного значения (выше 100 °С). При достижении нужной температуры раствора в реактор вводили 0.5 г 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (монофенола I) и реакционную массу перемешивали не менее 30 минут. Выделяющаяся в ходе реакции вода отводилась через пробоотборное отверстие. Получаемый катализатор хранился в слое углеводородного растворителя. Размер частиц катализатора КГЩТi определяли методом просвечивающей электронной микроскопии.

Проведение эксперимента. В цилиндрический реактор барботажного типа загружали 50.0 мл толуола и 1.0 г катализатора КГЩТi. По достижении заданной температуры (90 °С) в реактор добавляли 0.5 моль (5.0 г) монофенола I и подавали кислород с расходом 15.0 л/ч. Скорость вращения мешалки составляла 1400 об/мин.

Построение кинетических кривых осуществлялось по данным определения содержания 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона (дифенохинона II) в пробах фотоколориметрическим методом. г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © Бутлеровские сообщения. 2012. Т.30. №6. _____ 89

По окончании опыта выключались последовательно подача кислорода и магнитная мешалка с обогревом. После полного осаждения частиц катализатора углеводородная фаза при температуре не ниже 70 °С отделялась декантацией от гетерогенного катализатора КГЦТi.

За полнотой осаждения катализатора КГЦТi следили по изменению окраски водной вытяжки из толуола в присутствии фенолфталеина. Углеводородный слой охлаждали до комнатной температуры, выпавший в осадок дифенохинон II отфильтровывали и сушили на воздухе.

Во всех последующих опытах использовался один и тот же гетерогенный катализатор КГЦТi, промытый толуолом и высушенный на воздухе перед началом каждого эксперимента.

Для работы использовались следующие химические реагенты:

Титана(IV) окись (ч) по ГОСТ 9808-84.

Толуол технический по ГОСТ 14710-78.

2,6-ди-*трет*-бутилфенол по ТУ 38.103378-86.

Натрия гидроксид (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.

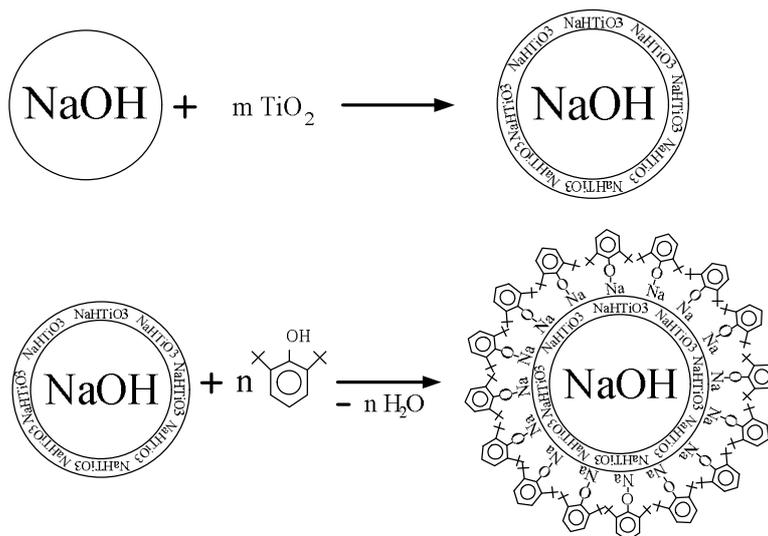
Результаты и обсуждение

Из литературы [3] известно, что двуокись титана, реагируя с гидроксидом натрия, способна образовывать на поверхности твердой щелочи прочную пленку метатитаната натрия по реакции 1, не растворимую в воде и углеводородах:



Исходя из этого, можно предположить, что предварительная обработка частиц твердого гидроксида натрия двуокисью титана могла бы упрочить частицы катализатора КГЦ щелочной пленкой образующегося метатитаната натрия по схеме.

Схема



С учетом выше изложенного, для улучшения физико-механических свойств частиц катализатора КГЦ в его состав был введен связующий агент в виде порошка двуокиси титана.

Сравнение каталитической активности исходного катализатора КГЦ и КГЦ, модифицированного двуокисью титана (далее по тексту КГЦТi), показало незначительное влияние модификации диоксидом титана на каталитическую активность КГЦТi при окислении монофенола I (рисунок).

Проведение модельного опыта по окислению монофенола **I** в присутствии 5.0 г метатитаната натрия (продукта взаимодействия двуокиси титана с поверхностным слоем твердого гидроксида натрия) в течение 300.0 мин. показало образование дифенохинона **II** в количестве менее 0.1% отн.

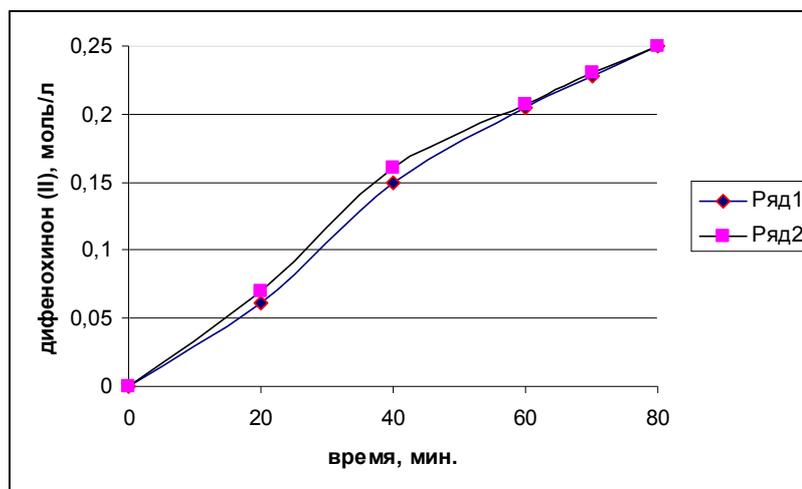


Рисунок. Окисление монофенола **I** в присутствии катализаторов КГЩ и КГЩТ_i, где ряд 1 – в присутствии катализатора КГЩ, ряд 2 – в присутствии катализатора КГЩТ_i

В то же время модификация структуры КГЩ двуокисью титана привела к значительному улучшению осаждения частиц катализатора КГЩТ_i от углеводородного реакционного раствора, к стабилизации его исходного объема и каталитической активности при многократном использовании (табл. 1).

Табл. 1. Исследование стабильности работы катализатора КГЩТ_i

| Количество циклов | Время 100%-ной конверсии монофенола I , мин. | Количество циклов | Время 100%-ной конверсии монофенола I , мин. |
|------------------------|---|------------------------|---|
| 1 | 50 | 11 | 50 |
| 2 | 25 | Осушка толуола от воды | |
| 3 | 25 | 12 | 25 |
| 4 | 25 | 13 | 25 |
| 5 | 35 | 14 | 25 |
| 6 | 70 | 15 | 35 |
| Осушка толуола от воды | | 16 | 60 |
| 7 | 25 | Осушка толуола от воды | |
| 8 | 25 | 17 | 25 |
| 9 | 25 | 18 | 25 |
| 10 | 30 | 19 | 25 |

Полученный результат свидетельствует о том, что пленка метатитаната натрия, будучи неактивной в реакциях окисления пространственно затрудненных фенолов, создает лишь каркас катализатора, частично покрывая его поверхность, а алкилированный фенол заполняет свободные участки поверхности, образуя каталитически активные центры.

В табл. 1. представлены результаты проверки работоспособности каталитической системы КГЩТ_i за 19 циклов окисления монофенола **I**.

Все опыты проводились в одном и том же растворе толуола. По окончании каждого опыта реакционный раствор отстаивался от гетерогенного катализатора КГЩТ_i и отделялся от него методом декантации. Углеводородную фазу охлаждали до комнатной температуры, выкристаллизовавшийся дифенохинон **II** отфильтровывали, а толуольный фильтрат с остатками растворенного дифенохинона **II** возвращали в реактор с катализатором КГЩТ_i.

Опытами установлено (табл. 1), что реакционная вода, образующаяся в процессе окисления монофенола **I**, не поглощается катализатором КГЩТ_i, а накапливается в толуоле. Катализатор КГЩТ_i не разжижается при насыщении толуола влагой.

В отличие от незкранированного твердого гидроксида натрия он сохраняет свой первоначальный вид, что является практическим подтверждением эффективности защитного гидрофобного слоя фенолята и упрочняющего пленочного слоя метатитаната натрия на поверхности частиц твердого гидроксида натрия в составе модифицированного катализатора КГЦТi.

Из данных табл. 1 видно, что при достижении критической концентрации воды в толуоле скорость окисления монофенола I снижается под воздействием влаги, накопившейся в растворителе. После отгонки реакционной воды из толуола активность катализатора КГЦТi полностью восстанавливается.

Модифицированный двуокисью титана катализатор КГЦТi представляет собой твердые полидисперсные частицы бурого цвета размером от 150 нм до 1300 нм и плотностью 2.0-2.5 г/см³. Согласно литературным данным для частиц диаметром менее 100.0 мкм, к которым относится исследуемый катализатор КГЦТi, в большинстве случаев реализуется кинетическая область реакции, и внутренняя поверхность гетерогенных катализаторов используется полностью [4].

Для оценки количества монофенола I, содержащегося в защитном гидрофобном слое фенолятов на поверхности щелочного катализатора КГЦТi, была экспериментально определена разница между исходным количеством взятого монофенола I и фактическим выходом дифенохинона II, образовавшимся за счет окисления избыточного монофенола I, оставшегося после гидрофобизации поверхности катализатора КГЦТi.

Таким образом, экспериментально подобранным методом было установлено, что для гидрофобизации поверхности 1.0 г катализатора КГЦТi необходимо в среднем 0.035 г монофенола I (табл. 2).

Табл. 2. Необходимое количество монофенола I, расходуемого на гидрофобизацию поверхности катализатора КГЦТi

| Количество КГЦТi, г | Количество монофенола I, г | Количество монофенола I, расходуемое на гидрофобизацию 1.0 г КГЦТi, г |
|---------------------|----------------------------|---|
| 5.0 | 0.5 | 0.035 |
| 4.0 | 0.5 | 0.038 |
| 3.0 | 0.5 | 0.031 |

Табл. 3. Элементный анализ состава поверхностного слоя катализатора КГЦТi

| Элемент | Количество, % масс. | Элемент | Количество, % масс. | Элемент | Количество, % масс. |
|---------------------|---------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| Образец №1 | | Образец №2 | | Образец №3 | |
| C | 43.15 | C | 34.82 | C | 13.72 |
| Na | 1.89 | Na | 14.54 | Na | 16.33 |
| O | 43.53 | O | 44.27 | O | 43.56 |
| Ti | 0.18 | Ti | 5.13 | Ti | 23.48 |
| Примесные включения | | | | | |
| Al | 0.43 | Al | 0.20 | Si | 0.24 |
| Si | 9.33 | Si | 0.37 | S | 0.13 |
| S | 0.03 | S | 0.14 | Cl | 0.44 |
| Cl | 0.09 | K | 0.46 | K | 1.09 |
| K | 1.08 | Ga | 0.06 | Cu | 0.29 |
| Sr | 0.28 | | | Ga | 0.05 |
| | | | | Br | 0.66 |

Дополнительное изучение гидрофобного углеводородного слоя образцов катализатора КГЦТi было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа с фазовым элементным анализом состава поверхности.

Так, из табл. 3 видно, что поверхность катализатора КГЦТi включает в себя следующий состав основных элементов: углерод от 13.72 до 43.15 % масс., натрий от 1.89 до 16.33 % масс., кислород от 43.53 до 44.27 % масс. и титан от 0.18 до 23.48 % масс.

Наличие углерода на поверхности свидетельствует о присутствии на ней углеводородного слоя. Содержание натрия на поверхности гетерогенного катализатора КГЦТi составляет от 1.89 до 16.33 % масс., что ниже, чем в катализаторе КГЦ (от 9.41 до 42.50 % масс.).

Это свидетельствует о более полном заполнении поверхности твердого гидроксида натрия в КГЦТi гидрофобным слоем, включающем в себя как органическую составляющую в виде фенолята натрия, так и неорганическую составляющую – в виде пленки метатитаната натрия и непрореагировавшего диоксида титана, чем в КГЦ.

Выводы

Разработанный состав и способ приготовления гетерогенного катализатора КГЦТi обеспечивают его стабильно высокую активность в реакции окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола молекулярным кислородом и устойчивость к воздействию влаги. Модифицированный щелочной катализатор КГЦТi не растворим в реакционном растворе, легко и достаточно быстро отделяется от него гравитационным осаждением, что исключает его потери, обеспечивает чистоту получаемого 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона без его дополнительной отмывки и сводит к минимуму расход реагентов и образование стоков в процессе синтеза.

Литература

- [1] Ахмадуллин Р.М., Нугуманова Г.Н., Мукменева Н.А., Бухаров С.В. и др. Особенности стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол). *Каучук и резина*. **2006**. №10. С.14-17.
- [2] Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Агаджанян С.И., Ахмадуллина А.Г., Мукменева Н.А. Разработка модифицированного щелочного катализатора окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. *Вестник казанского технологического университета*. **2012**. Т.15. №2. С.37-41.
- [3] Троицкий И.А., Железнов В.А. *Металлургия Алюминия*. М.: «Металлургия». **1977**. С.392.
- [4] Крылов О.В. *Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов*. М.: ИКЦ «Академкнига». **2004**. С.202-203.