

Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, А. Г. Ахмадуллина,
Л. В. Верижников, Н. А. Мукменева

ЩЕЛОЧНОЙ ГЕТЕРОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА ДО 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛДИФЕНОХИНОНА

Ключевые слова: 2,6-ди-трет-бутилфенол, окисление, пространственно-затрудненные фенолы, 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинон, 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол), щелочной гетерофазный катализ, продукты глубокого окисления сернистых соединений.

Рассмотрен щелочной катализатор окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола. Изучен его состав, исследованы кинетические закономерности синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинона с использованием новой гетерофазно-каталитической системы.

Keywords: 2,6-di-tert-butylphenol, oxidation, sterically hindered phenols, 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenquinone, 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol), alkaline heterophasic catalysis, deep sulfur compounds oxidation products.

Alkaline catalyst for 2,6-di-tert-butylphenol oxidation is considered. The composition of the heterogeneous catalytic system and kinetic laws of 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenquinone synthesis using these catalyst were studied.

Введение

Важными и актуальными научно-техническими задачами являются максимальная интенсификация процессов, разработка технологий с минимальным количеством отходов, улучшение экологической составляющей их производства. Под эти задачи подпадают также существующие и разрабатываемые технологии получения антиоксидантов.

Соединения класса пространственно-замещенных фенолов обладают низкой токсичностью и высокими показателями антиокислительной активности. Поэтому они допущены к применению в изделиях для медицинской и пищевой промышленности [1,2].

Большой теоретический и практический интерес с этих позиций представляет антиоксидант 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)- бисфенол (I) и его промежуточный продукт 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинон- дифенохинон (II) [3]. В предыдущих работах [4,5] показана эффективность использования и механизм их действия в качестве антиоксиданта синтетических каучуков общего назначения СКИ-3, СКДН и др.

Ранние исследования свидетельствуют, что окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола- монофенол (III)кислородом в щелочной среде протекает по анион-радикальному механизму одноэлектронного переноса через первичный промежуточный продукт окисления – феноксильный радикал, который в дальнейшем претерпевает димеризацию с образованием дифенохинона (II) [6-9].

Основными недостатками окисления фенолов в щелочной среде являются недостаточно высокая скорость окисления и отсутствие эффективного способа регенерации щелочи, что вызывает необходимость ее последующей нейтрализации кислотой. Это приводит к непрерывному расходованию щелочи и кислоты, образованию большого объема стоков, возрастанию эксплуатационных расходов, повышению

металлоемкости припроизводстве антиоксиданта, а также загрязнению окружающей среды [10-15].

Учитывая существующие проблемы и перспективность использования дифенохинона (II) и бисфенола (I) в промышленности синтетических каучуков, полиолефинов и моторных масел, актуальным является продолжение исследований, посвященных разработке эффективной и малоотходной технологии их синтеза.

Экспериментальная часть

Проведение эксперимента. В цилиндрический реактор барботажного типа загружают 50,0 мл толуола,добавляют0,022 моль монофенола (III)и 0,0012 моль дифенохинона (II). По достижении заданной температуры (85°C) в реактор вводят катализатор и подают кислород с расходом 500 ч⁻¹. Скорость вращения магнитной мешалки составляет 1400 об/мин.

Построение кинетических кривых накопления дифенохинона (II) осуществляется по данным светопоглощения реакционных растворов дифенохинона (II) в пробах фотоколориметрическим методом на спектрофотометре Экрос ПЭ5300В при длине волны $\lambda=540$ нм.

После завершения процесса окисления и отстаивания, реакционная масса представляет собой 2 слоя, верхний слой (углеводородная фаза) при температуре не ниже 70°C отделяется от нижнего слоя(жидкого катализатора).

Анализ компонентного состава реакционной смеси проводился на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000. Для определения состава исследуемого катализатора КОФ (катализатор окисления фенолов) проводился хромато-масс-спектрометрический анализ на приборе GCMS 2010 Plus Shimadzu (Япония). Идентификация компонентов проводилась с использованием библиотеки масс-спектров NIST-11.

Результаты и обсуждение

Исследуемый катализатор КОФ является отходом производства щелочной гетерогенно-каталитической демеркаптанзации углеводородов, а именно бутановой фракции на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» [16], с концентрацией общей щелочи не менее 30%, в состав которого входят продукты глубокого окисления сернистых соединений и продукты, экстрагируемые щелочным раствором из прямогонной бензиновой фракции. Использование предлагаемой каталитической системы в реакции окисления монофенола (III), благодаря ее хорошему расслоению, позволяет разделить реакцию массу и катализатор до температуры кристаллизации дифенохинона, что позволяет исключить из схемы синтеза неэкологичную стадию нейтрализации щелочного катализатора в реакционной смеси.

Хромато-масс-спектрометрическим анализом определен качественный состав катализатора КОФ, выявлены следующие соединения: этанол, уксусная кислота, пропионовая кислота, этиленгликоль, пропиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилсульфон, метиловый эфир метансульфокислоты, этилметилсульфон, метилметантиосульфат, 5-оксогексановая кислота.

На основании полученных данных, можно предположить, что в реакции окисления монофенола (III) в дифенохинон (II) каталитическое действие оказывают продукты, образующиеся в результате глубокого окисления сернистых соединений в составе углеводородов.

Для сравнения эффективности предлагаемого катализатора КОФ были проведены опыты с чистыми водно-щелочными растворами на основе гидроксида калия разной концентрации. Выбор гидроксида калия в качестве щелочного агента обусловлен его использованием на установке сероочистки бутанов ООО «ЛУКОЙЛ-НГНОС» [16].

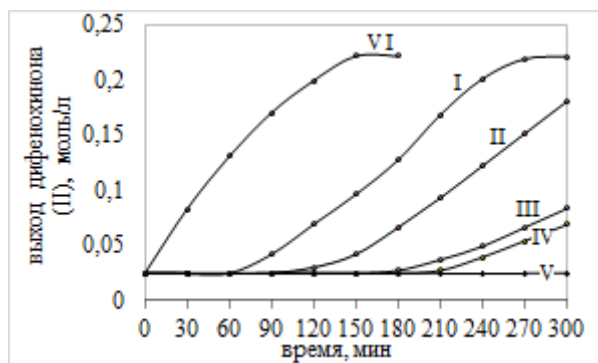


Рис. 1 - Зависимость выхода дифенохинона (II) от времени при окислении монофенола (III) водным раствором гидроксида калия разной концентрации и катализатором КОФ объемом 1,0 мл, I - 60% КОН, II - 50% КОН, III - 40% КОН, IV - 30% КОН, V - 20% КОН, VI - КОФ, температура реакции 85°C, скорость вращения мешалки 1400 об/мин

Из рис.1 видно, что выход дифенохинона (II) существенно зависит от концентрации щелочного раствора: чем выше концентрация, тем выше скорость. Из испытанных щелочных растворов наилучшими каталитическими свойствами обладает 60% водный раствор гидроксида калия, который, однако, значительно уступает по активности предлагаемому катализатору КОФ, т.е. одной щелочи для интенсивного окисления монофенола (III) недостаточно.

Газохроматографические данные анализа реакционной массы до и после окисления монофенола (III) в присутствии 60% водного раствора гидроксида калия и в присутствии катализатора КОФ, представленные в таблице 1, показали, что конверсия по монофенолу (III) в процессе его окисления в присутствии КОФ составила не менее 98,4%, селективность по дифенохинону (II) 85-90%, по 2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинону (далее 1,4-БХ (IV)) около 5% и по бисфенолу (I) до 10%. Следует также отметить, что максимальная конверсия по монофенолу (III) в присутствии катализатора КОФ достигается существенно быстрее, чем для 60% водного раствора КОН.

Таблица 1 - Количественное содержание исходных и конечных продуктов реакции окисления монофенола (III) кислородом в присутствии в качестве катализатора 60% водного раствора гидроксида калия и катализатора КОФ

Компонент	КОФ		60% КОН	
	время, мин			
	0	150	0	300
	Концентрация, мг/дм ³			
монофенол (III)	1026,5	0,8	1020,0	12,3
1,4-БХ (IV)	5,2	49,1	3,8	47,8
дифенохинон (II)	108,7	983,0	112,5	1012,4
бисфенол (I)	7,2	110,9	5,7	66,9

Четырехкратный отбор катализатора КОФ в течение одного года, с промежутком отбора в три месяца, подтвердил воспроизводимость каталитической активности и селективности в реакции окисления монофенола (III) до дифенохинона (II).

Для установления причины ускоряющего действия катализатора КОФ на окисление монофенола (III) исследовано влияние на его скорость индивидуальных сернистых соединений: диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилсульфона (ДМС) (рис.2), идентифицированных в каталитической системе методом хромато-масс-спектрометрии.

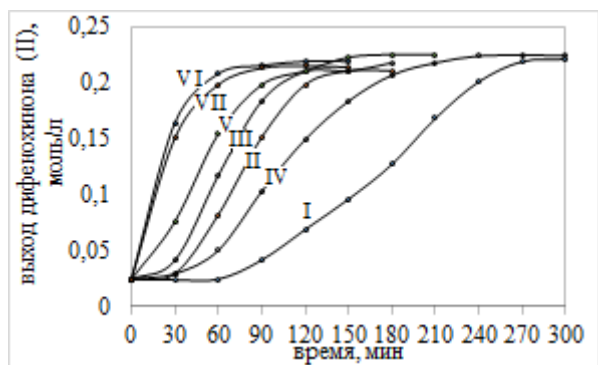


Рис. 2 - Влияние природы и количества сераорганических соединений в составе 1,0 мл 60%-ого водного раствора гидроксида калия на выход дифенохинона (II), I - холостой опыт; II - 0,25 мл ДМСО; III - 0,5 мл ДМСО; IV - 0,5 г ДМС; V - 1,0 г ДМС; VI - 0,5 мл ДМСО, 1,0 г ДМС; VII - 5,0 мл КОФ, температура реакции 85°C, скорость вращения мешалки 1400 об/мин

Начальные скорости исследуемой реакции в модельных системах показывают, что индивидуальные компоненты (диметилсульфоксид или диметилсульфон) в составе 60% водного раствора гидроксида калия катализируют окисление, но их активность ниже активности катализатора КОФ и реакция в присутствии индивидуальных компонентов катализатора идет с небольшим индукционным периодом. В связи с этим проведена реакция в присутствии обоих компонентов, содержащихся в катализаторе, приблизив тем самым состав модельного щелочного раствора к составу катализатора КОФ.

Как видно из рис.2, введение в реакционную смесь одновременно двух компонентов приводит к значительно большему ускорению реакции, сопоставимому со скоростью в присутствии катализатора КОФ, а также к устранению индукционного периода окисления монофенола (III), что характерно для реакции в присутствии катализатора КОФ.

Известно, что диметилсульфоксид является эффективным окисляющим агентом в присутствии основания, в том числе, и для окисления первичных и вторичных спиртов [17-19]. В то же время известно, что для сульфонов характерна высокая химическая и термическая стабильность. Сульфоны устойчивы к окислению, а их восстановление до сульфидов осуществляется с трудом [20]. Нами экспериментально показано, что при окислении монофенола (III) диметилсульфоксидом и диметилсульфоном в среде аргона (рис.3) без добавления щелочи в течение первых 60 минут реакция не идет. Однако добавление 1,0 мл 60% КОН на 60 минуте приводит к началу протекания реакции окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола в отсутствие кислорода. При этом в присутствии диметилсульфоксида скорость реакции несколько выше, чем в присутствии диметилсульфона. Это показывает, что в сильнощелочной среде за счет образования феноксистильного аниона одноэлектронный перенос, по-видимому, может

протекать и с диметилсульфоном, что подтверждается возможностью окисления монофенола (III) в отсутствие кислорода. По-видимому это и приводит к сокращению индукционного периода окисления при одновременном присутствии ДМС и ДМСО в щелочном растворе. Влияния же 60% КОН на окисление монофенола (III) в среде аргона без добавления сернистых соединений обнаружено не было.

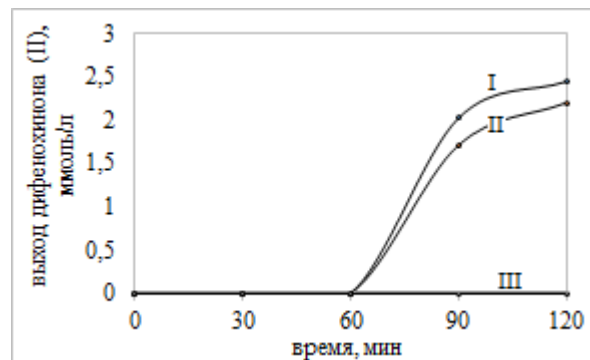


Рис. 3 - Влияние диметилсульфоксида и диметилсульфона в присутствии (60-120 минут) и без (0-60 минут) 1,0 мл 60%-ого водного раствора гидроксида калия, а также самой щелочи на выход дифенохинона (II) в токе аргона, где I - 0,454 г ДМСО, II - 0,66 г ДМС, III - 1,0 мл 60% КОН, температура реакции 85°C, скорость вращения мешалки 1400 об/мин

На основании полученных данных можно предположить следующую схему протекания исследуемой реакции (рис.4). На первой стадии в присутствии основания образуется феноксистильный анион. Далее в присутствии диметилсульфоксида протекает одноэлектронный перенос с образованием феноксистильного ион-радикала, который претерпевает димеризацию в бисфенол (I). По той же схеме бисфенол (I) окисляется далее до дифенохинона (II).

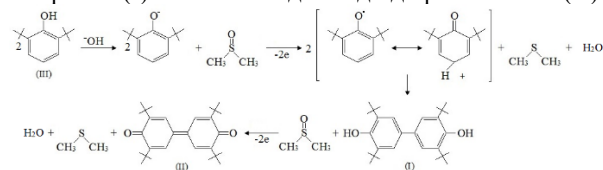


Рис. 4 - Схема окисления монофенола (III) диметилсульфоксидом до дифенохинона (II) в щелочной среде через стадию образования бисфенола (I)

Выводы

Хромато-масс-спектрометрическим исследованием изучен состав предлагаемого катализатора. Исследована конверсия и селективность реакции окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии предлагаемого катализатора. Предложена схема окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола диметилсульфоксидом до 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинона в щелочной среде через стадию образования 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола). Каталитическая активность

предложенного щелочного катализатора окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола превышает активность насыщенного щелочного раствора гидроксида калия. Использование предлагаемого катализатора в реакции окисления монофенола (III) позволяет отделить его от реакционной массы методом отстаивания, благодаря их хорошему расслоению, и исключить из схемы синтеза неэкологичную стадию нейтрализации щелочного катализатора в реакционной смеси.

Литература

- [1] И.А. Новаков, Ю.Д.Соловьева, О.М.Новопольцева, А.В.Кучин, И.Ю.Чукичева, Химическая промышленность сегодня, 12, 25-33 (2012)
- [2] К.Б.Пиотровский, З.Н.Тарасова, Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов, Химия, Москва, 1980. 264 с.
- [3] Mehmet Tümer, Mehmet Aslantaş, Ertan Şahin, Nihal Deligönül, Spectrochimica Acta Part A, 70, 477–481(2008)
- [4] Р.М. Ахмадуллин, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Н.М. Евтишина, О.В.Софронова, Н.Л.Борейко, Каучук и резина, 10,12-14 (2006)
- [5] R.M. Akhmadullin, G.N. Nugumanova, N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, N.M. Evtishina, O.V. Sofronova, N.P. Boreiko, Int. Polymer Science and Technology,34, 1, 41-44 (2007)
- [6] Заявка №2000122958/04(024306) РФ (заявл. 04.09.2000)
- [7] E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva, Polym. Degrad. Stab., 1996.- V.51. - P.51-56.
- [8] А.Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Наука,Москва,1963, 172с.
- [9] M.S. Karasch,B.S. Jochi,J. Org. Chem., 22,11, 1439-1443 (1957)
- [10] Пат. Gb1224380 (1971)
- [11] Пат. JP4338347 (1992)
- [12]. Пат. JP 20040038607(2004)
- [13] С.В. Бухаров, Л.К. Фазлиева, Н.А. Мукменева, Р.М. Ахмадуллин, В.И. Морозов, ЖОХ, 72, 11, 1910-1912 (2002)
- [14] Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, Вестник Казанского технологического университета, 15, 2, 37-40 (2012)
- [15] Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян, Н.А. Мукменева, А.Г. Ахмадуллина, Вестник Казанского технологического университета, 2, 64-70 (2009)
- [16] Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, С.И. Агаджанян, Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов, Нефтепереработка и нефтехимия, 3, 12-13 (2012)
- [17] Kanji Omura, Daniel Swern, Tetrahedron,34, 1651-1660 (1978)
- [18] W.W.Epstein, F.W.Sweat, Chemical reviews, 67,3 (1967)
- [19] Thomas T, Tidwell, Organic Reactions,39 (1990)
- [20] Comprehensive organic chemistry : the synthesis and reactions of organic compounds / Vol. 3, Sulphur, selenium, silicon, boron, organometallic compounds / ed. by D. Neville Jones. 1979

Р. М. Ахмадуллин – к.х.н., доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ahmadullinr@gmail.com;
Д. Р. Гатиятуллин – асп. той же кафедры, gatiyatullin@mail.ru; **А. Г. Ахмадуллина** – к.х.н., с.н.с., предприниматель;
Л. В. Верижников – к.х.н., с.н.с. КНИТУ; **Н. А. Мукменева** - – д.х.н., проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.