

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 при производстве 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, добавляют 0,022 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 демеркаптанизации 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 реакционную 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 метансульфо кислоты, 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
дифенохинон (II)	108,7	983,0	112,5	1012,4	бисфенол (I)	7,2
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% KOH 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 фенокисьного 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% KOH 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% KOH, 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 фенокисьный анион. Далее в присутствии диметилсульфоксида протекает одноэлектронный перенос с образованием фенокисьного 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.