

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

АХМАДУЛЛИН РЕНАТ МАРАТОВИЧ

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ  
В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА 4,4'-БИС(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА)

02.00.15 – катализ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., профессор Мукменева Н.А.

Казань – 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
 ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Свойства 4,4'-бис(2,6-ди-третбутилфенола) .....	11
1.2 Получение 4,4'-бис(2,6-ди-третбутилфенола).....	16
1.2.1 Стадия синтеза 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона .....	17
1.2.2 Стадия синтеза 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола).....	28
 ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
2.1 Разработка и исследование новых катализаторов синтеза 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола).....	33
2.2 Исследование жидкофазного окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЦТi.....	61
2.3 Исследование жидкофазного окисления 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) в присутствии гетерогенного катализатора КГЦТi.....	73
2.4 Исследование жидкофазного окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЦСо.....	84
2.5 Исследование жидкофазного окисления 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) в присутствии гетерогенного катализатора КГЦСо.....	91
2.6 Исследование реакции дегидрирования 2,6-ди-трет-бутилфенола 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохином в присутствии гетерогенного катализатора КГЦТi.....	103

2.7 Изучение стабилизирующего действия 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола).....	114
---	-----

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Приборы, установки и методики синтеза.....	123
3.1.1 Установка периодического действия для окисления монофенола (II) и бисфенола (I) при атмосферном давлении.....	123
3.1.2 Установка периодического действия для синтеза бисфенола (I) при избыточном давлении.....	124
3.1.3 Окисление монофенола(II) и бисфенола (I) на катализаторе КГЩМе	
3.1.4 Синтез бисфенола (I) из монофенола (II) и дифенохинона (III) при атмосферном давлении.....	126
3.1.5 Синтез бисфенола (I) из монофенола (II) и дифенохинона (III) при избыточном давлении.....	127
3.1.6 Синтез катализатора КГЩ.....	127
3.1.7 Синтез катализатора КГЩМе.....	128
3.1.8 Определение количества монофенола (II) в защитном гидрофобном слое катализатора КГЩ .....	129
3.1.9 Определение концентрации бисфенола (I), монофенола (II), дифенохинона (III) и бензохинона (IX) методом жидкостной хроматографии.....	129
3.1.10 Определение состава углеводородного слоя катализатора КГЩTi методом ИК-спектроскопии.....	129
3.1.11 Рентгено-флуоресцентный анализ катализатора.....	130
3.1.12 Анализ катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии.....	130
3.1.13 Анализ катализатора методом сканирующей электронной микро-	

скопии.....	130
3.1.14 Фотоколориметрический метод определения дифенохинона...	132
3.1.15 Определение вязкости по Муни стабилизированных образцов каучуков СКИ-3, СКД-Н и БК до и после старения.....	133
3.1.16 Дифференциально-термический анализ стабилизированных образцов каучуков СКИ-3, СКД-Н и БК.....	134
3.2 Определение кинетических и термодинамических параметров реакций	
3.2.1 Определение порядка реакции дифференциальным методом.....	134
3.2.2 Определение порядка реакции интегральным методом.....	136
3.2.3 Вычисление константы скорости реакции.....	136
3.2.4 Вычисление энергии активации и предэкспоненциального множителя.....	137
3.2.5 Вычисление энтальпии и энтропии активации, свободной энергии Гиббса.....	138
ВЫВОДЫ.....	140
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	141

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АО – антиоксидант;

АО-2246 – 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)

бисфенол (I) – 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол);

БК – бутилкаучук;

дифенохинон (III) – 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинон;

ДОД - 4,4'-диоксидифенил

КГЩ – катализатор гетерогенный щелочной;

КГЩTi – КГЩ, модифицированный диоксидом титана;

КГЩCo – КГЩ, модифицированный оксидом кобальта (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>);

КГЩMe – КГЩ, модифицированный оксидом металла;

монофенол (II) – 2,6-ди-трет-бутилфенол;

СКИ-3 – синтетический каучук изопреновый;

СКД-Н – синтетический каучук дивиниловый;

## ВВЕДЕНИЕ

В промышленности синтетических каучуков, шин и резинотехнических изделий России используется широкий ассортимент стабилизаторов отечественного и зарубежного производства. Потребление стабилизаторов в этих отраслях в 2003 г составило 20,07 тыс. тонн, из них около 35% приходилось на долю импортных стабилизаторов. Дефицит стабилизаторов уже в 2006 г составил 9,0 тыс. тонн, а к 2010 г по оценкам аналитиков может достичь до 12,0 тыс. тонн. На сегодняшний день состояние производства стабилизаторов в России не может полностью удовлетворить спрос на них в стране.

Актуальность проблемы. Обеспечение независимости отечественного производства синтетических каучуков от импортных поставок антиоксидантов, разработка безотходных способов их получения и улучшение экологической составляющей, как самих антиоксидантов (АО), так и технологии их производства - являются важными и актуальными научно-техническими задачами.

В настоящее время для защиты от старения каучуков общего назначения (СКИ, СКД и др.) в основном применяются соединения из класса аминов и фенолов. Наиболее широко используемыми являются аминный антиоксидант Ду-сантокс-L (смесь N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-n-фенилендиамин (60%) с кумилированным N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-n-фенилендиамином (40%), производство фирмы «Дусло Шаля» (Республика Словения)), а также фенольный антиоксидант АО-2246 – 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), соответственно. Применение токсичных аминных антиоксидантов ведет к ухудшению экологической составляющей стабилизируемого материала, а введение фенольного АО-2246 не обеспечивает достаточно надежную антиокислительную стабильность полимерных продуктов.

Большой теоретический и практический интерес с этих позиций представляет 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) – бисфенол (I), сырьем для произ-

водства которого является 2,6-ди-трет-бутилфенол – монофенол (II), получаемый Стерлитамакским опытно-промышленным нефтехимическим заводом. По заключению Всероссийского научно-исследовательского института синтетического каучука (ВНИИСК) имени С.В. Лебедева бисфенол (I) является единственным фенольным антиоксидантом, способным обеспечить эффективную защиту от старения каучука СКИ-3.

Известные к настоящему времени методы синтеза бисфенола (I) осуществляются с использованием гомогенных катализаторов и сопряжены с высокими расходами реагентов, растворителей и образованием большого количества стоков. Несмотря на безусловную полезность и перспективность использования как бисфенола (I), так и промежуточного продукта его синтеза - 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона – дифенохинона (III), наличие отечественной сырьевой базы для их синтеза, промышленное производство этих антиоксидантов в России до сих пор не реализовано.

Целью настоящей работы явилось создание экологичных и экономичных способов синтеза дифенохинона (III) и бисфенола (I) на основе разработки новых эффективных гетерогенно-каталитических систем, определение кинетических и термодинамических характеристик реакций синтеза данных антиоксидантов и оценки эффективности стабилизирующего действия бисфенола (I), дифенохинона (III) и их смесей, полученных на новых катализаторах в условиях термоокисления каучуков.

Научная новизна работы. Разработаны новые подходы к созданию щелочных гетерогенных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях пространственно затрудненных фенолов путем формирования гидрофобизирующего защитного слоя на поверхности твердого гидроксида натрия с использованием 2,6-ди-трет-бутилфенола и оксидов металлов переменной валентности. Методами просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии охарактеризована морфология новых ката-

лизаторов, размер и полидисперсность частиц гидроксидов щелочных металлов (от 150 до 1300 нм), покрытых гидрофобной оболочкой.

Выявлены кинетические закономерности реакций жидкофазного окисления и восстановления пространственно затрудненных фенолов на новых катализаторах на базе анализа состава реакционных растворов методами жидкостной и тонкослойной хроматографии.

Совокупность полученных результатов позволяет предложить новые регенеративные и безотходные способы получения 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона и 4,4'-бис(2,6-ди-третбутилфенола).

Практическая значимость работы. Новые гетерогенно-каталитические системы, созданные на основе доступного отечественного сырья являются эффективными как в реакциях окисления пространственно затрудненных фенолов, так и при их восстановлении из дифенохинонов, устойчивыми к воздействию реакционной влаги на стадии окисления и к механическому износу при их непрерывной циркуляции в системе синтеза.

Экспериментально подтверждена стабилизирующая эффективность полученных с применением новых катализаторов 4,4'-бис(2,6-ди-третбутил-фенола), 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона и их смесей в условиях термоокисления каучуков. Обоснована целесообразность их промышленного производства.

Личное участие автора проявлялось на всех стадиях работы, состояло в постановке цели и задач исследования, разработке теоретических и экспериментальных подходов при выполнении эксперимента и обобщении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на международной конференции ICAMES ' 2004 (Istanbul), на XIII-ой международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов 2009 (Казань) и на ежегодных отчетных научных сессиях Казанского государственного технологического университета (Казань - 2007, 2008 гг.).

Публикации. Основные результаты работы изложены в трех статьях журналов, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 151 страницах машинописного текста, включает 94 рисунка, 19 таблиц и список литературы из 99 ссылок. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором рассмотрены достоинства и недостатки известных способов получения антиоксидантов 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) и 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона с использованием различных гомогенных и гетерогенных каталитических систем. Проведен критический анализ свойств известных катализаторов окислительно-восстановительных реакций алкилированных фенолов.

Во второй главе обсуждены и реализованы теоретические и экспериментальные подходы к созданию новых гетерогенно-каталитических систем, устойчивых к воздействию реакционной влаги и механическому износу при непрерывной циркуляции дисперсии катализатора в процессе синтеза 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола).

Представлены данные, характеризующие кинетические закономерности жидкофазного окисления и восстановления пространственно затрудненных фенолов в присутствии новых гетерогенно-каталитических систем, результаты физико-химического исследования их состава, дисперсности, морфологии и каталитических свойств в реакциях синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона (III) и 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (I).

В третьей главе приведены экспериментальные методики синтеза разработанных катализаторов и исследования их состава и морфологии, методики проведения окислительно-восстановительных реакций пространственно затрудненных фенолов и исследования кинетики этих реакций, методики испытания эффективности стабилизирующих свойств фенольных АО, синтезиро-

ванных с применением новых катализаторов, а также способы определения кинетических и термодинамических параметров реакций.

Автор работы выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю проф. Мукменевоу Н.А., а также проф. д.х.н. Самуилову Я.Д. и проф. д.х.н. Бухарову С.В. за конструктивные замечания по работе и обсуждение результатов кинетических и термодинамических исследований.

## ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Свойства 4,4'-бис(2,6-ди-третбутилфенола)

Технико-экономический анализ производства стабилизаторов для шинных сортов синтетического каучука, проведенный в научно-исследовательском институте шинной промышленности (НИИШП), показал, что одним из наиболее перспективных его направлений является организация промышленного выпуска бисфенола (I) для шинных сортов СКИ-3 и СКД [1]. В соответствии с этими данными [2] стоимость бисфенола (I) находится на уровне стоимости самого дешевого аминного антиоксиданта – 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (VII) (Ацетонитрила Р). В то же время бисфенол (I) по своим экологическим характеристикам превосходит все применяемые для шинных синтетических каучуков типы аминных стабилизаторов (табл.1.1.1).

Таблица 1.1.1 Показатели санитарной оценки воздушной среды рабочей зоны и класса опасности для некоторых антиоксидантов.

№	Антиоксидант	Класс опасности	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
1	Неозон – Д (N-фенил-2-нафтиламин) (VI)	-	0,03 (ВДК <sub>ав</sub> )
2	Агидол АФ-2 (этилендиаминометилфенол) (IX)	2	1,0 (ПДК <sub>рз</sub> )
3	Диафен ФП (N-изопропил-N'-фенилфенилен-1,4-диамин) (X)	3	0,06 (ПДК <sub>мр</sub> )
4	Ионол (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) (IV)	4	50
5	АО-2246 (2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)) (XI)	4	-

Так, из таблицы 1.1.1 видно, что фенольные стабилизаторы принадлежат к 4-ому классу опасности, тогда как аминные - ко 2-му и 3-му классам. К тому же предельно допустимые концентрации фенольных антиоксидантов на несколько порядков выше, чем у аминных антиоксидантов. [3].

Бисфенол (I) может быть использован для стабилизации многих типов полимерных материалов [4]; а также как антихолестеренник и антигиперлипемик [5]; в бактерицидных препаратах [6]; в качестве стабилизатора, предохраняющего нематические жидкие кристаллы от электрохимической деградации, например, в электрооптических дисплеях [7]; в фототермографических системах для формирования желтого цвета [8]. Во многих работах бисфенол (I) используется в качестве полупродукта в синтезе 4,4'-диоксидифенила (VIII) (ДОД) (схема 1.1.1) [9-13], который сам является эффективным антиоксидантом [4] и исходным сырьем для изготовления конструкционных полимеров, поликарбонатов, полиэфиров, полисульфонов, поликетонов и полиуретанов, где ДОД используется в качестве дигидроксильного соединения в реакциях с фосгеном, двухосновной кислотой, полиэпоксидами, полиизоционатами и т.д. [9,14]

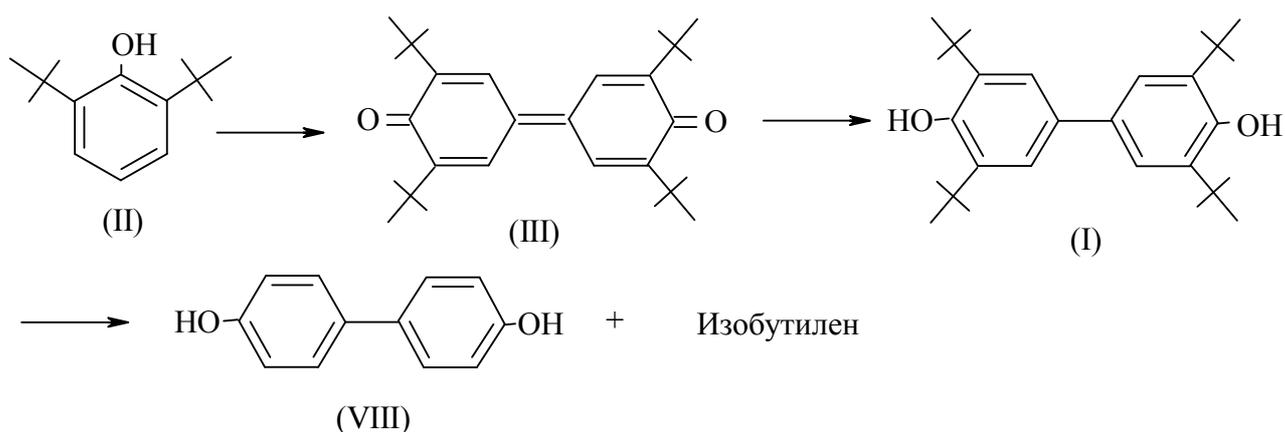


Схема 1.1.1

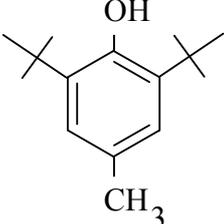
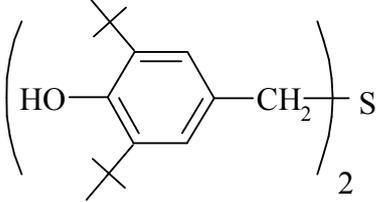
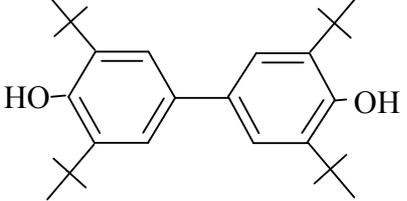
В работах [15,16] показано, что бисфенол (I) является одним из немногих фенольных антиоксидантов, не уступающим по своим стабилизирующим свой-

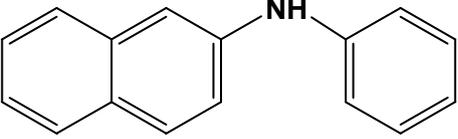
ствам аминным антиоксидантам при стабилизации каучуков общего назначения - изопренового (СКИ) и дивинилового (СКД) каучуков.

Известно, что процесс окисления проходит по свободно радикальному механизму. Наиболее часто используемым критерием эффективности действия антиоксидантов является отношение констант скоростей реакций пероксидных радикалов цис-полиизопрена с молекулами антиоксидантов ( $k_7$ ) к константе скорости передачи цепи свободно-радикального окисления ( $k_2$ ) [17].



Таблица 1.1.2 Эффективность различных антиоксидантов для цис-1,4-полиизопрена.

Антиоксидант	$k_7/k_2$
 <p>(IV)</p>	$4.3 \times 10^2$
 <p>(V)</p>	$5.4 \times 10^2$
 <p>(I)</p>	$1.2 \times 10^4$

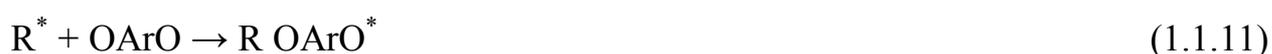
Антиоксидант	$k_7/k_2$
 <p style="text-align: center;">(VI)</p>	$1.4 \times 10^3$

Как видно из приведенных данных (табл. 1.1.2), бисфенол (I) в качестве антиоксиданта для СКИ-3 превосходит не только традиционно используемые фенольные стабилизаторы: 4-метил-2,6-дитретбутилфенол (IV) и (4-окси-3,5-дитретбутилбензил)-сульфид (V), но и аминный стабилизатор фенил- $\beta$ -нафтиламин (VI).

Как известно [18], реакции, протекающие в присутствии ингибитора фенольного типа ArOH в полимере (ингибированное окисление), можно представить следующим образом:



Реакции протекающие, в присутствии ингибитора хиноидного типа OArO:





С большой степенью вероятности можно полагать, что высокий потенциал стабилизирующего действия бисфенола (I) связан с его способностью легко окисляться до дифенохинона (III) в условиях ингибированного термоокисления полимеров с формированием равновесной системы и с дополнительным участием продуктов превращения в ингибировании термоокислительной деструкции полимеров [19,20].

Другими словами, бисфенол (I), являющийся ловушкой пероксидных радикалов, в процессе стабилизации генерирует новый антиоксидант – дифенохинон (III). Как известно, соединения класса хинонов способны улавливать и погашать активность алкильных радикалов  $R^*$ , образующихся в результате деструкции полимеров [21]. Совокупностью этих процессов может быть объяснен механизм высокого стабилизирующего действия бисфенола (I) в полимерах.

В последние годы в мировом производстве антиоксидантов (АО) появились следующие основные тенденции, позволяющие обеспечить им конкурентоспособность на мировом рынке:

1. Максимализация эксплуатационных качеств АО за счет использования их смесей, обладающих синергическим эффектом;
2. Синтез АО, обладающих эффектом так называемого «внутреннего синергизма», таких, как полигидроксильные соединения, например, бисфенол (I), серосодержащие фенольные антиоксиданты и т.д., являющиеся многофункциональными соединениями, обуславливающими комплексную защиту полимера от различных видов старения (от термо-, кислородо-, озono-, свето- и ультрафиолетового воздействия).
3. Расширение производства и усовершенствование технологий получения непылящих АО, улучшающих промышленную гигиену и безопасность произ-

водства. Новые выпускные формы АО для полимеров дают возможность осуществлять их точную дозировку и минимизировать расход.

Фенольные АО – высокоэффективны, не летучи, не токсичны и разрешены к применению даже в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, в косметике и медицине. В промышленности пластмасс на долю фенольных АО приходится 56% от общего использования, фосфитных 32%, тиоэфиров – 9%. Увеличение потребления АО фенольного и фосфитного типов будет стимулироваться возрастающими объемами вторичной переработки пластмасс, для которых потребуется дополнительное количество АО.

В целом, бисфенол (I) по своей полифункциональности, эффективности и экологичности соответствует вышеизложенным требованиям к современным антиоксидантам. Эти обстоятельства определяют неослабевающий интерес к совершенствованию методов получения бисфенола (I) с целью разработки технологически приемлемого способа, пригодного для его промышленной реализации. Об этом свидетельствуют многие исследования, направленные на решение этой проблемы. [22-25].

## 1.2 Получение 4,4'-бис(2,6-ди-третбутилфенола)

Известные к настоящему времени способы получения бисфенола (I) можно представить в виде двух последовательных стадий: стадии окисления монофенола (II) до дифенохинона (III) (схема 1.2.1 (a)):

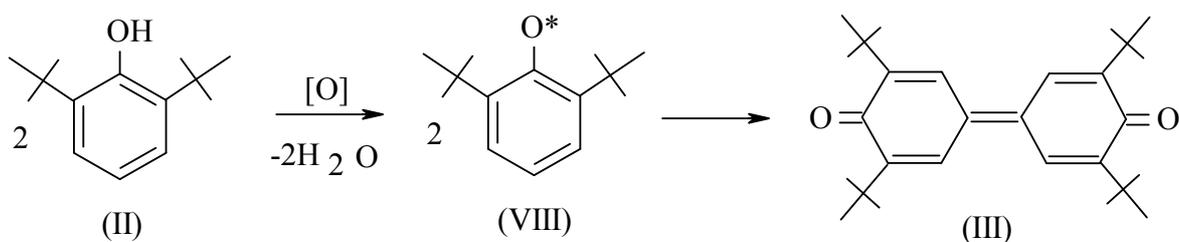


Схема 1.2.1 (a)

Стадии дегидрирования монофенола (II) под действием полученного на 1-ой стадии дифенохинона (III) (схему 1.2.1 (б)):

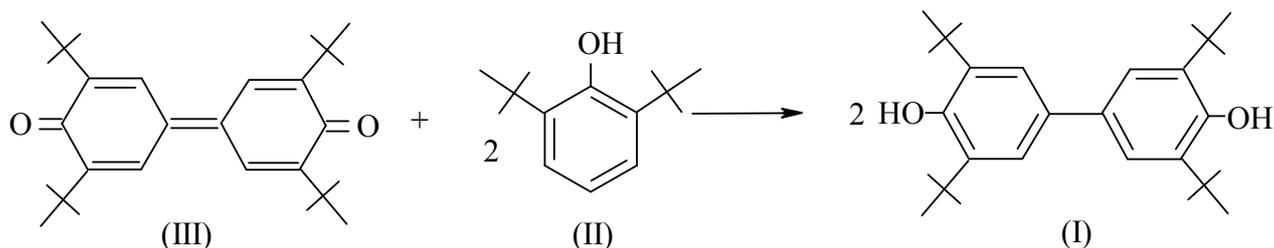


Схема 1.2.1 (б)

### 1.2.1 Стадия синтеза 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона

Проведение первой стадии синтеза может осуществляться двумя путями: непосредственным окислением монофенола (II) органическими и неорганическими окислителями, либо его окислением молекулярным кислородом в присутствии катализаторов.

Окисление монофенола (II) с последующим образованием дифенохинона (III) представляет собой результат C – C димеризации феноксильных радикалов, образующихся при окислении пространственно-затрудненного монофенола (II) кислородом, сопровождающемся его дегидратацией (схема 1.2.1).

Образование феноксильных радикалов, доказанное методами ЭПР спектроскопии, их физические и химические свойства широко описаны в ряде обзорных статей [26,27] и монографий [20,28]. Наше внимание направлено на описание основных закономерностей реакций окисления пространственно-затрудненных фенолов под действием различных окислителей и анализу условий получения из них различных хиноидных производных, и прежде всего дифенохинона (III).

Одним из путей синтеза хиноидных производных экранированных фенолов является реакция прямого окисления пространственно-затрудненных фенолов различными органическими и неорганическими перекисями.

Как известно [29], при нагревании в инертных растворителях органические перекиси образуют свободные радикалы:



которые, реагируя с фенолом, дают соответствующие феноксильные радикалы:



Последние вступают в реакцию димеризации с образованием соответствующих хинонов или же реагируют с перекисными радикалами, образуя перекисные хинолидные соединения.

При окислении перекисями структура образующихся продуктов зависит от типа окислителя. Так, при окислении монофенола (II) трет-бутилгидроперекисью при температуре, не превышающей 30°C, в присутствии в качестве катализатора ди-(метилбензоата)кобальта образуется 2,6-ди-трет-бутилбензохинон (IX) с выходом 59% и 31% дифенохинона (III) (см. схему 1.2.1.1) [30]:

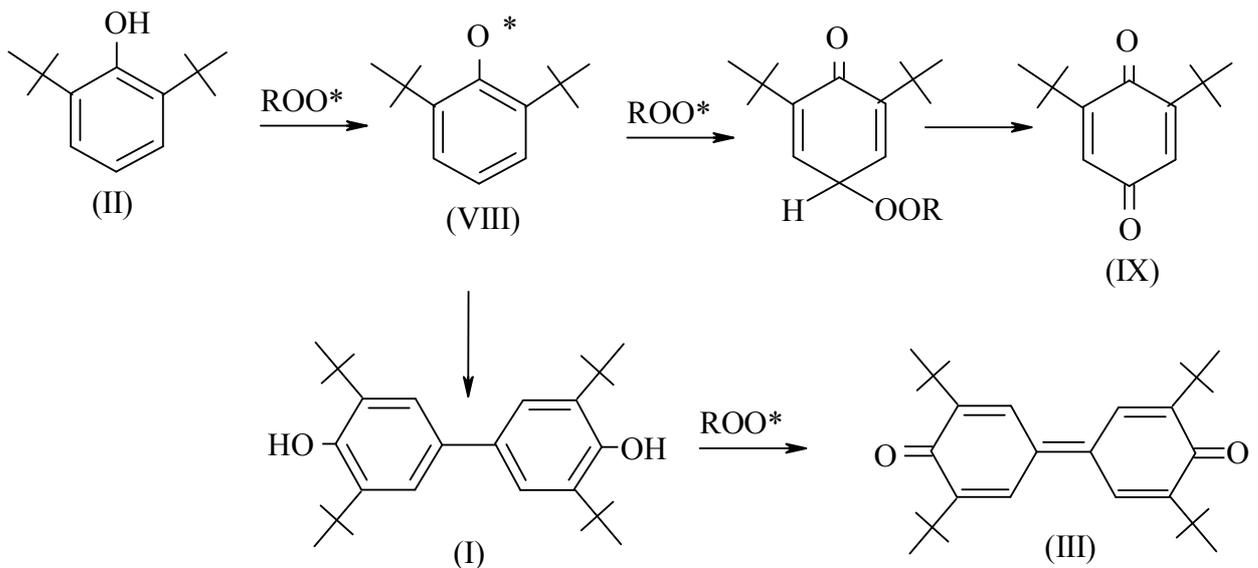


Схема 1.2.1.1

Взаимодействие монофенола (II) с дибензоилперекисью [31] протекает с образованием дифенохинона (III) (50%) и 16% продукта (X) сочетания фенола с перекисным радикалом по схеме 1.2.1.2:

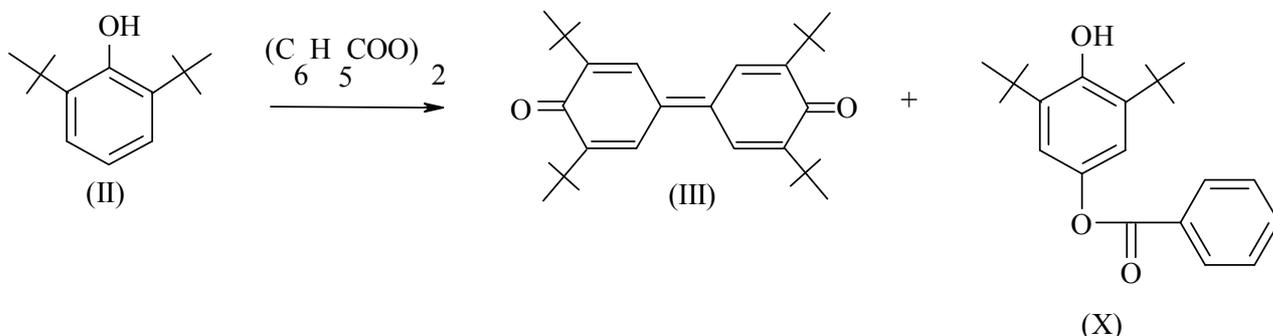


Схема 1.2.1.2

Окисление перекисью водорода с использованием в качестве катализатора трифторуксусной кислоты приводит к образованию 2,6-ди-трет-бутилбензохинона (IX) (выход 70%) [32]. Окисление монофенола (II) перекисью никеля в растворе бензола при температуре 40<sup>0</sup>С позволяет получать дифенохинон (III) с выходом до 99,9% [33,34].

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что, несмотря на высокий выход дифенохинона (III) и низкую температуру, процесс прямого окисления фенолов перекисными соединениями экономически невыгоден из-за значительного и непрерывного расхода дорогостоящего окислителя, наличия токсичных отходов и взрывоопасности исходных перекисей.

Известны также реакции прямого окисления фенолов другими окислителями, например, специфическая реакция окислительной димеризации 2,6-диалкил-фенолов, катализируемая хлорамином [35]. Предполагают, что реакция протекает по радикальному механизму. Процесс ведут при повышенных температурах (120÷145<sup>0</sup>С) под азотом в избытке фенола. Выход дифенохинона (III) при этом составляет 54%.

Как показано [36], дифенохинон (III) с выходом 70% образуется также при взаимодействии монофенола (II) с монохлористой и двухлористой серой. Окислением пространственно-затрудненных фенолов нитритами (Cu, Cd, Pb, Ag, Zr, Cr) в присутствии ангидридов перхлоркарбоновых [37] или перфторкарбоновых кислот [38] получают избирательно производные бензохинона. В случае окисления монофенола (II) основным продуктом является дифенохинон (III). Под действием йодной кислоты в растворе диметилформамида стерически затрудненные 2,6-диалкилфенолы легко превращаются в дифенохиноны [39]. Методом ЭПР доказан радикальный механизм окисления. Реакцию проводят при 85-95<sup>0</sup>С в течение 5÷10 минут. Выход дифенохинона (III) в этих условиях составляет 94%.

Как видно из приведенного обзора, при прямом окислении монофенола (II) химическими окислителями достигаются достаточно высокие выходы основного продукта – дифенохинона (III). Однако этот подход также не является экономичным и технологичным. Он требует непрерывного расходования химических реагентов, сопряжен с трудностью отделения целевого продукта от окислителя и продуктов его превращения и образованием большого объема отходов и стоков.

В этой связи более перспективными являются регенеративные каталитические процессы, основанные на использовании в качестве окислителя дешевого молекулярного кислорода воздуха.

Интенсивное окисление пространственно-затрудненных фенолов молекулярным кислородом в отсутствие металлоорганических катализаторов протекает лишь в щелочных средах [40-44].

Характер образующихся конечных продуктов окисления зависит от структуры окисляемого фенола, а также от условий проведения реакций.

Окисление монофенола (II) кислородом в щелочной среде протекает по анион-радикальному механизму через образование первичного продукта окисления – феноксильного радикала, который в дальнейшем претерпевает димеризацию по схеме 1.2.1.3 [20,28,45]. Реакцию проводят при температуре 50÷100<sup>0</sup>С, как правило, в полярных средах (этаноле, третбутиловом спирте). Выход дифенохинона (III) достигает 98%.

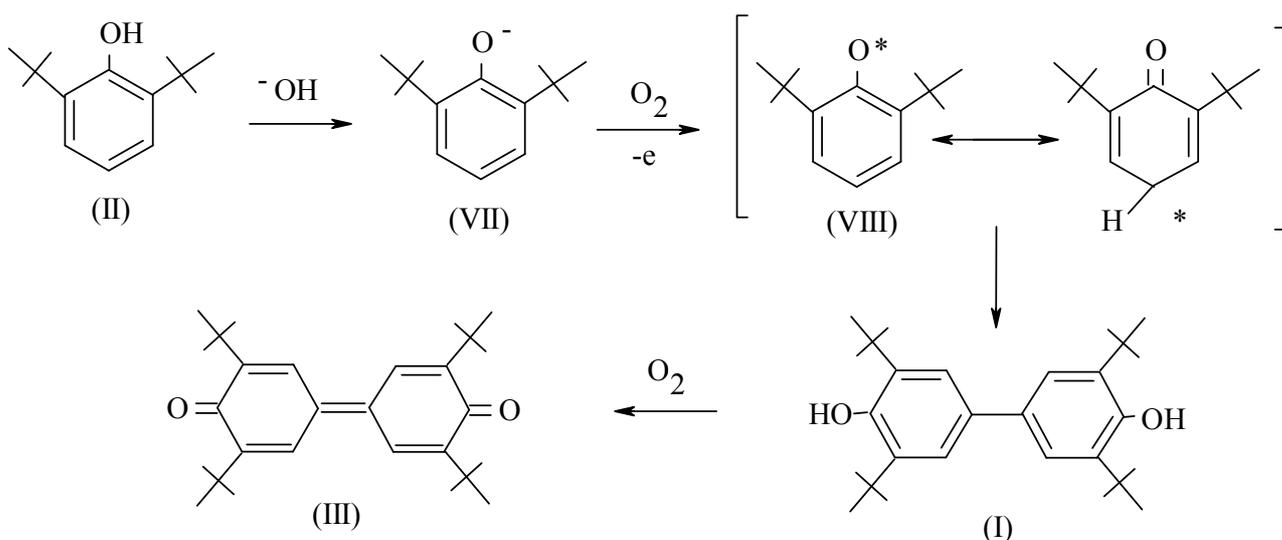


Схема 1.2.1.3

При окислении кислородом в водно-спиртовом растворе щелочи 2,6-ди-трет-бутилфенолов, содержащих в пара-положении заместители:  $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ;  $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , образуется 4-окси-3,5-ди-трет-бутилбензальдегид или 2,6-ди-трет-бутилбензохинон (IX). Хинон образуется при достаточных концентрациях кислорода в системе.

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, т.е. к возрастанию эксплуатационных расходов при производстве антиоксидантов и загрязнению окружающей среды [46-48].

Реакции окисления пространственно-затрудненных фенолов резко ускоряются в присутствии металлоорганических катализаторов. Широкие исследования по окислению замещенных фенолов проведены в условиях гомогенного катализа с использованием в частности, комплекса солей меди с аминами [49] [50-53]. Селективность реакции зависит от структуры исходного фенола, типа катализатора, соотношения компонентов каталитической системы, реакционной среды, температуры и т.д.

В работе [54] исследовано влияние природы растворителя, окислителя и температуры на селективность окисления 2,6-дизамещенных фенолов кислородом в присутствии каталитического комплекса медь-амин под действием окислов металлов. Показано, что двуокись свинца в неполярных растворителях, при комнатной температуре, при добавлении аминов направляет реакцию на образование полифениловых эфиров (С – О сочетание), в кислой среде при повышенной температуре – на образование дифенохинона (С – С сочетание). Для получения бензохинона рекомендуется использовать в качестве растворителя диметилформамид.

Описан способ [55] получения дифенохинона (III) окислением монофенола (II) кислородом или воздухом в присутствии в качестве катализатора биядерных карбоксилатных комплексов двухвалентной меди.

Один из методов получения дифенохинона (III) из монофенола (II) с использованием медно-аммиачного комплекса ацетата одновалентной меди [22] некоторое время осуществлялся на Стерлитамакском опытно-промышленном заводе нефтехимического синтеза для производства антиоксиданта на основе бисфенола (I). Однако, несмотря на низкую температуру процесса (60<sup>0</sup>С) и полную конверсию исходного монофенола (II), этот способ оказался неприемлемым из-за ряда недостатков. Раствор катализатора мог быть использован в синтезе не более 3-х раз, после чего, ввиду накопления в нем смолистых продук-

тов, выход дифенохинона (III) резко снижался, т.е. требовалась замена отработанного катализатора свежим раствором. Это приводило к повышенному расходу реагентов и образованию стоков. Существенным недостатком данного процесса явилось также плохое качество синтезируемого бисфенола (I) из-за его загрязнения остатками катализатора - солями меди, инициирующими впоследствии процессы окисления самого полимера, стабилизируемого бисфенолом (I). Все это послужило основанием для закрытия данного производства бисфенола (I) в Стерлитамаке.

В других работах [56,57] проведены широкие исследования по окислению монофенола (II) при катализе другими соединениями, содержащими металлы переменной валентности: основными оксидами MgO, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, легированными катионами Mn<sup>+2</sup>, Co<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup> [50]; в присутствии катализаторов, содержащих металл переменной валентности из ряда: Cu, Mn, Fe, Ni, Co, Pd, V [11], а так же Cr, Mo, Zn, Pt, Pd [58]; гетерополиокислот [59]; а также в присутствии солей и некоторых комплексов Co<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup> [60,61].

Во всех случаях первичным окислителем монофенола (II) является комплекс металла переменной валентности, который затем сам окисляется кислородом воздуха по схеме 1.2.1.4:

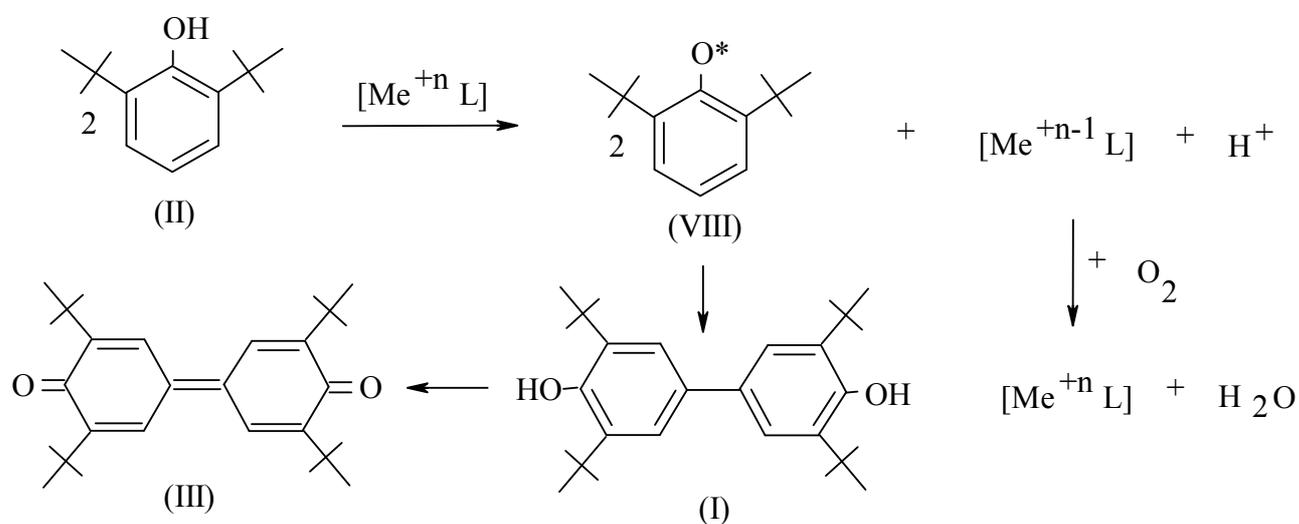
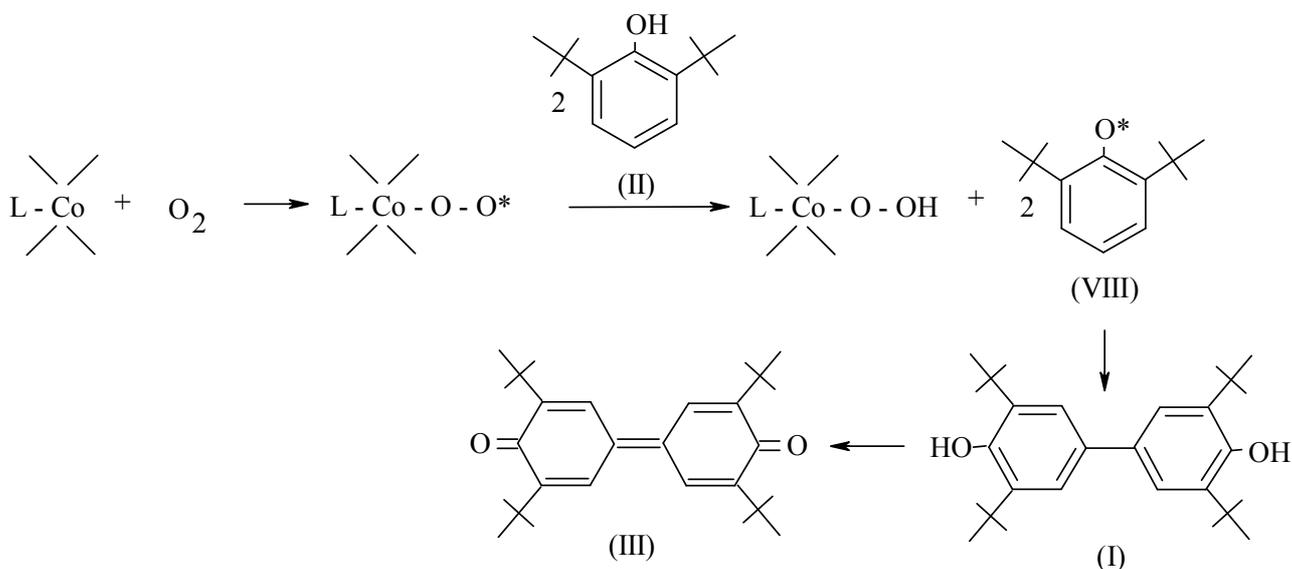


Схема 1.2.1.4

Авторы [62] полагают, что сначала катализатор присоединяет кислород с образованием димера, находящегося в равновесии с мономерной формой. Это равновесие, в зависимости от растворителя, сдвинуто в ту или иную сторону. Полярный растворитель сдвигает его в сторону мономерной формы.

Аддукт салькомин - кислород отрывает атом водорода от фенола. Механизм катализа в этом случае может быть представлен схемой 1.2.1.5:



Опубликован ряд работ [62-65], посвященных изучению гомогенно-каталитического окисления моно- и дизамещенных фенолов в присутствии фталоцианинов металлов, являющихся эффективными переносчиками кислорода. В присутствии этих катализаторов можно селективно получать соответствующие бензо- и дифенохиноны. Бензохиноны получают в присутствии бис(салицилальдегид)этилендиамина кобальта, а также фталоцианина кобальта в среде диметилформамида, который по отношению к катализатору действует как лиганд [62]. Показано также, что при селективном окислении монофенола (II) до дифенохинона (III) активными катализаторами являются фталоцианины меди и марганца. В присутствии фталоцианина железа [63] при достаточной продолжительности реакции образуется исключительно дифенохинон (III).

Изучение гомогенно-каталитического окисления монофенола (II) кислородом в присутствии N,N'-этиленбис-(4-оксисалицилидениминато)-кобальта-4-оксисаль-комина (A) и салькомина (B) показало [64], что на выход дифенохинона (III) и 2,6-ди-трет-бутил-бензохинона заметное влияние оказывают щелочные добавки типа  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH. Без добавок в присутствии (A) выход указанных продуктов составляет соответственно 10 и 50%; с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 47 и 53%, с NaOH – 56 и 44%; при окислении монофенола (II) в присутствии (B) выход без добавок – 10 и 29%; с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 38 и 62%, с NaOH – 50 и 50%.

Резкое увеличение окислительных свойств фталоцианинов металлов переменной валентности в присутствии щелочных агентов отмечено также в работе [65]. В то же время в работах по изучению стабильности каталитической активности водорастворимых производных фталоцианинов металлов по окислению меркаптанов в сильно-щелочной среде было установлено [66], что в отсутствие окисляемого субстрата создаются условия для окислительной деструкции гомогенных фталоцианиновых катализаторов, находящихся в объеме щелочной фазы, приводящей к постепенной дезактивации самого катализатора.

Известны также и другие способы получения дифенохинона (III) такие, как кислотный катализ [67,68], межфазный катализ с применением краунэфиров [69]. Так, при получении дифенохинона (III) окислением монофенола (II) в присутствии катализатора межфазного переноса 18-краун-6 и щелочи выход дифенохинона (III) составлял 97%. Однако, этот метод не технологичен, так как при повторном использовании каталитической системы активность последней значительно падает, что сказывается в дальнейшем на снижении выхода дифенохинона (III). Более того, 18-краун-6 является малодоступным продуктом.

Основным недостатком использования гомогенных производных металлов переменной валентности в синтезе дифенохинона (III) является загрязнение синтезируемого антиоксиданта примесями этих производных металлов из-за сложности его полной отмывки от остатков катализатора, содержащихся в ре-

акционном растворе. При попадании в полимер в составе антиоксиданта остатки катализатора способны инициировать процесс последующей окислительной деструкции полимера [70], снижая тем самым эффективность стабилизирующего действия антиоксидантов.

Кроме того, процесс окисления монофенола (II) на гомогенных металлокомплексных катализаторах в ряде случаев протекает неселективно: помимо дифенохинона (III) наблюдается образование 2,6-ди-трет-бутил-бензохинона-1,4 (IX) по схеме 1.2.1.6 [50,62,71], что приводит к снижению выхода целевого продукта.

Для предотвращения попадания примесей солей металлов переменной валентности из катализатора в конечный продукт целесообразно использовать металлокомплексные катализаторы, осажденные на носителях (угле, саже,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.) [56], или иммобилизованные (закрепленные) на носителе металлокомплексы [72-75].

Применение закрепленных на твердом носителе металлокомплексов является относительно новым направлением в катализе, которое в идеале должно сочетать преимущества и исключать недостатки классических гомогенных и гетерогенных систем [76]. Так, например, при переходе от растворимых комплексов кобальта к комплексам, иммобилизованным на полимерной подложке, наблюдается значительное повышение селективности окисления монофенола (II) [72,77], а также повышение стабильности катализатора.

В частности, иммобилизация фталоцианина кобальта на полимерной подложке позволяет полностью исключить проблему окислительной деструкции катализатора в щелочной среде и увеличить стабильность и срок жизни катализатора [78].

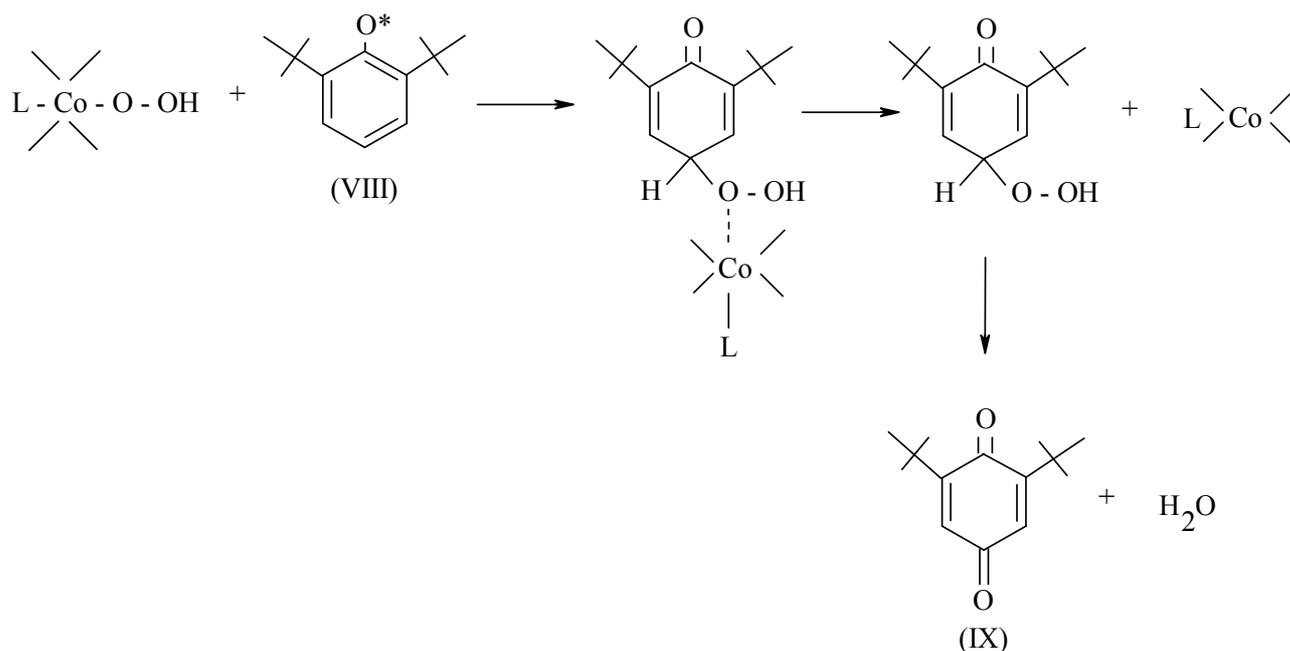


Схема 1.2.1.6

В работах [24,79] была предложена технология окисления монофенола (II) кислородом воздуха в присутствии щелочного промотора с использованием катализатора КС, представляющего собой фталоцианин кобальта, иммобилизованный на полимерном носителе. Использование гетерогенного катализатора позволило полностью исключить загрязнение синтезируемого антиоксиданта каталитически активными компонентами, попадание металлов переменной валентности в стоки и обеспечило высокую стабильность работы катализатора в процессе синтеза дифенохинона (III). Дальнейшим развитием данной работы стала замена менее активного фталоцианина кобальта на более активный каталитический компонент - тетрахлорфталоцианин кобальта [80], что привело к существенному увеличению активности каталитической системы в реакциях окисления пространственно замещенных фенолов.

Недостатком указанных способов [79, 80] явилось постепенное разбавление используемого в этих работах щелочного промотора реакционной водой, выделяющейся в процессе синтеза дифенохинона (III), обуславливающее необходимость ее периодической отгонки из щелочного промотора и неэффективность этих катализаторов на 2-ой стадии синтеза АО.

### 1.2.2 Стадия синтеза 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола)

Вторая стадия синтеза бисфенола (I) дегидрированием монофенола (II) под действием дифенохинона (III) протекает при нагревании до 200 – 250<sup>0</sup>С в безкислородной среде под давлением в присутствии в качестве катализаторов: щелочей, аминов, кислот, солей алюминия [40,47,81], применение которых чрезвычайно осложняет выделение синтезированного антиоксиданта (АО) и его дальнейшую очистку от остатков катализатора.

При щелочном катализе, во избежание последующего окисления целевого продукта - бисфенола (I) в ярко окрашенный дифенохинон (III), ухудшающий товарный вид бисфенола (I), необходима тщательная отмывка бисфенола (I) от остатков щелочного катализатора до его контакта с воздухом [42].

При использовании гомогенного металлоорганического катализатора по завершении синтеза бисфенола (I) также требуется тщательная очистка АО от остатков металлоорганического катализатора путем многократной перекристаллизации из свежих порций растворителя в инертной среде во избежание последующего инициирования остатками катализатора окислительной деструкции полимера, стабилизированного неочищенным бисфенолом (I). Все это удорожает процесс синтеза АО и приводит к образованию большого объема стоков.

От выбранного катализатора зависит и температура процесса синтеза, который, как правило, проводят при 200 – 250<sup>0</sup>С [41] и, следовательно, при повышенном давлении [11]. Поэтому одной из важных задач является также снижение температуры проведения второй стадии для уменьшения энергоемкости и металлоемкости процесса синтеза АО. Так, в присутствии пиридина монофенол (II) реагирует с дифенохиноном (III) при 250<sup>0</sup>С, а применение более сильного основания - триметиламина позволяет снизить температуру до 150<sup>0</sup>С.

Получение бисфенола (I) возможно осуществлять также гидрированием дифенохинона (III) в присутствии металлов переменной валентности при тем-

пературе  $125\div 145^{\circ}\text{C}$  [14] или бромированием монофенола (II) в присутствии перхлората серебра [82].

Авторами работ кафедры ТСК КГТУ [22] предложено получение бисфенола (I) без применения катализаторов дегидрированием в среде апротонных растворителей (диметилформамиде, диметилацетамиде, ацетонитриле) и дегидрированием в среде одноатомных спиртов при атмосферном давлении или под давлением нагреванием в атмосфере азота при температуре  $160\div 180^{\circ}\text{C}$  в течение  $5\div 7$  часов. Механизм проведения данной реакции представлен схемой 1.2.2.1.

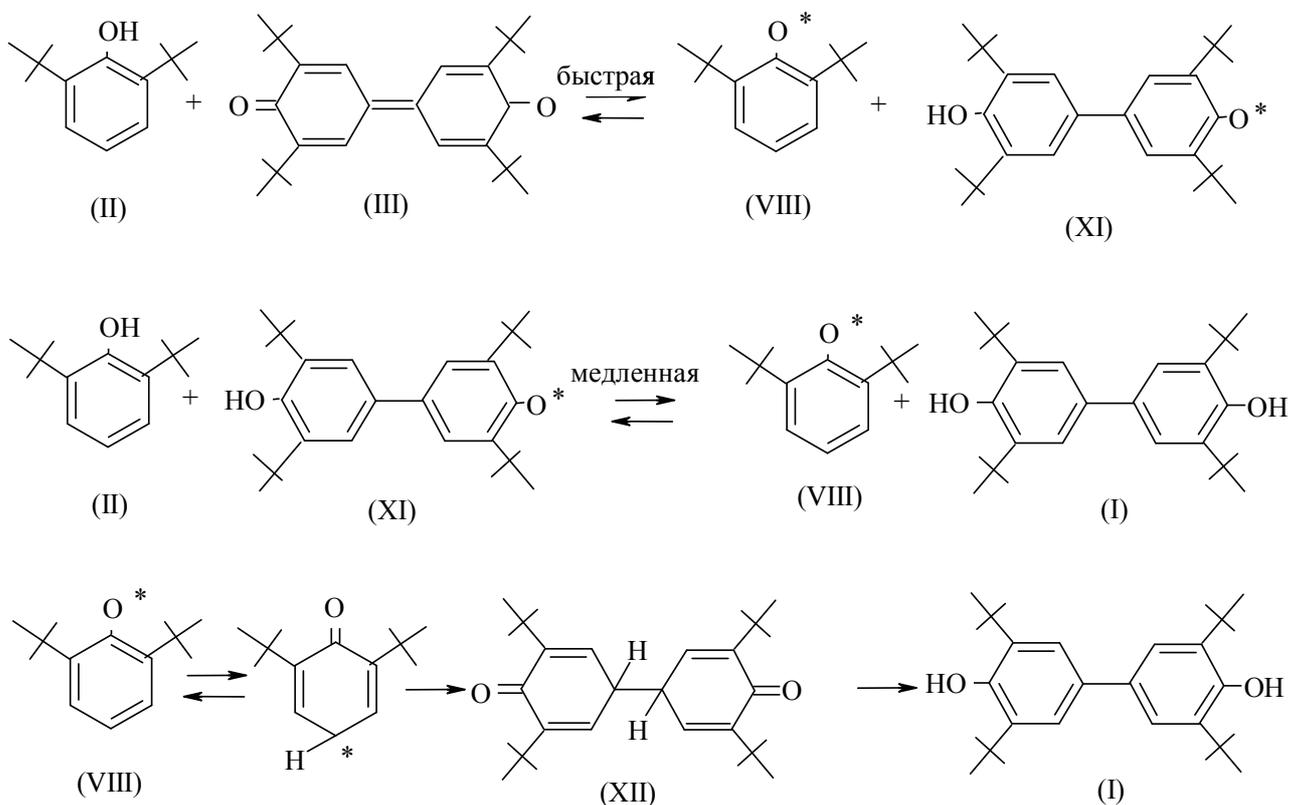


Схема 1.2.2.1

На первой стадии реакции за счет перехода протона от монофенола (II) к дифенохинону (III) образуется комплекс ионных пар, внутри которого происходит передача одного электрона от фенола к хинону. В результате возникают феноксильный (VIII) и гидроксифеноксильный (XI) радикалы. Данная ста-

дия образования радикалов протекает очень быстро. Затем гидроксифеноксильный радикал (XI) взаимодействует со второй молекулой монофенола (II) за счет перехода протона и одного электрона от фенола к радикалу. При этом гидроксифеноксильный радикал восстанавливается до бисфенола (I). Эта стадия протекает медленно и является лимитирующей. Феноксильный радикал (XIV), образующийся на первой и второй стадиях, легко димеризуется в неустойчивый в полярных средах 4,4'-бисциклогексадиенон (XII), быстро изомерирующий в бисфенол (I).

Предложенный способ, в виду длительности протекания реакции, приводит к увеличению металлоемкости реакционного оборудования. К тому же проведение процесса в высококипящих токсичных апротонных растворителях требует организации дополнительного узла очистки конечного продукта, являющейся причиной образования дополнительного объема сточных вод.

Привлекательной с технологической точки зрения является предложенная в патенте [83] схема получения бисфенола (I), основанная на проведении обеих стадий синтеза в одном растворителе в присутствии щелочей (схема 1.2.2.2):

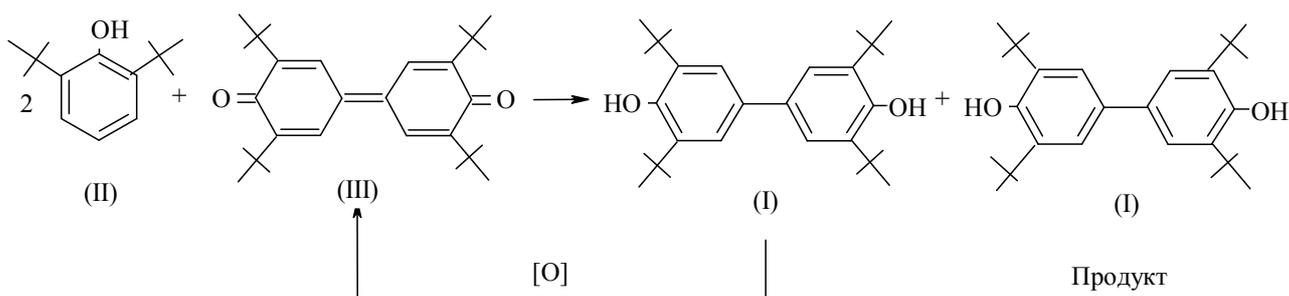


Схема 1.2.2.2

Первоначально окислением монофенола (II) нарабатывается дифенохинон (III), который при нагревании с 2-мя молями монофенола (II) превращается в бисфенол (I). Из 1 моля дифенохинона (III) образуется 2 моля бисфенола (I). Далее реализуется циклический процесс: 1 моль бисфенола (I) возвращается на 1-ую стадию для окисления кислородом до дифенохинона (III), а второй моль

образовавшегося бисфенола (I) выводится из цикла в качестве товарного продукта. Дифенохинон (III), образовавшийся из бисфенола (I), поступает на 2-ую стадию, где реагирует с монофенолом (II) с образованием бисфенола (I) и т.д.

Следует отметить, что вышеописанная схема синтеза бисфенола (I) является энергетически и экономически более выгодной, т.к. окисление монофенола (II) до дифенохинона (III) протекает труднее в сравнении с окислением бисфенола (I). К тому же, при выделении синтезированного бисфенола (I) из реакционного раствора методом кристаллизации, значительная его часть неизбежно будет оставаться в фильтрате из-за высокой растворимости бисфенола (I) в углеводородах. Рециркуляция этого раствора на 1-ую стадию синтеза позволит снизить его потери и повысить общий выход бисфенола (I).

Недостатками данного способа является необходимость нейтрализации щелочи в товарном продукте кислотой и последующей его отмывки от кислоты, приводящая к непрерывному расходованию щелочи, кислоты, воды и образованию большого объема токсичных стоков.

Таким образом, критический анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии стабильных гетерогенно-каталитических систем в синтезе 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола), одновременно эффективных как на стадии окисления монофенола (II) до дифенохинона (III), так и на стадии дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III) и является обоснованием выбора темы диссертационной работы.

С этой точки зрения большой интерес представляет описанный в патенте США [40] способ получения бисфенола (I), состоящий из двух последовательных стадий: окисления 2,6-дизамещенных фенолов кислородом или воздухом и последующего взаимодействия продукта окисления с исходным или иным фенолом, проводимых в присутствии гидроксидов щелочных металлов. Привлекательным в этом способе является то, что в обеих стадиях используется один и

тот же катализатор - гидроксид щелочного металла в одном и том же растворителе – толуоле. При этом, промежуточное соединение – дифенохинон (III) из реакционного раствора не выделяется. Первая стадия реакции проводится в интервале температур  $50 \div 100^{\circ}\text{C}$ , а вторая стадия – при  $250 \div 270^{\circ}\text{C}$  в безкислородной среде (при этом давление в системе достигает до 3,5 МПа). Катализатор берется в количестве  $0,2 \div 2,0$  моля на моль окисляемого фенола.

Рассмотренный метод позволяет получать бисфенол (I) с высоким выходом, но имеет ряд существенных недостатков: быстрая дезактивация гидроксидов щелочных металлов реакционной водой, выделяющейся на стадии окисления монофенола (II); переход катализатора из гетерофазного в гомофазное состояние; необходимость нейтрализации дезактивированного катализатора кислотой и промывки реакционного раствора водой до контакта с воздухом во избежание частичного окисления готового бисфенола (I) в окрашенный дифенохинон (III), ухудшающий его товарный вид. Все это ведет к непрерывному расходованию щелочи, кислоты и воды и образованию большого количества соле-содержащих сточных вод. Применение высоких давлений и температур, а также концентрированных растворов щелочей, способных вызывать щелочную коррозию аппаратуры в условиях синтеза, значительно удорожает и осложняет технологический процесс.

## ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Разработка и исследование новых катализаторов синтеза 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола)

В соответствии с литературным обзором применение щелочного катализатора в реакции окисления монофенола (II) позволяет увеличить ее селективность по дифенохинону (III) до 98% и является эффективным как на стадии окисления, так и на стадии восстановления. Вместе с тем, необходимы дальнейшие более детальные исследования в этом направлении с точки зрения совершенствования его технологических показателей.

Известны работы [40-42,44,58] по окислению монофенола (II) до дифенохинона (III) и восстановление последнего монофенолом (II) до бисфенола (I) в присутствии как водных растворов гидроксидов щелочных металлов, так и твердых гидроксидов щелочных металлов.

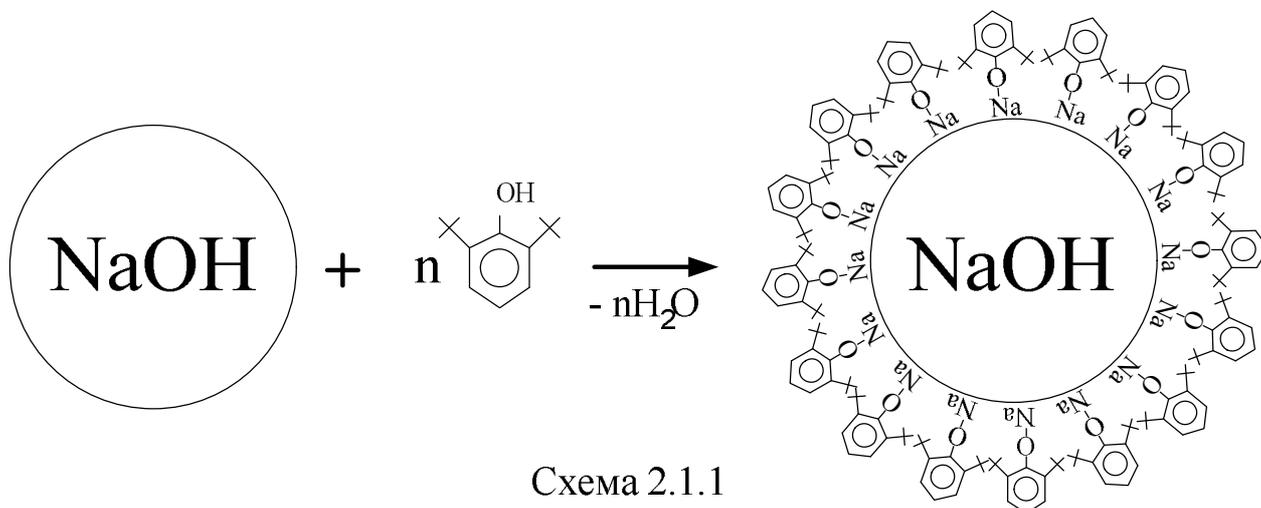
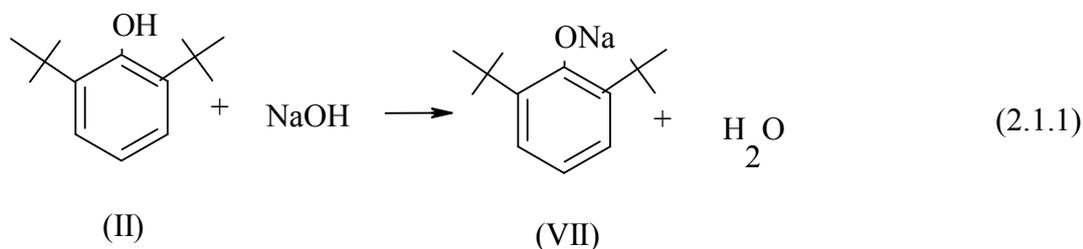
Испытанием твердых гидроксидов щелочных металлов в этой реакции, однако, было установлено, что в процессе окисления монофенола (II) происходит постепенное разжижение твердого гидроксида за счет поглощения им реакционной воды, образующейся при синтезе дифенохинона (III) в эквимолярном количестве. При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

С этих позиций целью работы явилось увеличение стабильности щелочного катализатора, прежде всего, за счет предотвращения его дезактивации реакционной водой, сохранения его в гетерогенно гетерофазном состоянии и обеспечение его полного отделения от реакционного раствора синтезированных антиоксидантов.

Реализация предложенного подхода может быть достигнута путем формирования защитного гидрофобного слоя на поверхности частиц твердого гид-

роксида щелочного металла, препятствующего доступу к ним молекул воды, образующихся в процессе окисления пространственно затрудненных фенолов на 1-ой стадии синтеза.

Данная задача решена следующим образом: гидроксид щелочного металла в безводной углеводородной среде при температуре выше кипения воды (выше  $100^{\circ}\text{C}$ ) при интенсивном перемешивании смешивался с экспериментально подобранным количеством монофенола (II). Последний реагировал с молекулами гидроксида металла по реакции 2.1.1. Образовавшиеся при этом феноляты щелочного металла, обладая поверхностно активными свойствами, ориентировались пространственно затрудненными гидрофобными группами в сторону углеводородного растворителя, как это изображено на схеме 2.1.1, блокируя тем самым доступ молекулам воды к остальным гидрофильным молекулам твердого гидроксида в объеме частиц щелочного катализатора КГЩ. Вода, выделяющаяся в процессе образования фенолятов по реакции 2.1.1, легко испарялась из растворителя, нагретого до температуры  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .



Проведенными экспериментами было установлено (рис. 2.1.1), что катализатор, полученный описанным способом, далее по тексту катализатор КГЩ (катализатор гетерогенный щелочной), обладает заметно более высокой активностью при окислении монофенола (II) кислородом до дифенохинона (III) по сравнению с обычным твердым гидроксидом натрия.

Как видно из сравнения кинетических кривых окисления монофенола (II) в присутствии КГЩ и исходного твердого гидроксида натрия (рис. 2.1.1), они отличаются друг от друга своими начальными участками, а конечные их участки располагаются практически параллельно.

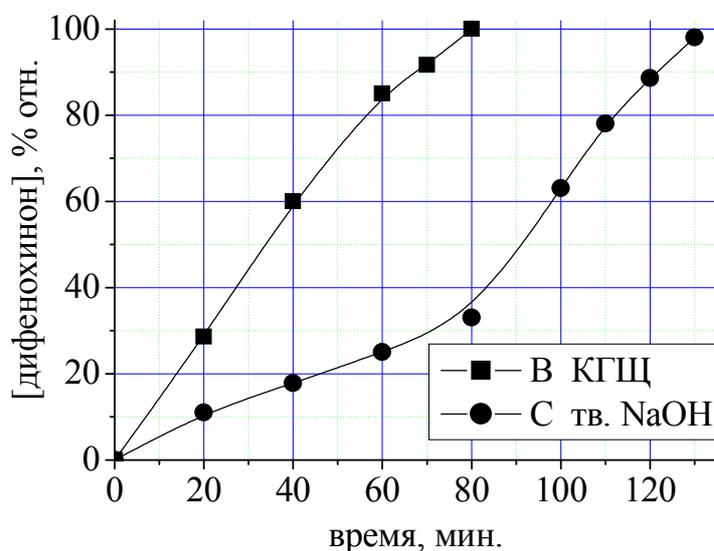


Рис. 2.1.1 Окисление монофенола (II) в присутствии катализатора КГЩ и твердого гидроксида натрия.

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

Наблюдаемый в присутствии твердого гидроксида натрия низкий выход дифенохинона (III) на начальном участке кинетической кривой, по-видимому, связан с непосредственным взаимодействием монофенола (II) с неэкранированным гидроксидом натрия с образованием фенолятов натрия, с участием которых дальнейший синтез дифенохинона (III) идет примерно с такой же скоро-

стью, как в присутствии готового КГЩ (второй участок кривой на рис.2.1.1.). Образование суспензии фенолятов в начальный период окисления монофенола (II) 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.2.1.1 видно, что в присутствии КГЩ окисление монофенола (II) с образованием дифенохинона (III) идет интенсивно с самого начала реакции.

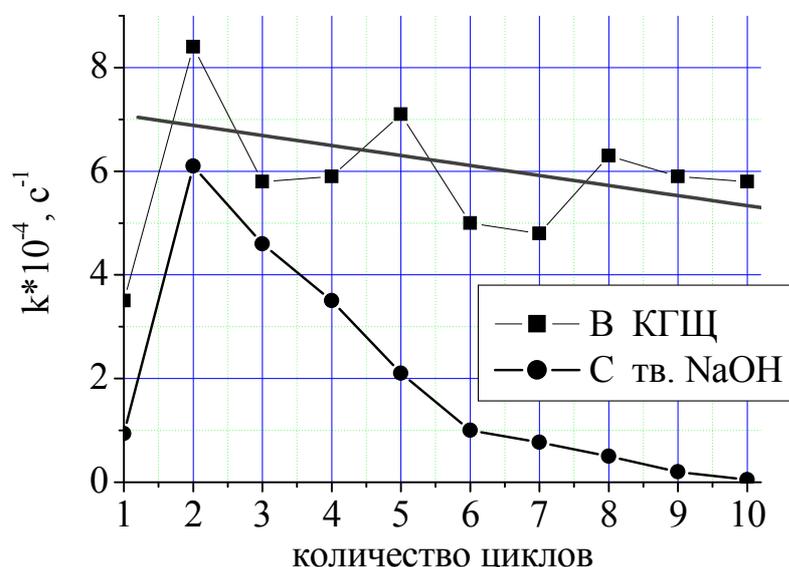


Рис. 2.1.2. Сравнение стабильности катализаторов КГЩ и твердого NaOH в реакции окисления монофенола (II) в течение 10 циклов.

При сравнительном исследовании стабильности работы твердого гидроксида натрия и катализатора КГЩ в процессе окисления монофенола (II) было установлено (рис. 2.1.2), 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 фенолов (I) и (II) на твердом гидроксида натрия, не способны обеспечить надежную изоляцию частиц твердой щелочи от реакционной воды, накапливающейся в толуоле при температуре синтеза  $\leq 90^\circ\text{C}$ .

Значительное увеличение величины константы скорости реакции окисления монофенола (II) 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 (III), ускоряющего окисление монофенола (II) [25]. Появление дифенохинона (III) 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 (II).

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.2.1.2), в то время как активность гидроксида натрия за это время снизилась почти до нуля.

Приведенные на рис. 2.1.1 и 2.1.2 результаты свидетельствуют о целесообразности предварительной обработки частиц твердой щелочи монофенолом (II) в безводном углеводородном растворителе при температуре выше 100°C для формирования надежного защитного гидрофобного слоя фенолятов Na на поверхности твердой щелочи, препятствующего поглощению щелочным катализатором КГЩ реакционной воды, накапливающейся в растворителе, и образованию суспензии фенолятов при синтезе дифенохинона (III) и бисфенола (I).

Изучение образцов катализатора КГЩ методом просвечивающей электронной микроскопии показало структурное образование частиц твердого гидроксида натрия, покрытых предположительно тонкой пленкой гидрофобного слоя фенолятов (рис. 2.1.3, 4). Как видно из снимков, катализатор КГЩ представляет собой частицы псевдоглобулярной формы размером от 150 до 1300 нм, окантованные полупрозрачным просветленным поверхностным слоем (предпо-

ложительно фенолятом натрия), внутри которых четко просматриваются темные включения (предположительно – частицы твердого гидроксида натрия). На рис.2.1.3 виден агломерат из 3-х частиц КГЩ, а на рис.2.1.4 КГЩ представлен одиночной и сдвоенной частицами.

Для более точного подтверждения наличия поверхностного гидрофобного углеводородного слоя образцы катализатора КГЩ были проанализированы с помощью сканирующего электронным микроскопа, позволяющего осуществить фазовый элементный анализ поверхности (рис 2.1.5). Так из таблицы 2.1.1 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.

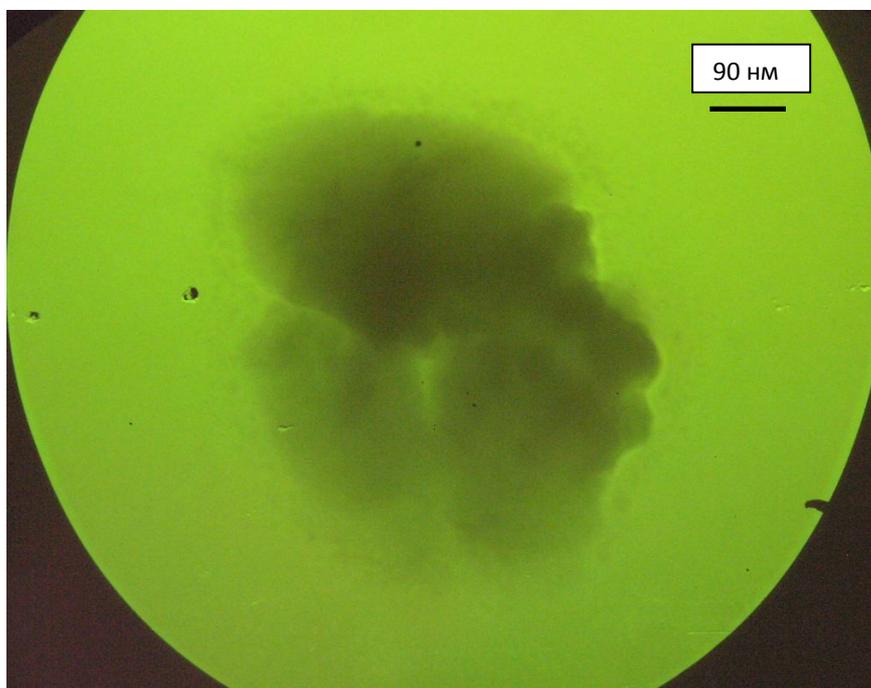


Рис. 2.1.3 Изображение катализатора КГЩ (увеличение 103000), полученное методом просвечивающей микроскопии.



Рис. 2.1.4 Изображение катализатора КГЦ (увеличение 115000), полученное методом просвечивающей микроскопии.

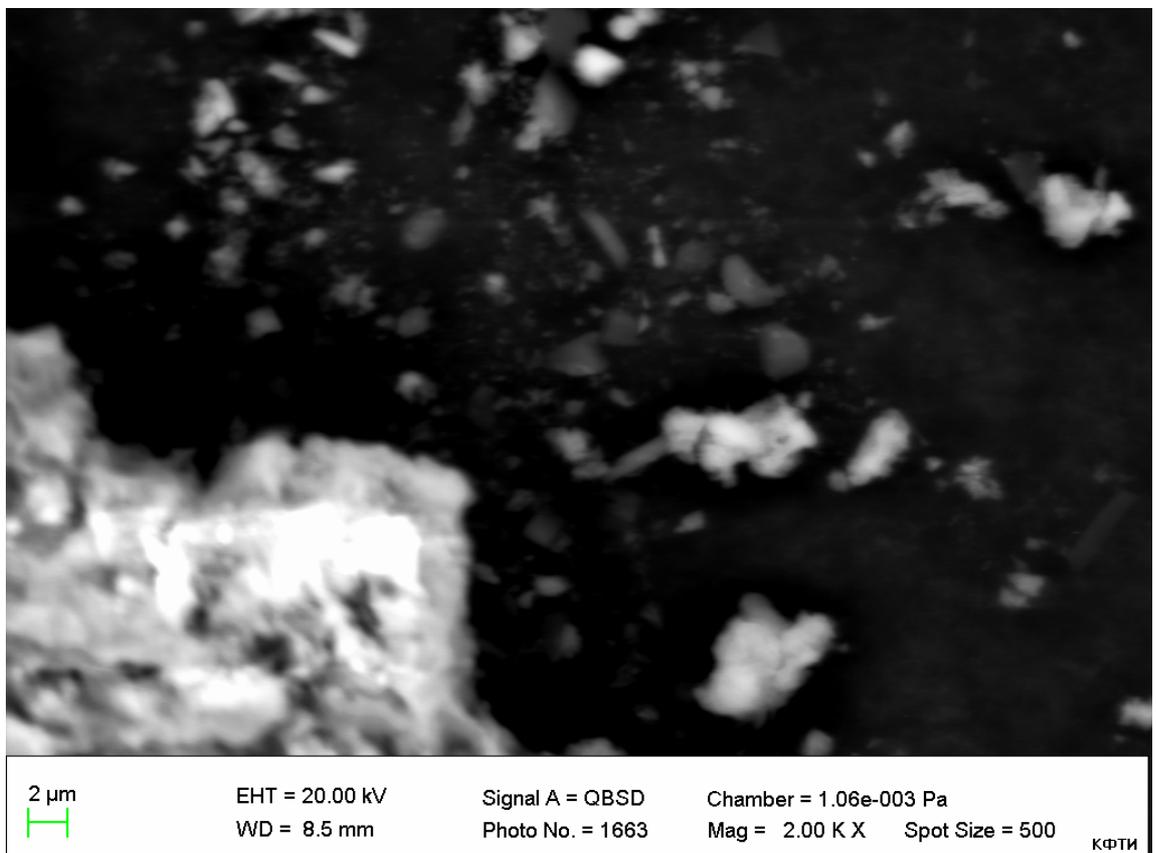
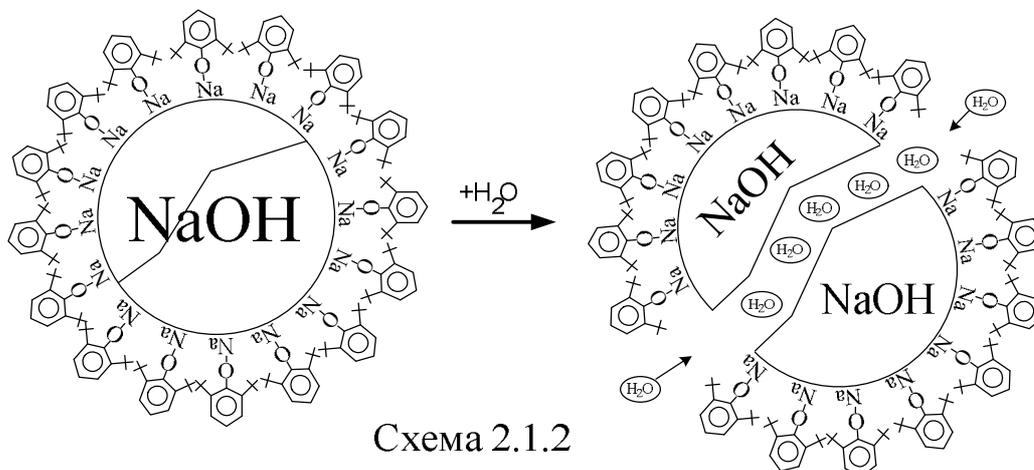


Рис. 2.1.5 Изображение поверхности катализатора КГЦ, полученное методом сканирующей микроскопии.

Таблица 2.1.1 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

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 2.1.2 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. 2.1.1).



С целью дальнейшего совершенствования катализатора КГЩ необходимо было найти способ повышения прочностных характеристик его частиц.

Из литературы [84] известно, что двуокись титана, реагируя с гидроксидом натрия, способна образовывать на поверхности щелочи прочную пленку метатитаната натрия по реакции 2.1.2, не растворимую в воде и углеводородах:



Исходя из этого, можно предположить, что предварительная обработка частиц твердого гидроксида натрия двуокисью титана могла бы упрочить частицы КГЩ каркасной пленкой образующегося метатитаната натрия по схеме 2.1.3.

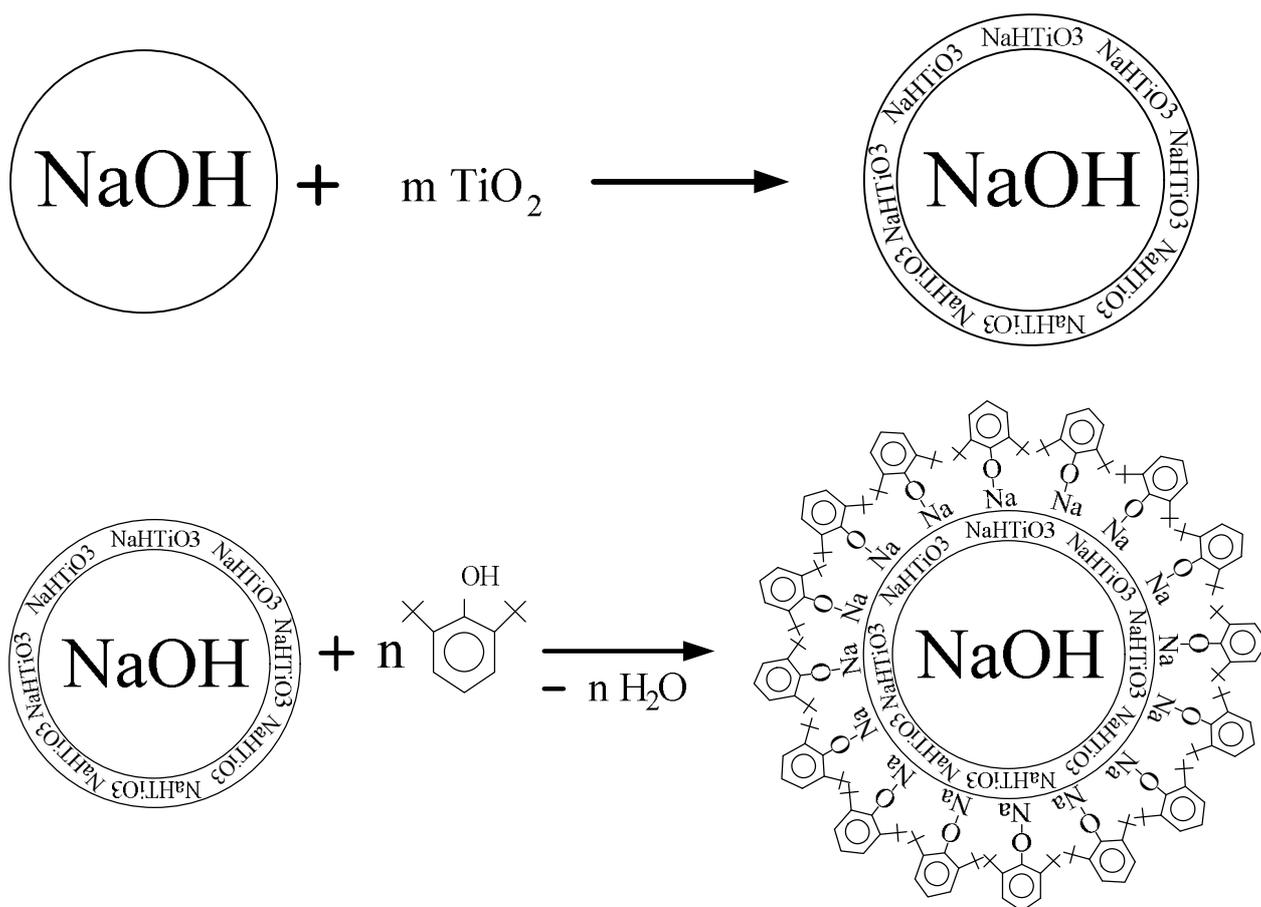


Схема 2.1.3.

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

Сравнение каталитической активности исходного катализатора КГЩ и КГЩ, модифицированного двуокисью титана (далее по тексту КГЩТі), показало незначительное влияние модификации диоксидом титана на каталитическую активность КГЩТі при окислении монофенола (II) (рис. 2.1.6).

Проведение модельного опыта по окислению монофенола (II) 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 (III) в количестве менее 0,1 % отн.

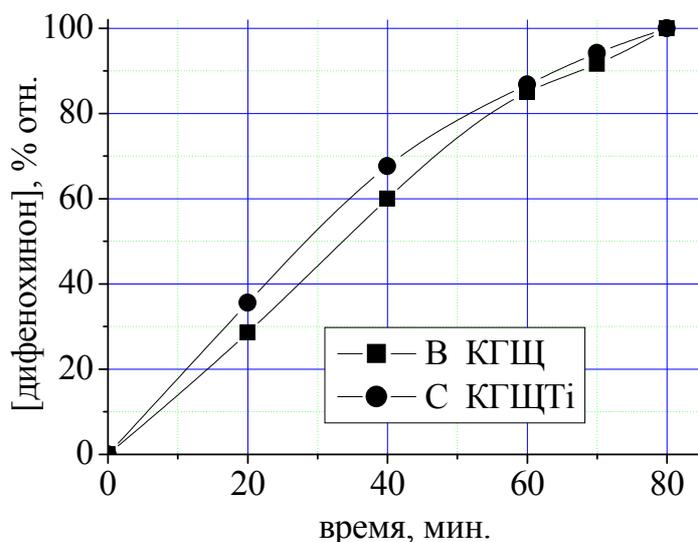


Рис. 2.1.6 Окисление монофенола (II) в присутствии катализаторов КГЩ и КГЩТі.

В то же время модификация структуры КГЩ двуокисью титана привела к значительному улучшению осаждения частиц катализатора КГЩТі от углеводородного реакционного раствора, к стабилизации его исходного объема и каталитической активности при многократном использовании (табл. 2.1.2).

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.2.1.2. представлены результаты проверки работоспособности каталитической системы КГЦТi за 19 циклов окисления монофенола (II).

Таблица 2.1.2 Исследование стабильности работы катализатора КГЦТi

Количество циклов	Время 100%-ной конверсии монофенола (II), мин.	Количество циклов	Время 100%-ной конверсии монофенола (II), 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

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

Опытами установлено (табл.2.1.2), что реакционная вода, образующаяся в процессе окисления монофенола (II), не поглощается катализатором КГЦТі, а накапливается в толуоле. Катализатор КГЦТі не разжижается при насыщении толуола влагой. В отличие от неэкранированного 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 КГЦТі.

Из данных табл.2.1.2 видно, что при достижении критической концентрации воды в толуоле скорость окисления фенола (II) снижается под воздействием влаги, накопившейся в растворителе. После отгонки реакционной воды из толуола активность катализатора КГЦТі полностью восстанавливается.

Следовательно, для обеспечения стабильно высокой скорости процесса окисления фенолов в технологической схеме стадии синтеза дифенохинона (III) должен быть предусмотрен отдельный узел для периодического или непрерывного удаления реакционной воды из толуола путем ее выпаривания, отгона или отдува.

Эксперименты по определению времени осаждения частиц катализатора КГЦТі в углеводородных средах, таких, как толуол и декан, показали их полное осаждение в течение 30 мин. Причем их осаждение в присутствии дифенохинона (III) занимало гораздо меньше времени (не более 15 мин.) в сравнении с осаждением в присутствии монофенола (II) и/или бисфенола (I) (около 30 мин.). За временем полного осаждения катализатора КГЦТі в реакционном растворе следили по изменению окраски водной вытяжки из толуола в присутствии фенолфталеина.

Модифицированный двуокисью титана катализатор КГЦТі представляет собой твердые полидисперсные частицы бурого цвета размером от 150 нм до

1300 нм и плотностью 2,0 -2,5 г/см<sup>3</sup>. Согласно литературным данным для частиц диаметром менее 100,0 мкм в большинстве случаев реализуется кинетическая область реакции, и внутренняя поверхность гетерогенных катализаторов используется полностью [85].

Изучение влияния размера частиц КГЩТі в реакции окисления монофенола (II) выявило линейную зависимость увеличения скорости окисления монофенола (II) с уменьшением размера частиц катализатора (рис. 2.1.7, 8).

Полученные данные свидетельствуют о значительной роли структуры каталитической поверхности в кинетике процесса. Однако чрезмерное снижение размера частиц КГЩТі приводит к увеличению времени осаждения. Поэтому в дальнейшем в настоящей работе применялись частицы катализатора КГЩ с усредненным размером, но не менее 600 нм. Определение размера частиц катализатора КГЩТі проводилось методами электронной и сканирующей микроскопии.

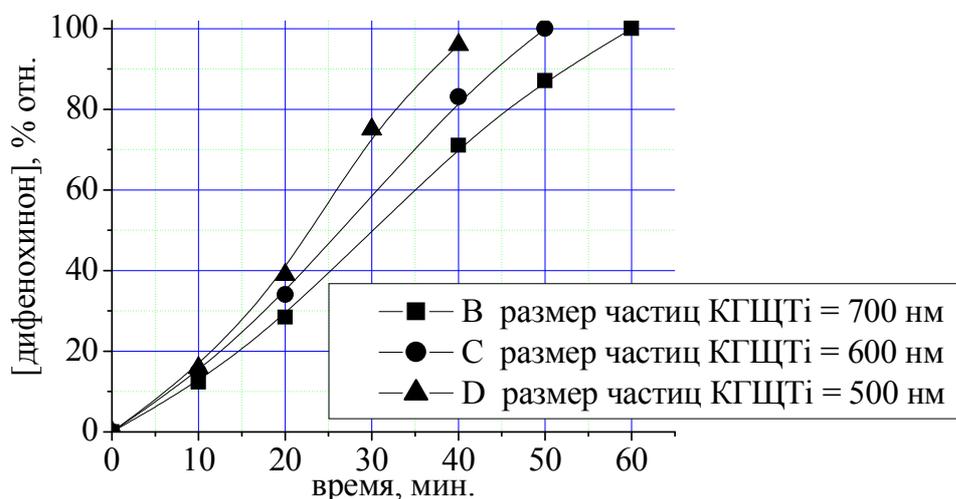
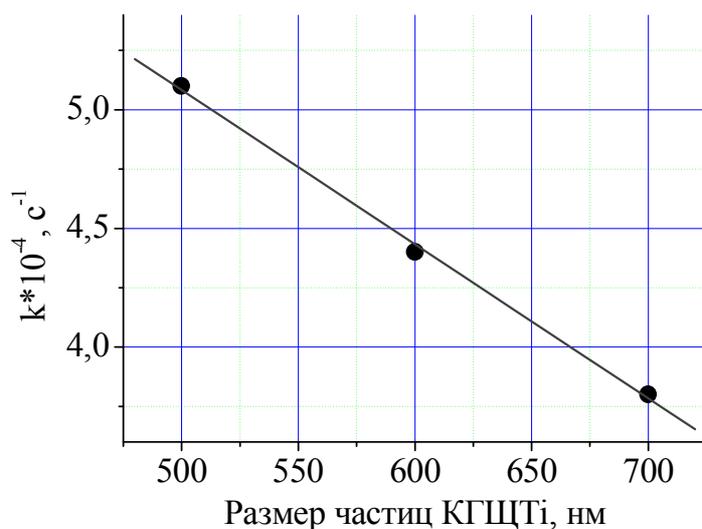


Рис. 2.1.7 Влияние размера частиц катализатора КГЩТі на окисление монофенола (II).



$$R = 0,99902; S = 0,04082$$

Рис. 2.1.8 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от размера частиц катализатора КГЩТі.

Изучение влияния природы металла щелочного агента в составе катализатора КГЩТі на окисление монофенола (II) показало, что наиболее высокой активностью в этой реакции обладает гидроксид натрия (рис. 2.1.9).

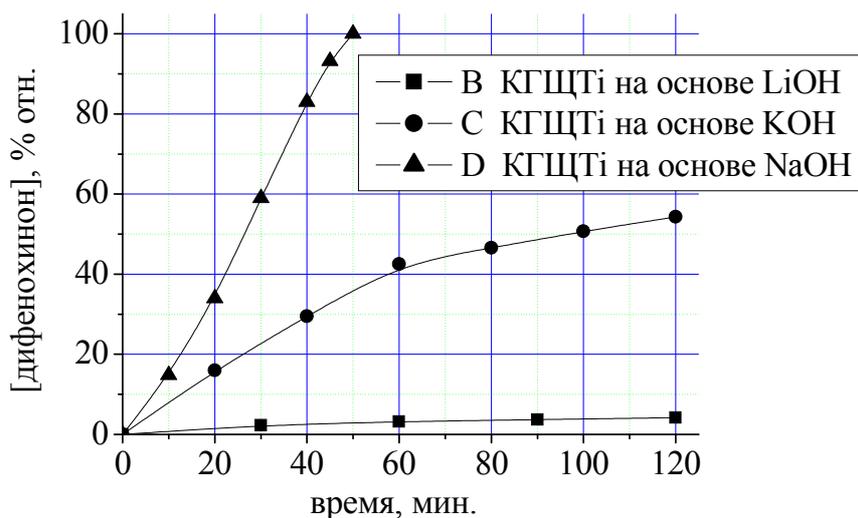


Рис. 2.1.9 Влияние природы металла щелочного агента в составе катализатора КГЩТі в реакции окисления монофенола (II).

Как видно из рис. 2.1.9, твердый гидроксид калия в составе КГЩТі менее активен, а твердый гидроксид лития вовсе не эффективен в исследуемой реакции. Поэтому в качестве каталитически активного щелочного компонента катализатора КГЩТі нами был выбран твердый гидроксид натрия.

Изучение образцов катализатора КГЩТі на основе твердого гидроксида натрия методом просвечивающей электронной микроскопии показало (рис. 2.1.10 – 2.1.14) образование частиц твердого гидроксида натрия, покрытых полупрозрачным гидрофобным слоем (предположительно – фенолята натрия и метатитаната натрия). На рис. 2.1.10, 11 видно покрытие темных однородных частиц твердого гидроксида натрия слоем материала другого состава.

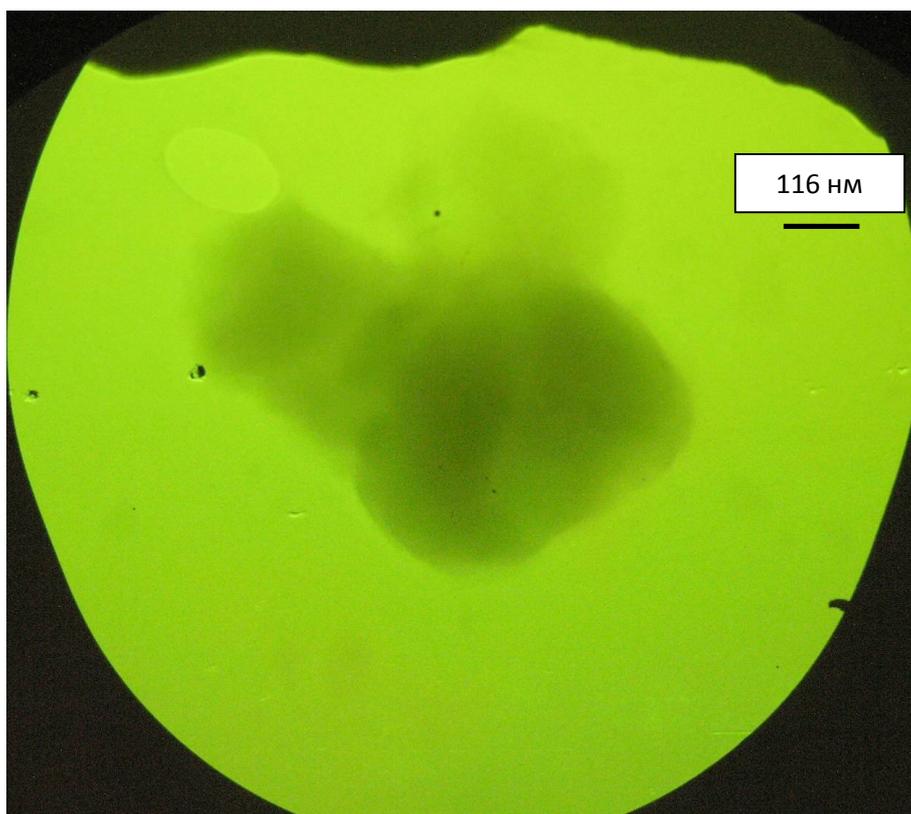


Рис. 2.1.10 Изображение катализатора КГЩ (увеличение 74000), полученное методом просвечивающей микроскопии.

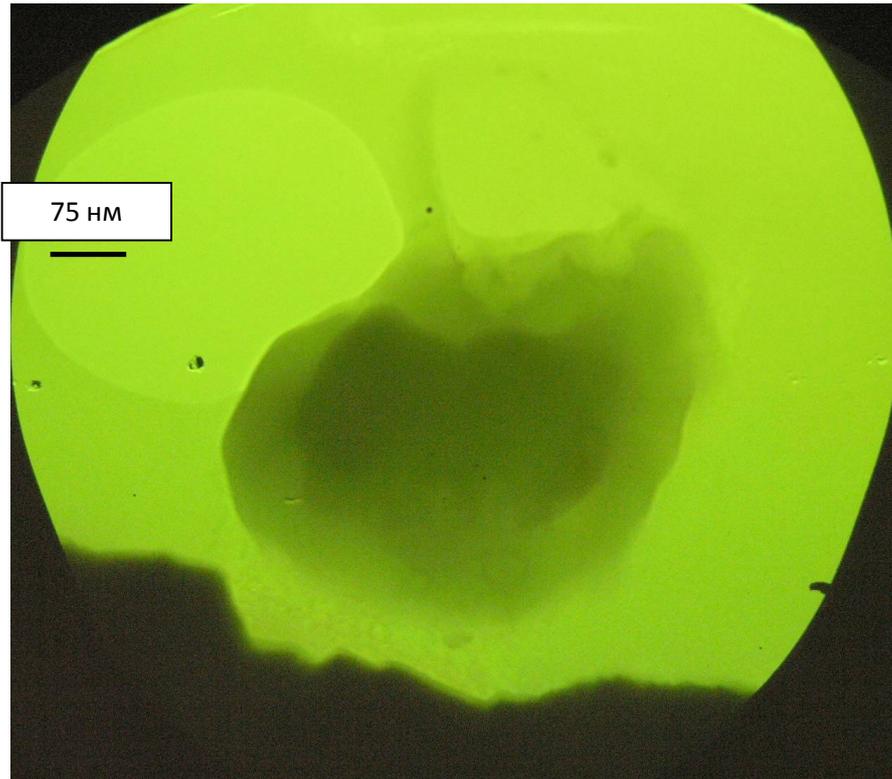


Рис. 2.1.11 Изображение катализатора КГЦ (увеличение 114000), полученное методом просвечивающей микроскопии.

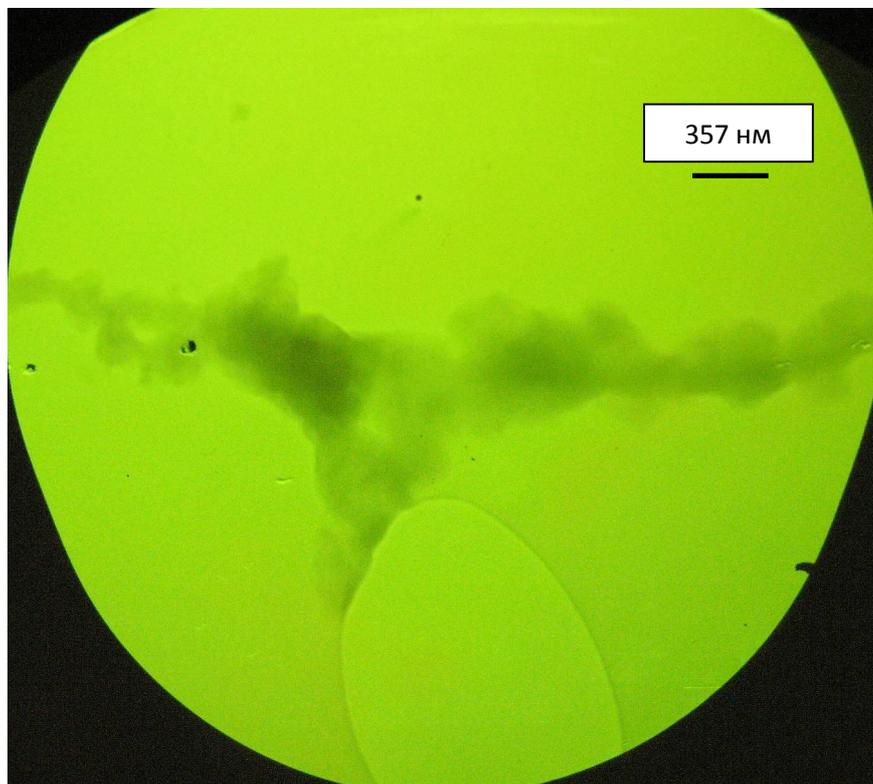


Рис. 2.1.12 Изображение катализатора КГЦ (увеличение 24000), полученное методом просвечивающей микроскопии.

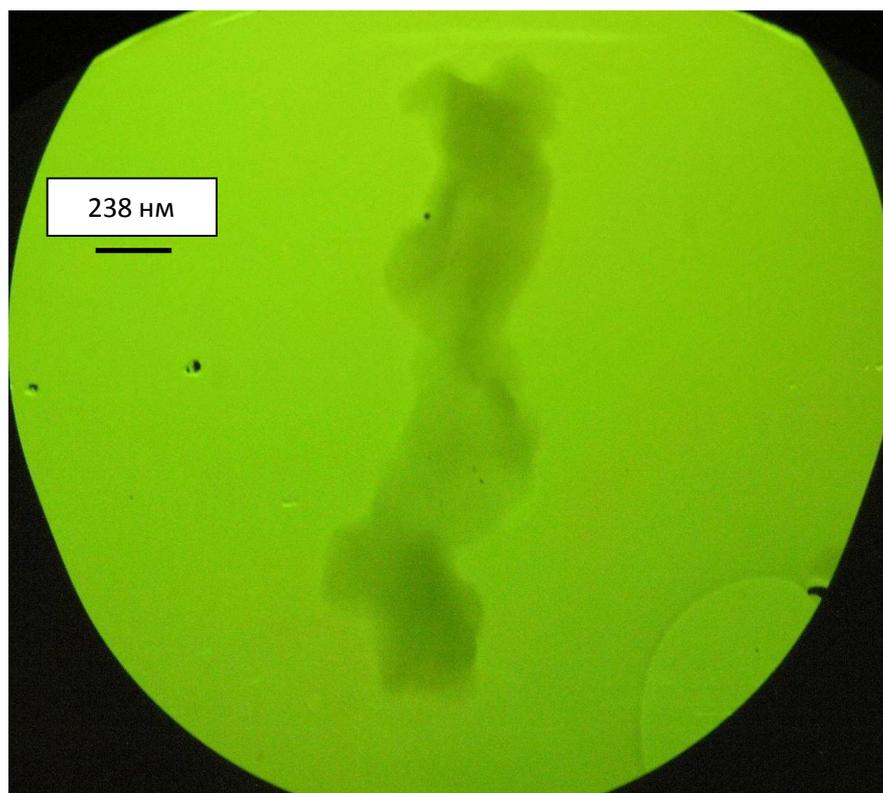


Рис. 2.1.13 Изображение катализатора КГЦ (увеличение 36000), полученное методом просвечивающей микроскопии.

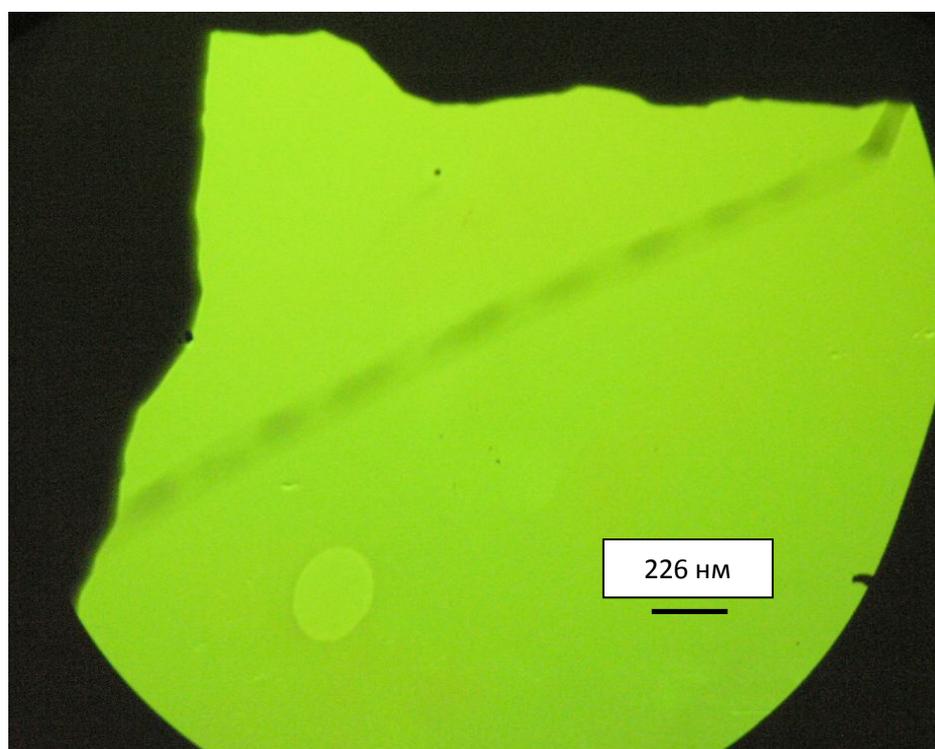


Рис. 2.1.14 Изображение катализатора КГЦ (увеличение 38000), полученное методом просвечивающей микроскопии.

Помимо частиц псевдоглобулярной формы разных размеров катализатор КГЦТi состоит из линейных аморфных образований разветвленной структуры (рис. 2.1.12), закругленных линейных самозакручивающихся ленточных систем (рис. 2.1.13), а также полых трубок, внутри которых наблюдается пошаговое заполнение полостей твердым гидроксидом натрия (рис. 2.1.14).

Появление в каталитической системе метатитанат натрия – гидроксид натрия трубчатых образований являлось ожидаемым, так как в последнее время большое количество научных публикаций [86-90] посвящено созданию нанотрубок на их основе.

Для подтверждения наличия в катализаторе гидрофобного органического слоя фенолятов катализатор КГЦТi был нейтрализован 0,1 Н раствором соляной кислоты с последующей экстракцией выделившегося при этом верхнего органического слоя гексаном. Полученный экстракт вместе с эталонными образцами монофенола (II), бисфенола (I) и дифенохинона (III) был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 2.1.15-18).

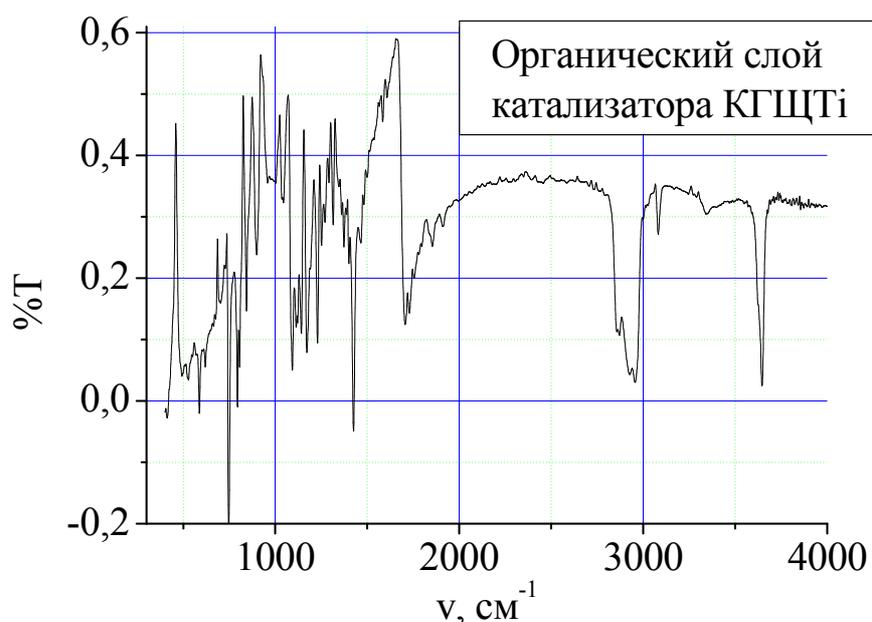


Рис. 2.1.15 ИК-спектр органического слоя катализатора КГЦТi.

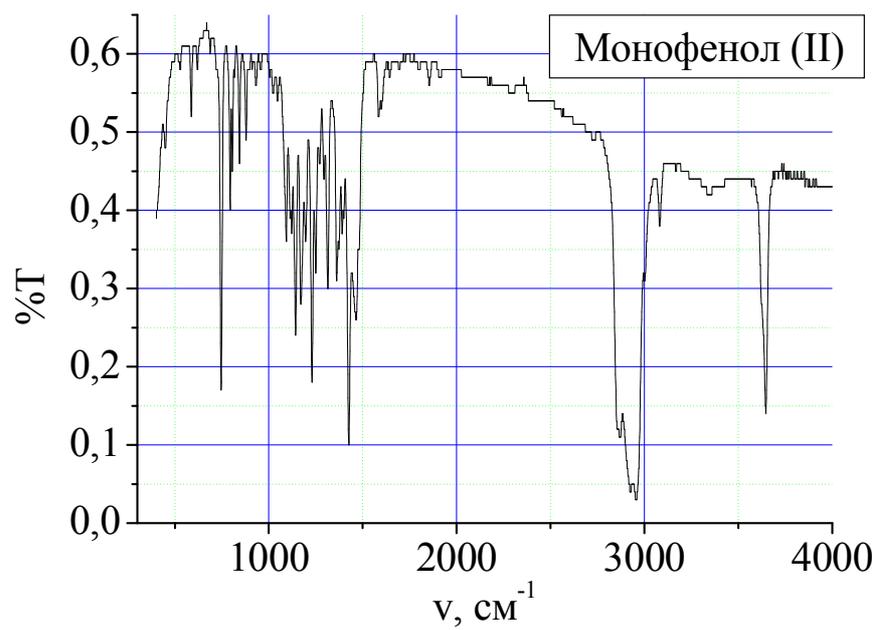


Рис. 2.1.16 ИК-спектр монофенола (II).

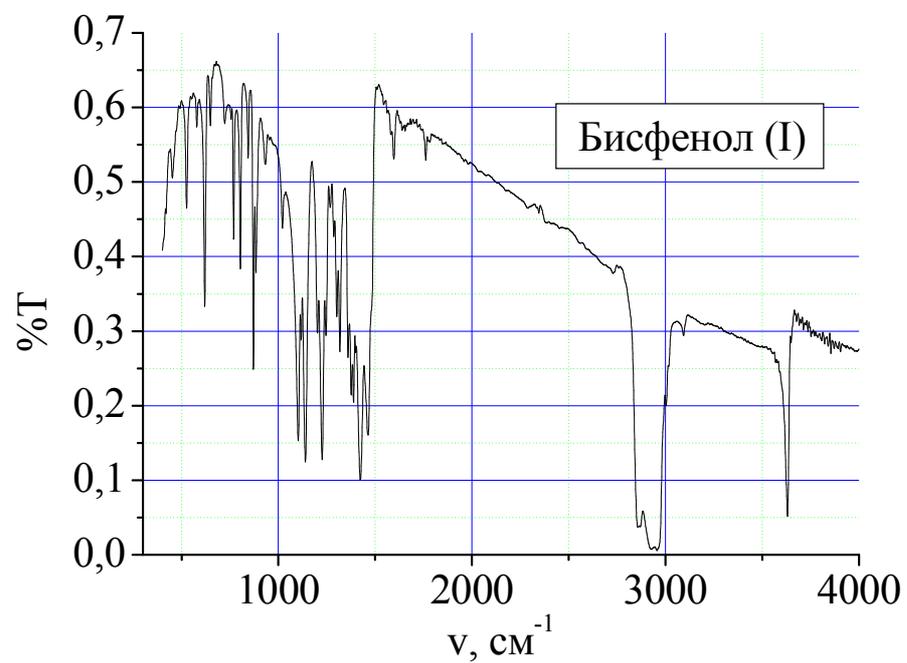


Рис. 2.1.17 ИК-спектр бисфенола (I).

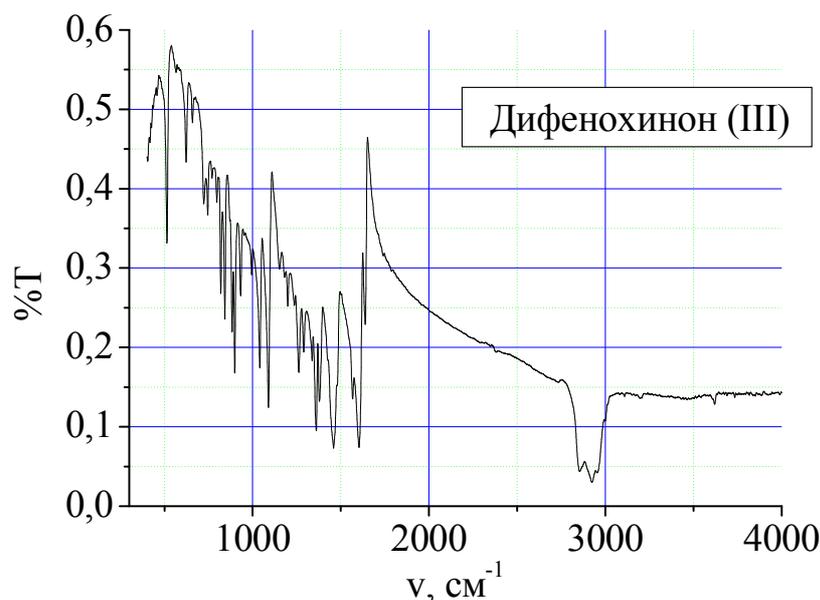


Рис. 2.1.18 ИК-спектр дифенохинона (III).

В ИК-спектре органического слоя катализатора (рис. 2.1.15) видны характеристические полосы ОН групп фенольных ( $3640\text{ см}^{-1}$ ) и С=О групп хиноидных соединений ( $1710\text{ см}^{-1}$ ), подтверждающие наличие на поверхности катализатора КГЩТі фенольных и хиноидных фрагментов.

Для оценки количества монофенола (II), содержащегося в защитном гидрофобном слое фенолятов на поверхности щелочного катализатора КГЩТі, была экспериментально определена разница между исходным количеством взятого монофенола (II) и фактическим выходом дифенохинона (III), образовавшимся за счет окисления избыточного монофенола (II), оставшегося после гидрофобизации поверхности катализатора КГЩТі. Таким образом, экспериментально подобранным методом было установлено, что для гидрофобизации поверхности 1,0 г катализатора КГЩТі необходимо в среднем 0,035 г монофенола (II) (табл. 2.1.3).

Таблица 2.1.3 Необходимое количество монофенола (II), расходуемого на гидрофобизацию поверхности катализатора КГЩТі (см. экспериментальную часть 3.1.8)

№ П/П	Количество КГЩТі, г.	Количество монофенола (II), г	Количество монофенола (II), расходуемое на гидрофобизацию 1,0г КГЩТі, г
1	5,0	0,5	0,035
2	4,0	0,5	0,038
3	3,0	0,5	0,031

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

Так, из табл.2.1.4 видно, что поверхность катализатора КГЩТі включает в себя следующий состав основных элементов: углерод от 13,72 до 43,15 % вес, натрий от 1,89 до 16,33 % вес, кислород от 43,53 до 44,27% вес и титан от 0,18 до 23,48% вес. Наличие углерода на поверхности свидетельствует о присутствии на ней углеводородного слоя. Содержание натрия на поверхности гетерогенного катализатора КГЩТі составляет от 1,89 до 16,33 % вес, что ниже, чем в катализаторе КГЩ (от 9,41 до 42,50 % вес). Это свидетельствует о более полном заполнении поверхности твердого гидроксида натрия в КГЩТі 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 КГЩ.

Следует заметить, что места скопления диоксида титана на снимках КГЩТі характеризуются наличием свечений (см. рис. 2.1.19, 20).

Таблица 2.1.4. 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

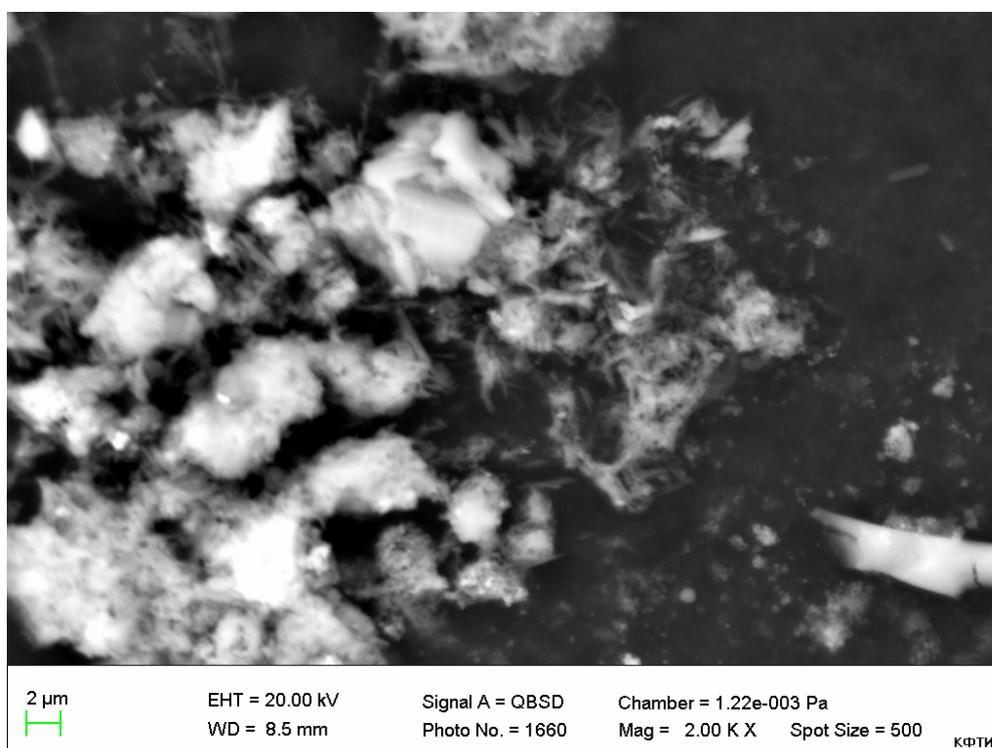


Рис. 2.1.19 Изображение поверхности катализатора КГЦТi, полученное методом сканирующей микроскопии.

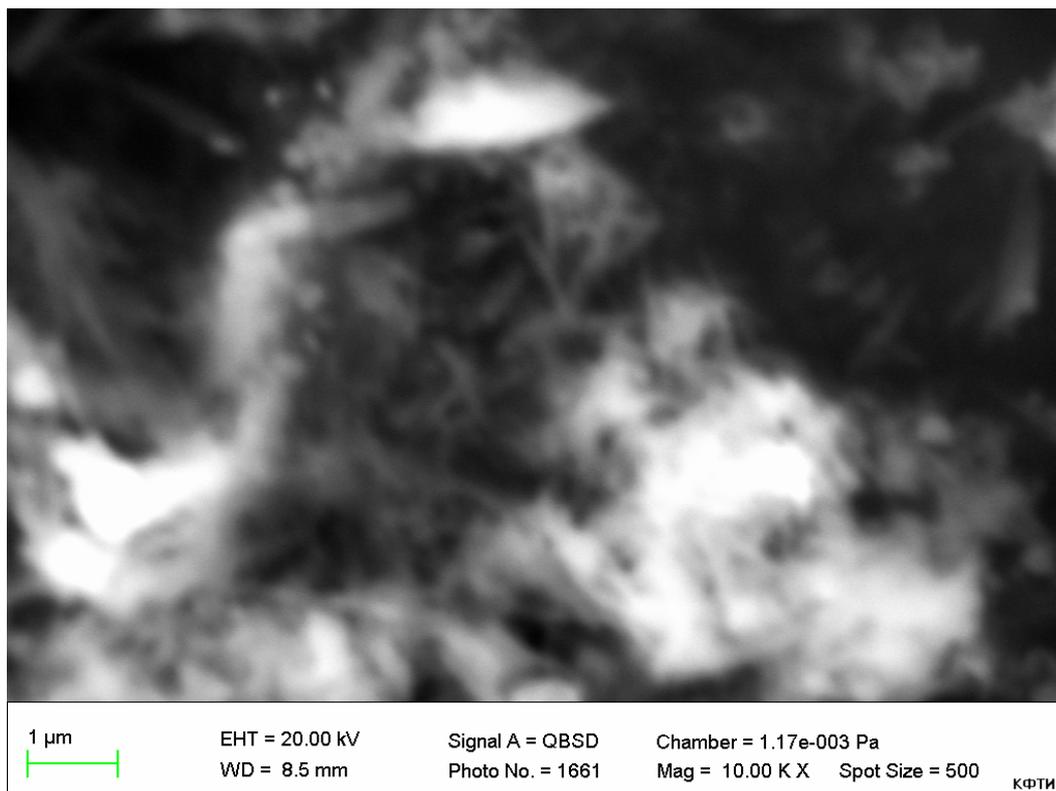


Рис. 2.1. 20 Изображение поверхности катализатора КГЩТі, полученное методом сканирующей микроскопии.

Таким образом, разработанный нами состав и способ приготовления гетерогенного катализатора КГЩТі обеспечивают его стабильно высокую активность в реакции окисления фенолов (I) и (II) молекулярным кислородом и устойчивость к воздействию влаги. Модифицированный щелочной катализатор КГЩТі не растворим в реакционном растворе, легко и достаточно быстро отделяется от него гравитационным осаждением, что исключает его потери в процессе 2-х стадийного синтеза фенольного АО, обеспечивает чистоту получаемых дифенохинона (III) и бисфенола (I) без их дополнительной отмывки и сводит к минимуму расход реагентов и образование стоков в процессе синтеза.

Связующий агент в КГЩТі - двуокись титана является оксидом металла переменной валентности, принадлежащего к  $d^0$  элементам 4-го периода таблицы Менделеева, обладающим низкой каталитической активностью в реакциях окислительно-восстановительного типа.

Согласно теории кристаллического поля, первоначально предложенной Г. Бете (1929г.), и теории поля лигандов, началом развития которой явились научные труды Я. Ван. Флека, вытекают простые соотношения между каталитической активностью и d-электронной конфигурацией катиона, привлекательные для экспериментатора. Рассмотрение большого количества реакций на катализаторах - оксидах переходных металлов – показало, что двухпиковая картина изменения каталитической активности оксидов d-элементов 4-го периода таблицы Менделеева с максимумами на конфигурациях  $d^3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) и  $d^6 - d^8$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}_{1+x}$ ) и минимума в случае конфигураций  $d^0$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ),  $d^5$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) и  $d^{10}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ) подтверждается для большого числа окислительно-восстановительных реакций [85]. Необходимо отметить, что в большинстве реакций наблюдается общее повышение каталитической активности к концу периода, так что часто активность  $d^5$  и  $d^{10}$  систем выше, чем активность конфигурации  $d^0$ , а активность  $d^6 - d^8$  систем выше, чем таковая конфигурации  $d^3$ .

Введение в катализатор КГЩ оксидов металлов d-элементов 4-го периода таблицы Менделеева подтвердило двухпиковую картину изменения активности катализаторов КГЩМе в реакции окисления монофенола (II) до дифенохинона (III) в зависимости от природы металлов (рис. 2.1.21). Окисление монофенола (II) проводилось в присутствии 1,0 г катализаторов, модифицированных оксидами различных металлов.

Из рис. 2.1.21 видно, что максимальная активность при окислении фенолов проявляется в случае модификации КГЩМе  $d^6-d^9$  элементами (оксидом кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и оксидом меди  $\text{CuO}$ ). Второй пик проявляется в случае d-элемента (оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), т.е. активность  $d^3$  и  $d^{6-9}$  систем оказалась выше, чем активность  $\text{TiO}_2$   $d^0$  конфигурации, что согласуется с вышеописанной теорией кристаллического поля.

Константа скорости реакции окисления монофенола (II) в присутствии катализатора КГЦСо в 1,7 раза выше таковой в сравнении с КГЦТі при прочих равных условиях.

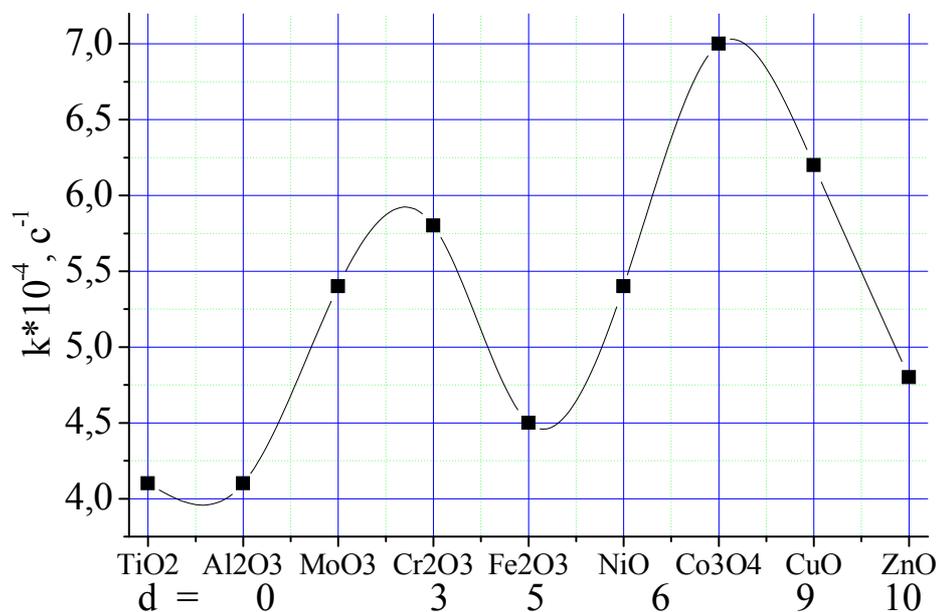


Рис. 2.1.21 Влияние природы оксида металла (Me) в составе катализатора КГЦ на скорость окисления монофенола (II).

Испытание вышеуказанных катализаторов КГЦМе на 2-ой стадии - при синтезе бисфенола (I) дегидрированием монофенола (II) дифенохиноном (III), показало совершенно иную картину распределения их активностей (рис. 2.1.22), чем при окислении монофенола (II) кислородом (рис. 2.1.21). Синтез бисфенола (I) проводили при 180<sup>0</sup>С.

В реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III) наиболее активными оказались катализаторы КГЦМе, модифицированные TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как видно из рис.2.1.22, наименьшей активностью обладал КГЦМе, модифицированный оксидом никеля и молибдена. Оксид кобальта по эффективности в этой реакции значительно уступал двуокиси титана.

В целом, полученные результаты показывают, что из синтезированных нами катализаторов КГЦМе наибольший интерес представляют катализаторы, модифицированные двуокисью титана - КГЦТi и оксидом кобальта - КГЦСо.

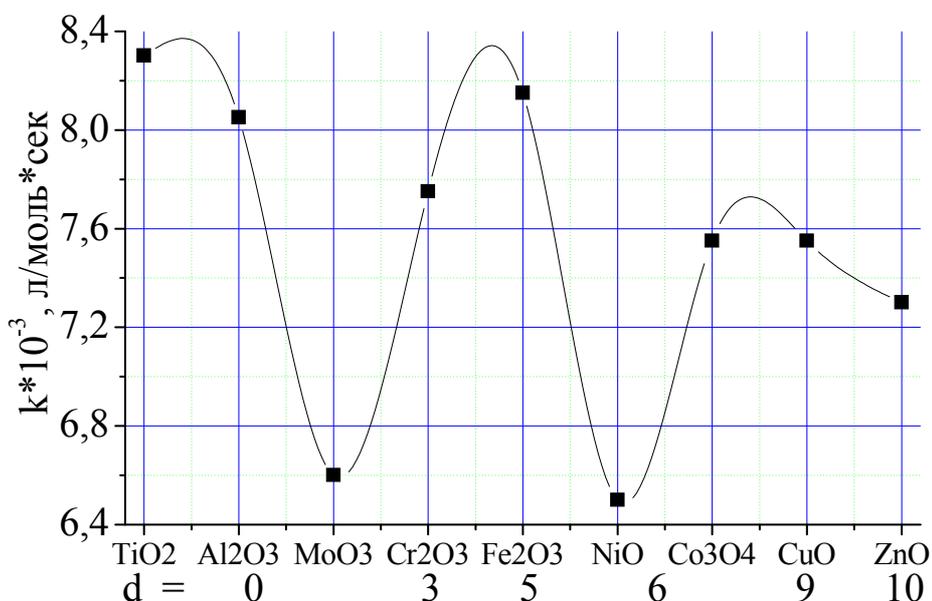
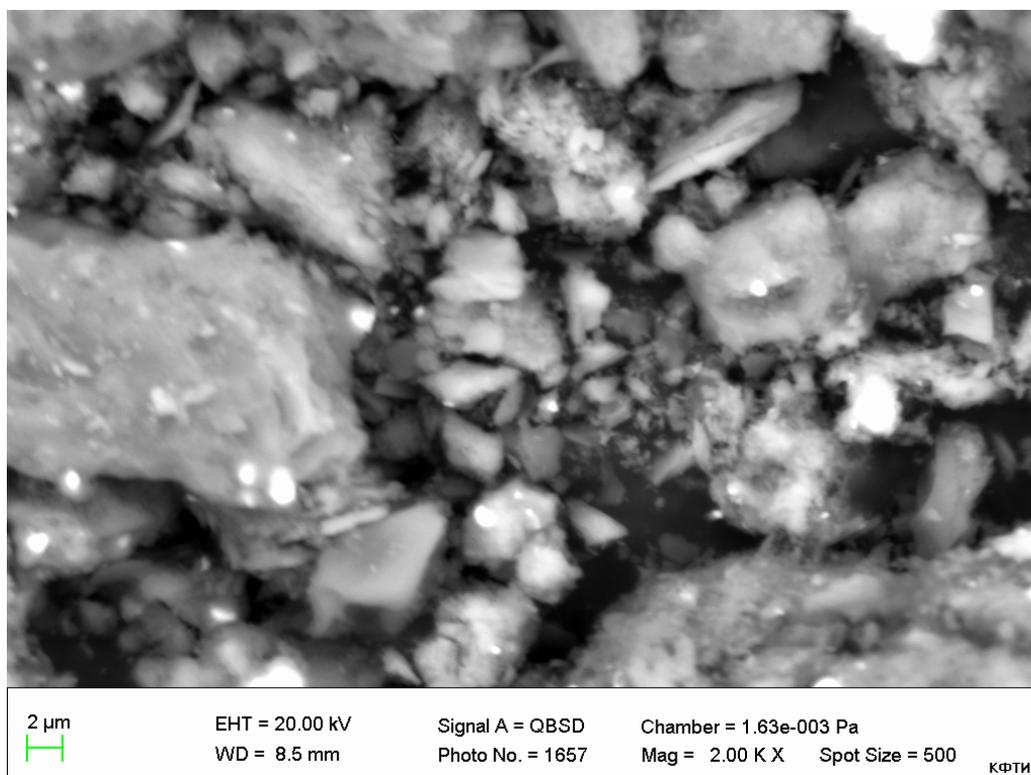


Рис. 2.1.22 Влияние природы оксида металла (Me) в составе катализатора КГЦ на скорость реакции синтеза бисфенола (I).

Изучение образцов катализатора КГЦСо с применением сканирующего электронного микроскопа с фазовым элементным анализом поверхности показало (табл. 2.1.5), что поверхность катализатора КГЦСо включает в себя следующий состав основных элементов: углерод от 4,17 до 41,26 % вес, натрий от 11,80 до 43,43 % вес, кислород от 19,80 до 46,88% вес и кобальт от 0,36 до 62,01% вес. Присутствие на поверхности катализатора углеводородного слоя подтверждается наличием на ней углерода. Высокое содержание натрия на поверхности гетерогенного катализатора в образцах КГЦСо (от 11,80 до 43,43 % вес) свидетельствует о неравномерном заполнении поверхностного слоя катализатора гидрофобными компонентами. Места скопления оксида кобальта характеризуются яркими свечениями на снимках (см. рис. 2.1.23, 24).

Таблица 2.1.5 Элементный анализ состава поверхностного слоя катализатора КГЦСо

Элемент	Количество, % масс	Элемент	Количество, % масс	Элемент	Количество, % масс
Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
C	9,02	C	41,26	C	4,17
Na	43,43	Na	15,80	Na	11,80
O	46,88	O	40,35	O	19,80
Co	0,36	Co	0,42	Co	62,01
Примесные включения					
Al	0,01	Si	1,54	Al	0,20
Si	0,25	S	0,06	Si	1,33
Ga	0,05	Cl	0,05	Cl	0,09
		K	0,11	K	0,06
		Cu	0,12	Ca	0,03
		Br	0,30	Cu	0,53



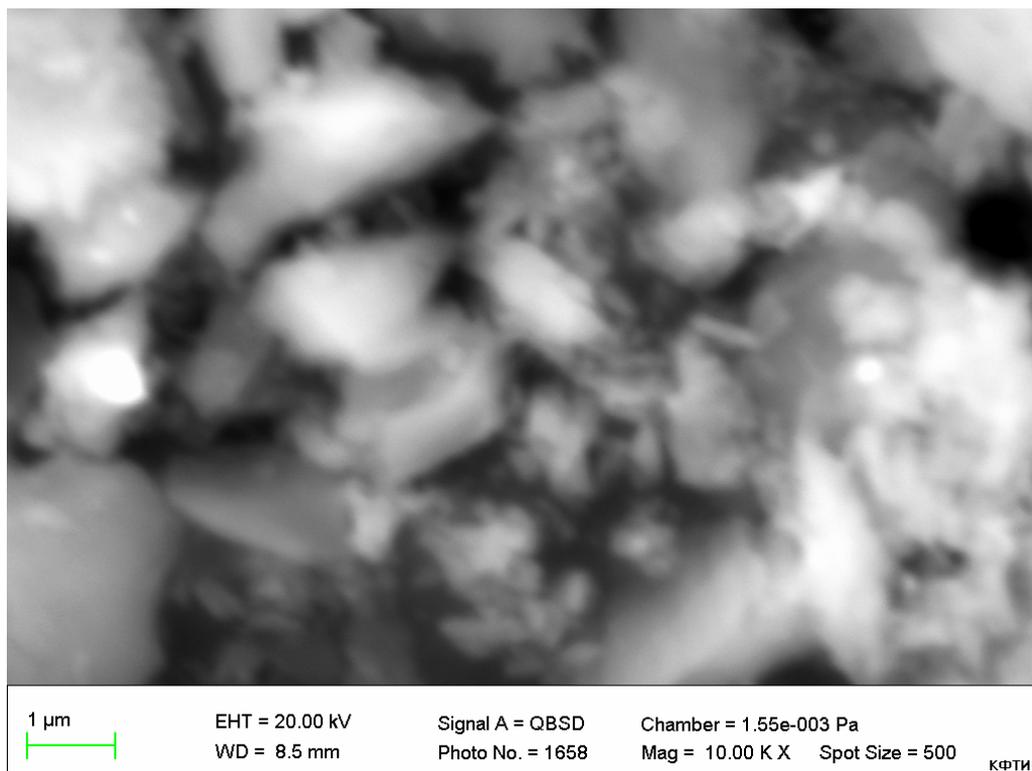


Рис. 2.1.23, 24 Изображение поверхности катализатора КГЩСо, полученное методом сканирующей микроскопии.

Состав неорганических компонентов катализатора КГЩСо был дополнительно изучен с помощью рентгено-флуоресцентного метода анализа (см. табл. 2.1.6), который показал следующий элементный состав катализатора.

Таблица 2.1.6 Неорганический состав катализатора КГЩСо.

Элемент	% масс
Na	87,5
Co	9,5
Примесные включения:	
Si	1,8
Cu	0,55
K	0,27
Fe	0,27
Ca	0,14

Катализатор КГЩСо, обладающий наибольшей активностью в окислительных реакциях, лежащих в основе 1-ой стадии синтеза АО, представляет ин-

интерес, если конечной целью производства является получающийся при этом дифенохинон (III), а также в качестве катализатора 1-ой стадии при автономной схеме циркуляции катализатора на каждой стадии синтеза АО.

При автономной схеме проведения обеих стадий синтеза фенольного АО с выбором для каждой стадии оптимально активного катализатора на 1-ой стадии целесообразно использовать КГЩСо, а на 2-ой стадии – КГЩТі.

При сквозной схеме синтеза АО с использованием на обеих стадиях одного и того же катализатора и растворителя предпочтительно выбрать КГЩТі - самый эффективный катализатор 2-ой стадии синтеза, являющейся значительно более энергоемкой и продолжительной (180°С и ≈ 120мин), чем 1-ая стадия.

В связи с изложенным, для разработки экономичной и экологичной сквозной технологии 2-х стадийного синтеза перспективного фенольного антиоксиданта (I) представляло интерес более детально изучить эффективность катализатора КГЩТі на обеих стадиях синтеза АО - в реакциях окисления монофенола (II) и бисфенола (I), а также в реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III), что явилось объектом изучения в последующих главах настоящей работы.

## **2.2 Исследование жидкофазного окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЩТі**

Как было показано выше, нами разработан и исследован состав и способ приготовления нового гетерогенного щелочного катализатора КГЩТі на основе твердого гидроксида натрия, модифицированного метатитанатом и фенолятом натрия, не поглощающий реакционную воду при окислении монофенола (II) и бисфенола (I).

Далее были подробно изучены кинетические закономерности реакции жидкофазного окисления монофенола (II) молекулярным кислородом до дифенохинона (III) в присутствии нового катализатора КГЩТі.

Предварительными опытами было установлено, что при скорости вращения мешалки 1400 об/мин и скорости подачи кислорода 3,0 л/ч в присутствии суспензии катализатора КГЦТi реакция окисления монофенола (II) протекает в кинетической области (см. рис. 2.2.1 – 4). Каталитический процесс окисления монофенола (II) в статическом реакторе в присутствии суспензии катализатора не осложнен явлениями диффузии (процесс окисления монофенола (II) протекает в режиме, не зависящем от скорости перемешивания среды и теплопередачи). Поэтому исследование кинетических параметров было выполнено в такой же последовательности, как и для гомогенной реакции.

Кинетика реакции окисления монофенола (II) до дифенохинона (III) исследовалась фотокolorиметрическим методом по увеличению концентрации ярко окрашенного дифенохинона (III) в реакторе. Реакцию вели в среде толуола окислением техническим кислородом в присутствии катализатора КГЦТi.

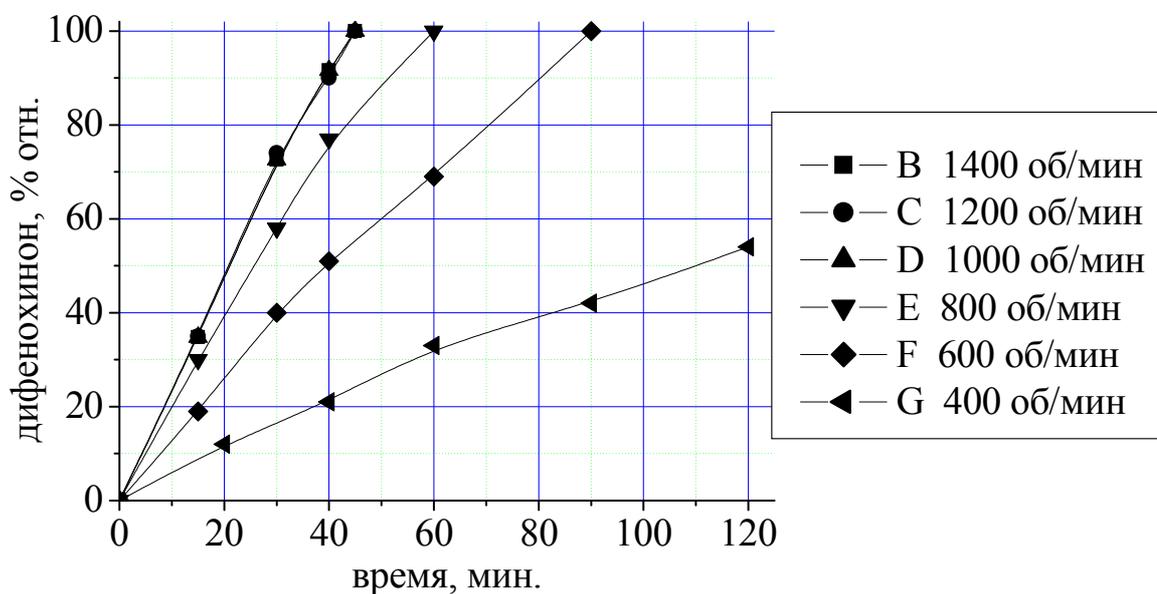


Рис. 2.2.1 Зависимость выхода дифенохинона (III) в реакции окисления монофенола (II) от скорости вращения мешалки.

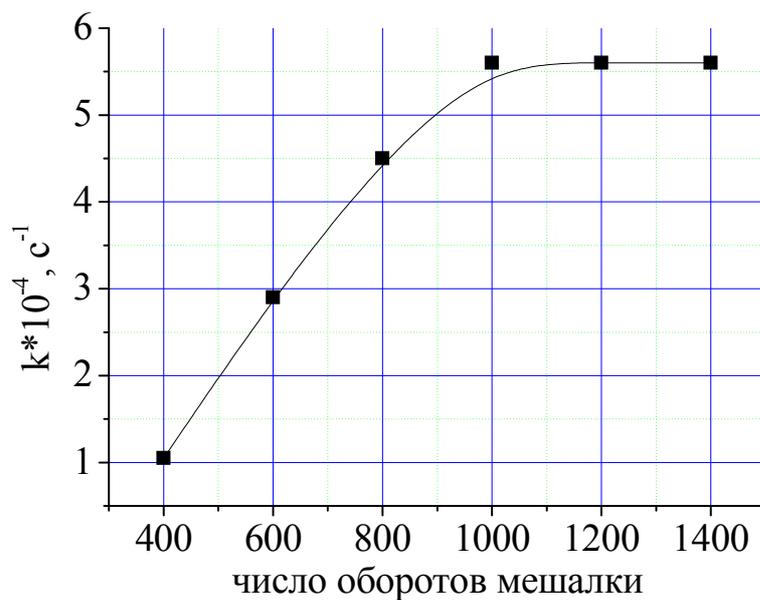


Рис. 2.2.2 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от скорости вращения мешалки.

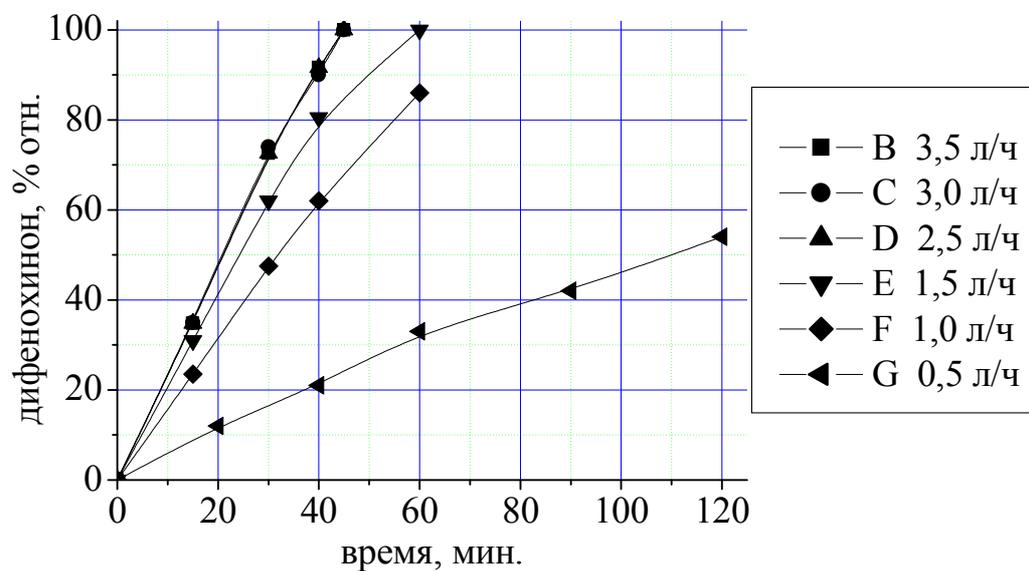


Рис. 2.2.3 Зависимость выхода дифенохинона (III) в реакции окисления монофенола (II) от объемной скорости подачи кислорода.

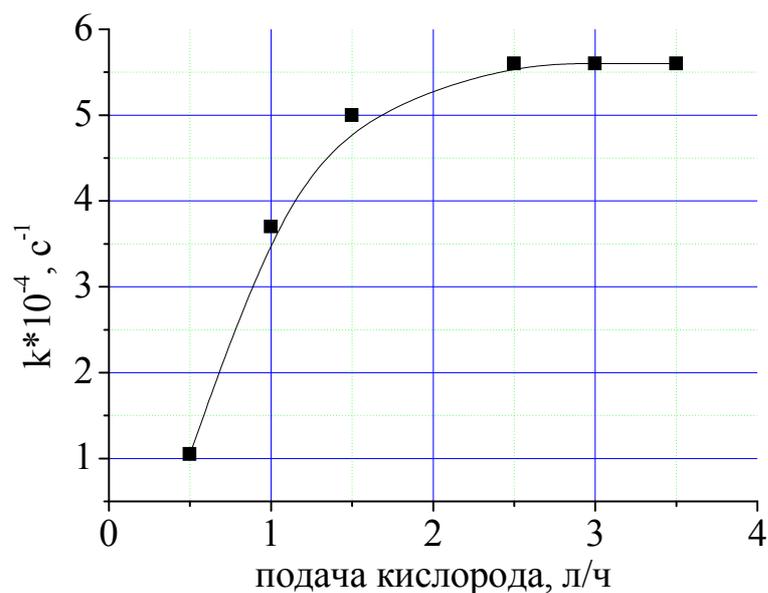


Рис. 2.2.4 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от объемной скорости подачи кислорода.

Кинетические кривые синтеза дифенохинона (III) при различных начальных концентрациях монофенола (II) приведены на рис. 2.2.5.

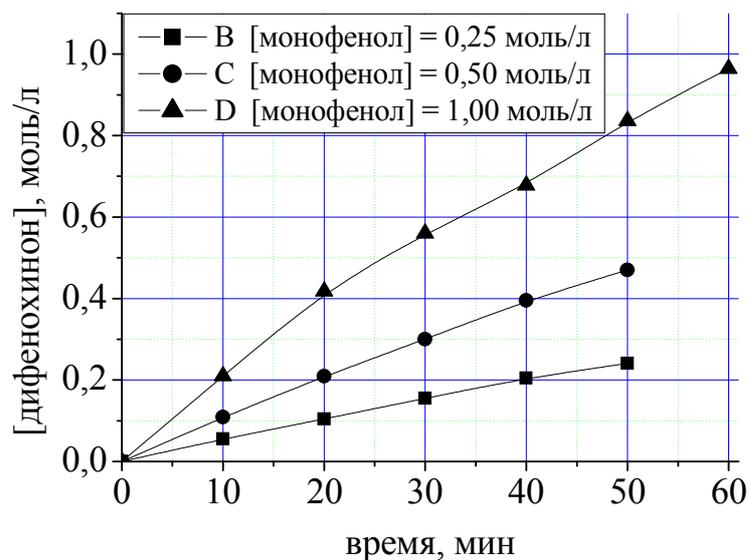
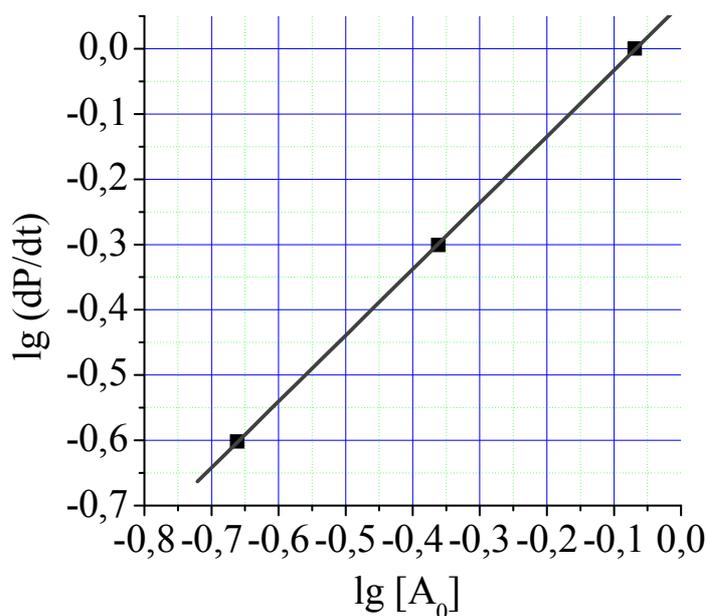


Рис. 2.2.5 Кинетические кривые окисления монофенола (II).



$$R = 0,99998; S = 0,00274$$

Рис. 2.2.6 Логарифмическая зависимость скорости накопления дифенохинона (III) от начальной концентрации монофенола (II) в координатах  $\lg(dP/dt)$  от  $\lg[A_0]$ .

Определение концентрационного порядка реакции дифференциальным методом показал первый порядок реакции по монофенолу (II) (рис. 2.2.6).

Кривые окисления монофенола (II) в полулогарифмических координатах не линеаризуются, что говорит о влиянии продукта реакции дифенохинона (III) на скорость окисления исходного фенола.

Исследование влияния продукта реакции – дифенохинона (III) на конверсию монофенола (II) в присутствии катализатора КГЩТі показало существенное ускорение окисления монофенола (II). При добавке 0,065 моль/л дифенохинона (III) в исходный раствор скорость окисления возрастает примерно вдвое (рис.2.2.7). Однако дальнейшее увеличение добавки дифенохинона (III) не приводило к ускорению реакции окисления исходного фенола (II) (рис. 2.2.8).

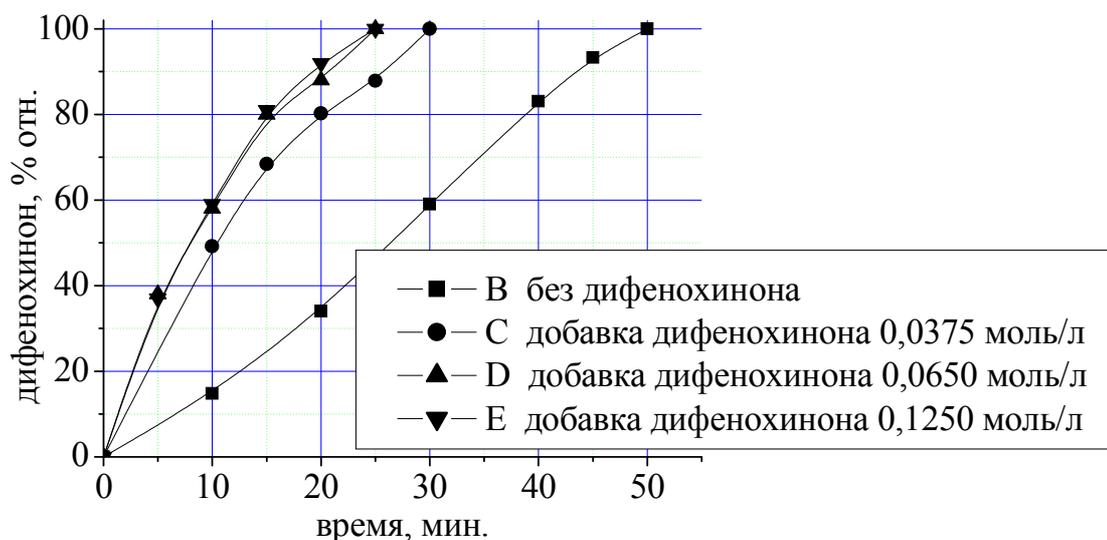


Рис. 2.2.7 Влияние добавки дифенохинона (III) на степень конверсии монофенола (II)

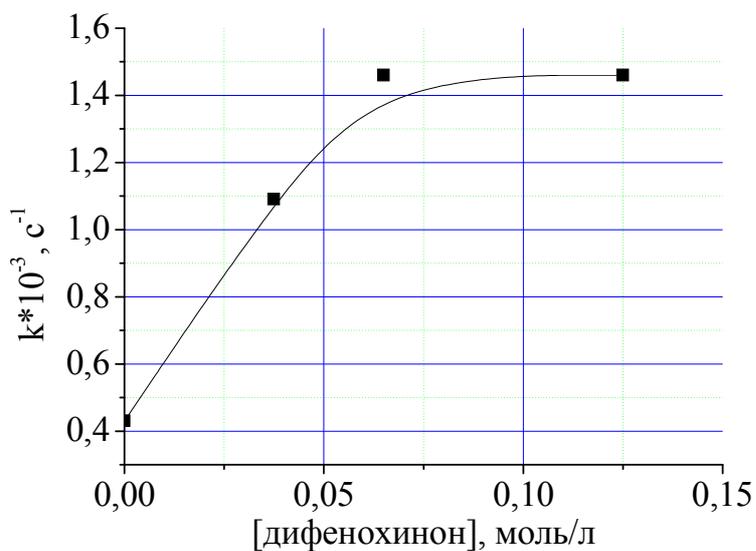
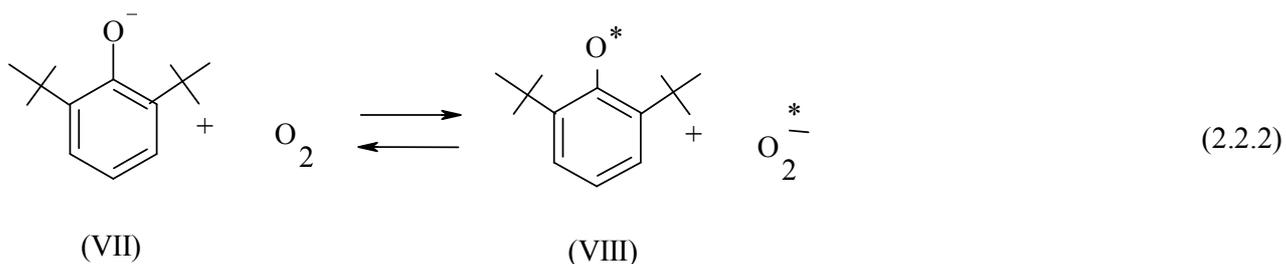
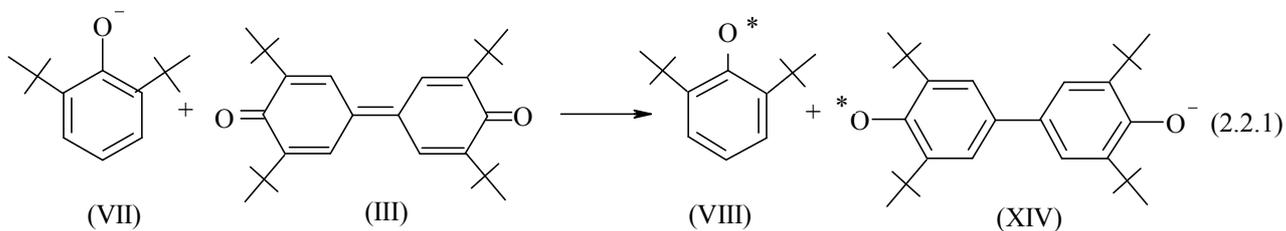


Рис. 2.2.8 Влияние добавки дифенохинона (III) на скорость окисления монофенола (II).

Ускоряющее действие дифенохинона (III) в щелочной среде объясняется его взаимодействием с феноксильным ионом с образованием феноксильного радикала и гидроксифеноксильного ион-радикала по реакции 2.2.1, минуя

лимитирующую стадию образования феноксильного радикала по реакции 2.2.2 [20, 45, 91].



Результаты исследований по подбору необходимого количества катализатора КГЦТі в реакции окисления монофенола (II) показали (см. рис. 2.2.9) прямо пропорциональную зависимость выхода дифенохинона (III) от количества катализатора КГЦТі в системе.

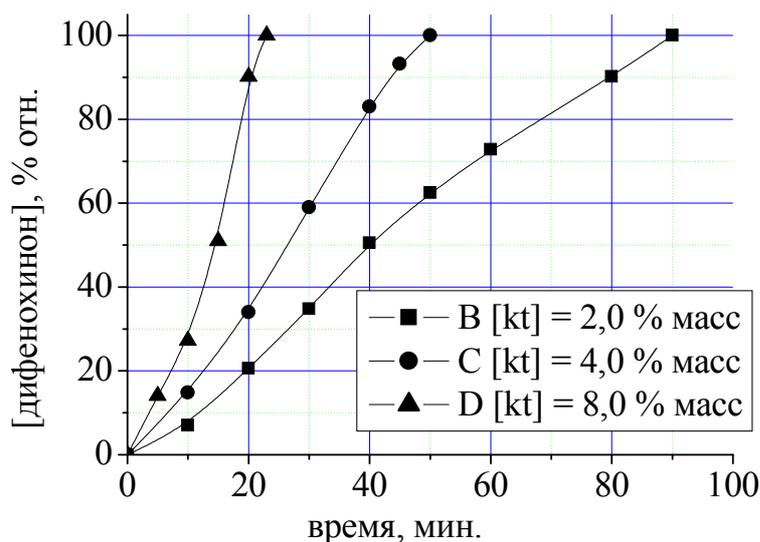
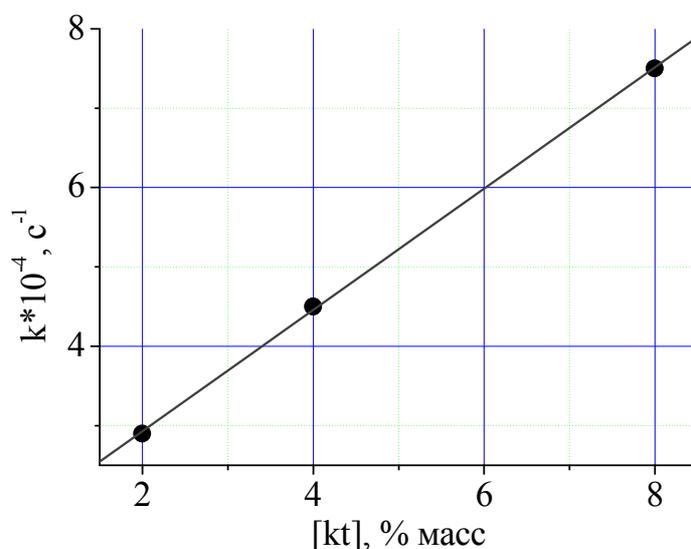


Рис. 2.2.9 Влияние концентрации катализатора КГЦТі на выход дифенохинона (III) в реакции окисления монофенола (II).



$$R = 0,99987; S = 0,05345$$

Рис. 2.2.10 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от концентрации катализатора.

Зависимость скорости окисления монофенола (II) от концентрации катализатора КГЦТi (рис. 2.2.10) хорошо описывается прямой, что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору. Полученная линейная зависимость дополнительно указывает на проведение реакции в кинетическом режиме. В отсутствие катализатора КГЦТi монофенол (II) практически не окисляется.

На рис. 2.2.11 приведена зависимость выхода дифенохинона (III) в реакции окисления монофенола (II) от концентрации кислорода в газе окислителе. Концентрацию кислорода варьировали разбавлением его аргоном.

Как видно из рис. 2.2.12, зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации кислорода в газе-окислителе имеет вид кривой с насыщением. Обработка полученных результатов в координатах эффективной константы скорости реакции от обратной концентрации кислорода в газе-окислителе показывает, что расчетные точки хорошо укладываются на прямую (рис. 2.2.13).

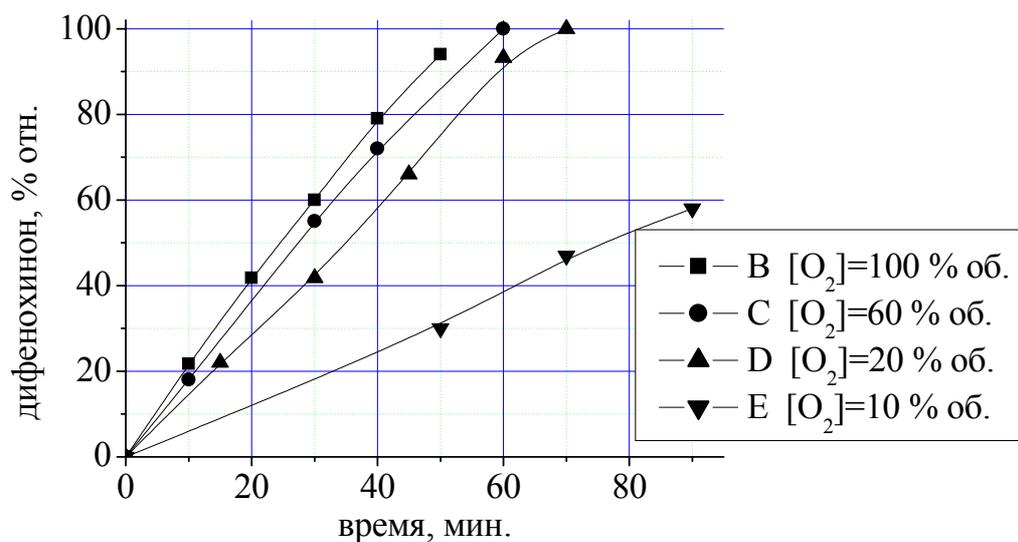


Рис. 2.2.11 Влияние концентрации кислорода в газе окислителе на окисление монофенола (II).

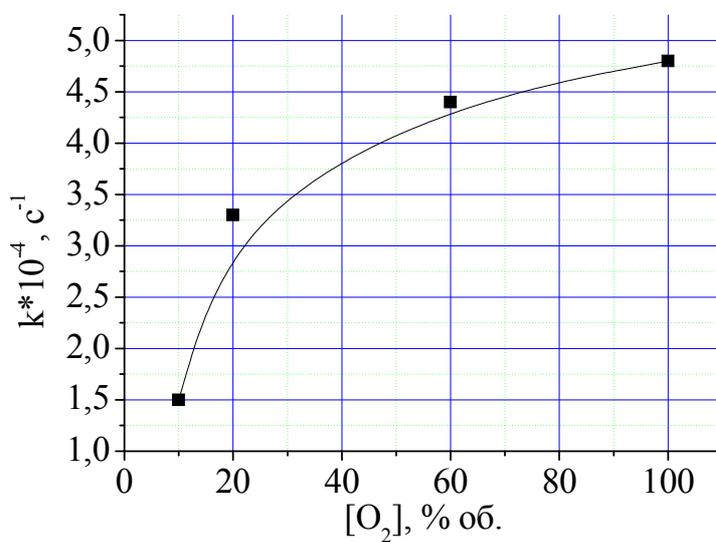
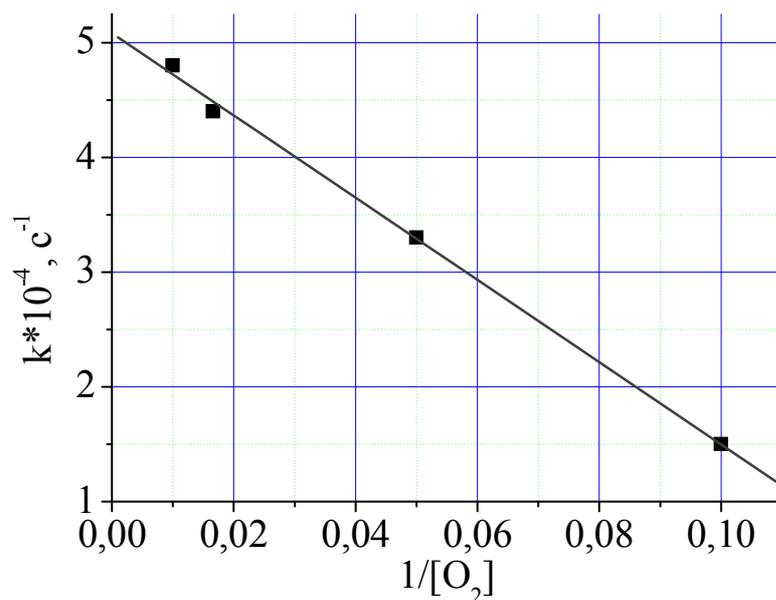


Рис. 2.5.12 Зависимость эффективной константы окисления монофенола (II) от концентрации кислорода.



$$R = 0,99897; S = 0,08222$$

Рис. 2.2.13 Зависимость эффективной константы окисления монофенола (II) от обратной концентрации кислорода в газе-окислителе.

Изучение влияния температуры на выход дифенохинона (III) в реакции окисления монофенола (II) (см. рис. 2.2.14) показало целесообразность проведения реакции в температурном интервале от 85<sup>0</sup>С до 90<sup>0</sup>С.

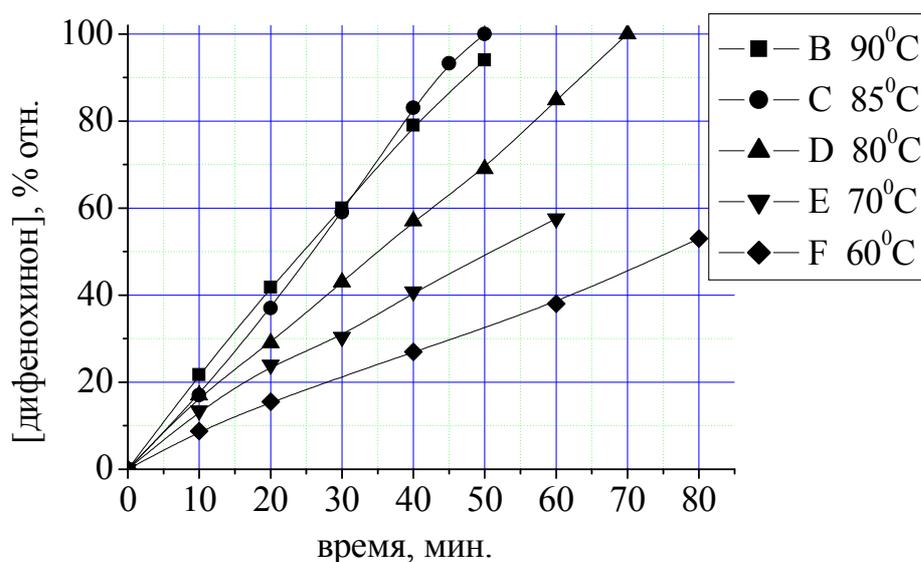
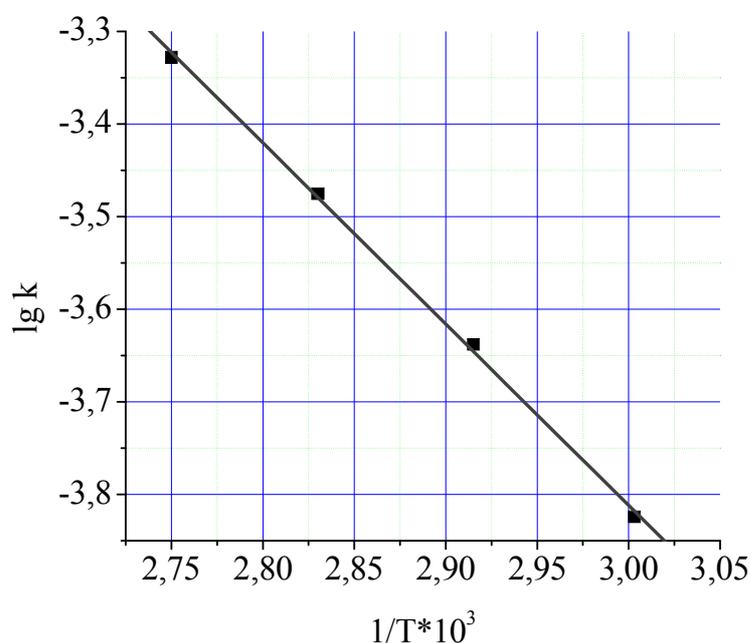


Рис. 2.2.14 Влияние температуры на окисление монофенола (II)

На основании данных изменения выхода дифенохинона (III) в реакции окисления монофенола (II) от температуры были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах (табл.2.2.1) и построена зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для расчета энергии активации (рис.2.2.15).

Таблица 2.2.1 Константы скорости окисления монофенола (II) и энергия активации

№ П/П	Температура, °C	Константа скорости реакции, $k \times 10^{-4}, c^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, $c^{-1}$
1	60	1,5	38,4	151
2	70	2,3		
3	80	3,4		
4	90	4,7		



$$R = 0,99948; S = 0,00843$$

Рис. 2.2.15 Зависимость  $\lg k$  от  $1/T \times 10^3$  в реакции окисления монофенола (II)

Изучение селективности реакции окисления монофенола (II) по дифенохинону (III) на катализаторе КГЩТi методом жидкостной хроматографии пока-

зало отсутствие образования побочного продукта окисления - 2,6-ди-трет-бутилбензохинона вне зависимости от наличия или отсутствия в исходной смеси дифенохинона (III) (см. рис. 2.2.16, 17).

В отсутствие дифенохинона (III) в исходной смеси максимальная стационарная концентрация промежуточного продукта окисления – бисфенола (I) составляет  $\approx 0,0043$  моль/л (рис. 2.2.16). При введении дифенохинона (III) в исходную смесь концентрация промежуточного бисфенола (I) в реакционной смеси снижается примерно вдвое – до 0,002 моль/л, что свидетельствует об ускоряющем действии дифенохинона (III) на расходование образующегося бисфенола (I) в смеси. Из рис. 2.2.16 и 2.2.17 также видно, что при добавке дифенохинона (III) в исходную смесь примерно вдвое возрастает скорость окисления монофенола (II). Если в отсутствие добавки дифенохинона (III) реакция окисления монофенола (II) завершается за 50 мин, то в присутствии дифенохинона (III) – за 25 мин., при прочих равных условиях.

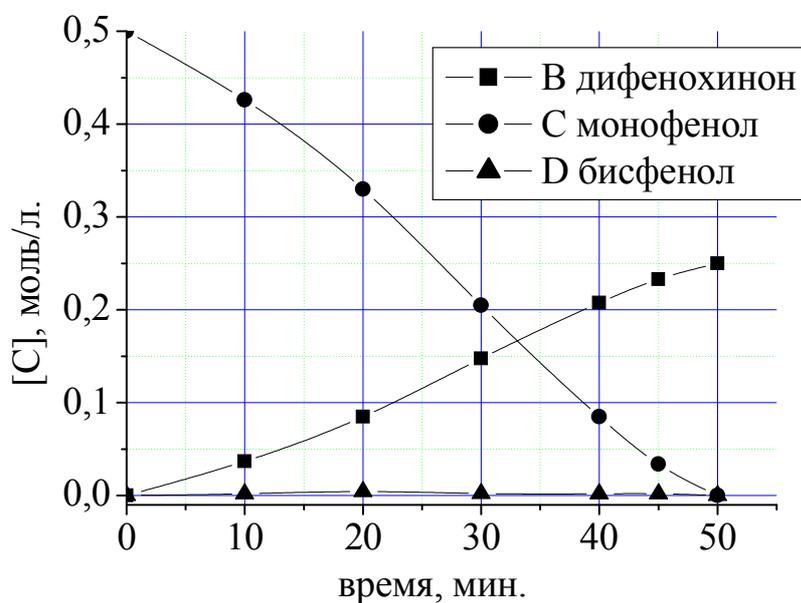


Рис. 2.2.16 Кинетические кривые окисления монофенола (II).

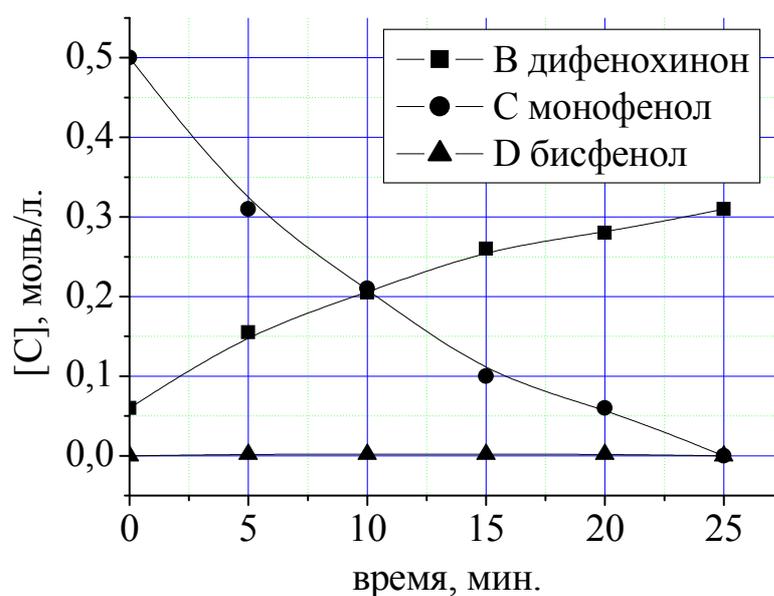


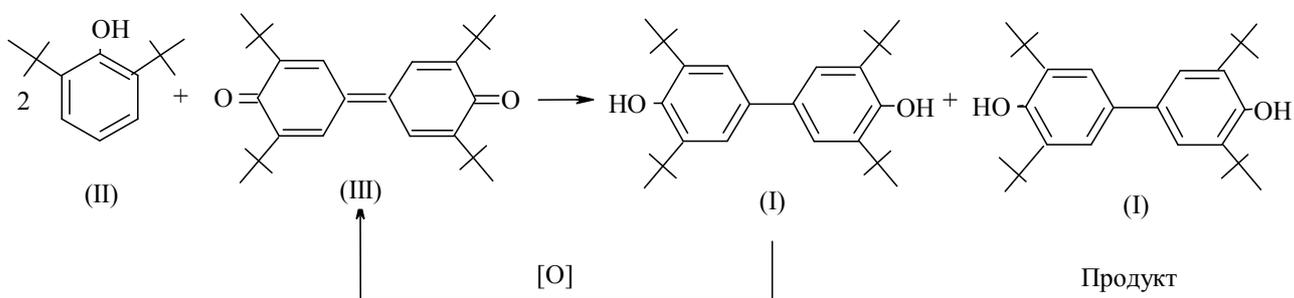
Рис. 2.2.17. Кинетические кривые окисления монофенола (II) с добавкой дифенохинона (III).

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Окисление монофенола (II) кислородом в присутствии суспензионного гетерогенного щелочного катализатора КГЩТi протекает селективно - продуктами реакции являются дифенохинон (III) и вода. Выявлено ускоряющее действие продукта реакции - дифенохинона (III), подтверждающее автокаталитический характер протекания данной реакции. Рассчитаны основные кинетические параметры реакции окисления монофенола (II), необходимые для определения характеристик реактора и подбора оптимальных технологических параметров процесса.

### 2.3 Исследование жидкофазного окисления 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) в присутствии гетерогенного катализатора КГЩТi

Синтез дифенохинона (III) может быть осуществлен как непосредственным окислением исходного монофенола (II), так и окислением конечного продукта синтеза – бисфенола (I). Причем, как известно из литературы [83] и упо-

миналось нами ранее, получение дифенохинона (III) окислением бисфенола (I) является энергетически более выгодным из-за более высокой скорости протекания последней реакции. В этой связи представляло интерес исследовать закономерности протекания реакции окисления бисфенола (I) до дифенохинона (III) в присутствии нового катализатора КГЦТі. Изучение этой реакции важно также для выяснения возможности осуществления обеих стадий процесса синтеза бисфенола (I) в одном растворителе и с одним катализатором КГЦТі по циклической схеме:



Предварительными опытами было установлено, что при скорости вращения мешалки 1400 об/мин и скорости подачи кислорода 3,0 л/ч в присутствии суспензии катализатора КГЦТі реакция окисления бисфенола (I) протекает в кинетической области (см. рис. 2.3.1 – 4).

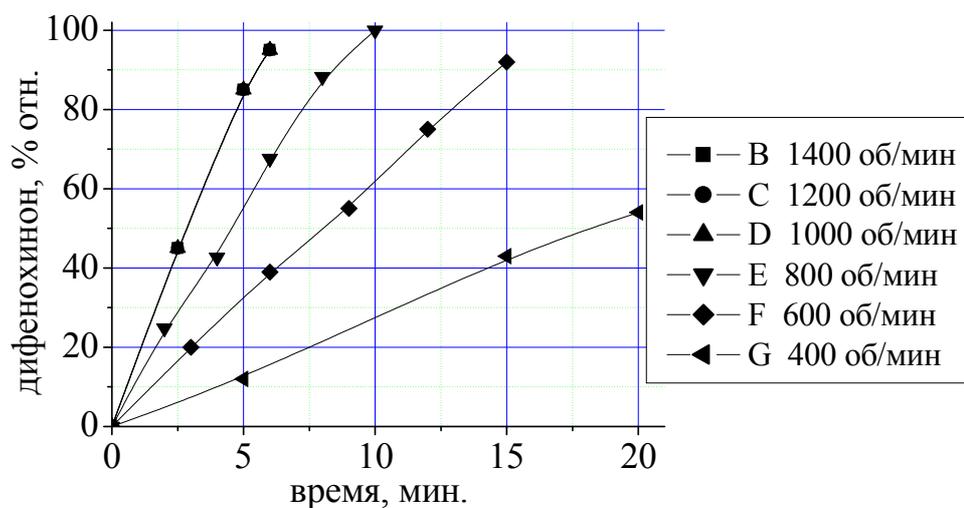


Рис. 2.3.1 Зависимость выхода дифенохинона (III) в реакции окисления бисфенола (I) от скорости вращения мешалки.

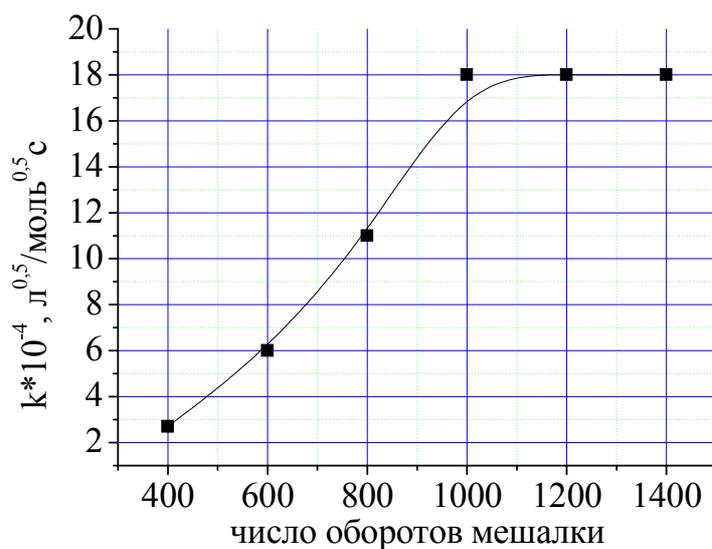


Рис. 2.3.2 Зависимость констант скорости окисления бисфенола (I) от скорости вращения мешалки.

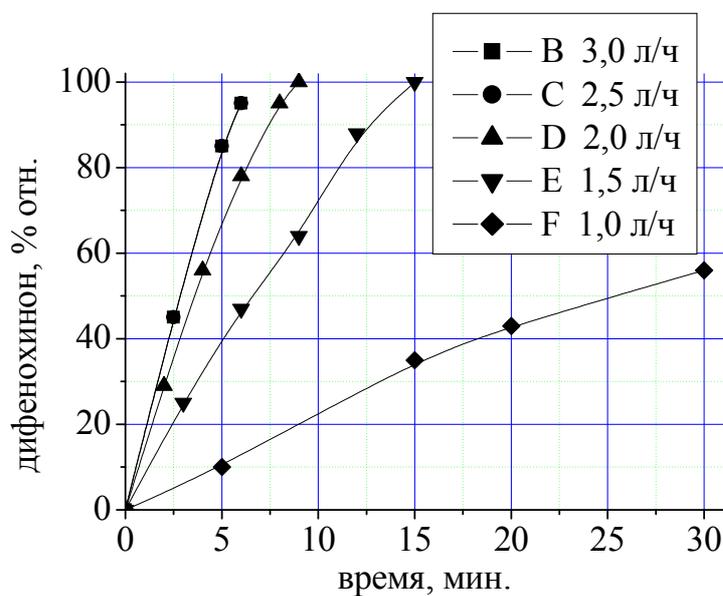


Рис. 2.3.3 Зависимость выхода дифенохинона (III) в реакции окисления бисфенола (I) от объемной скорости подачи кислорода.

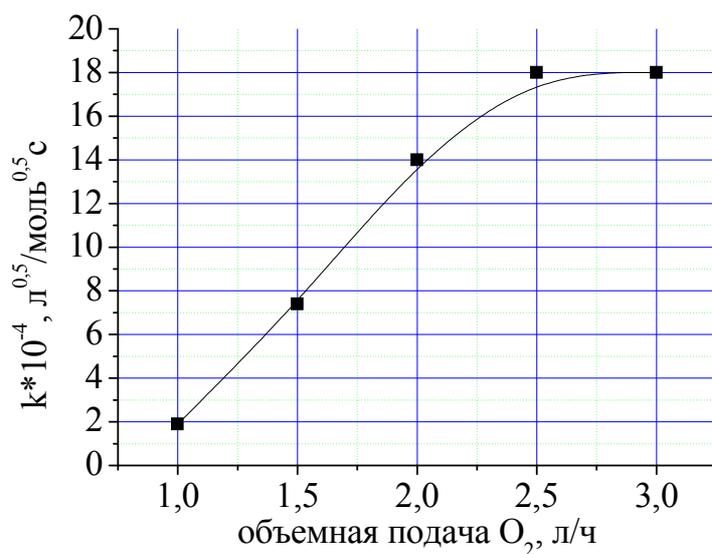


Рис. 2.3.4 Зависимость констант скорости окисления бисфенола (I) от объемной скорости подачи кислорода.

Кинетика реакции окисления бисфенола (I) до дифенохинона (III) исследовалась фотокolorиметрическим методом по увеличению концентрации дифенохинона (III) в реакционном растворе (рис. 2.3.5).

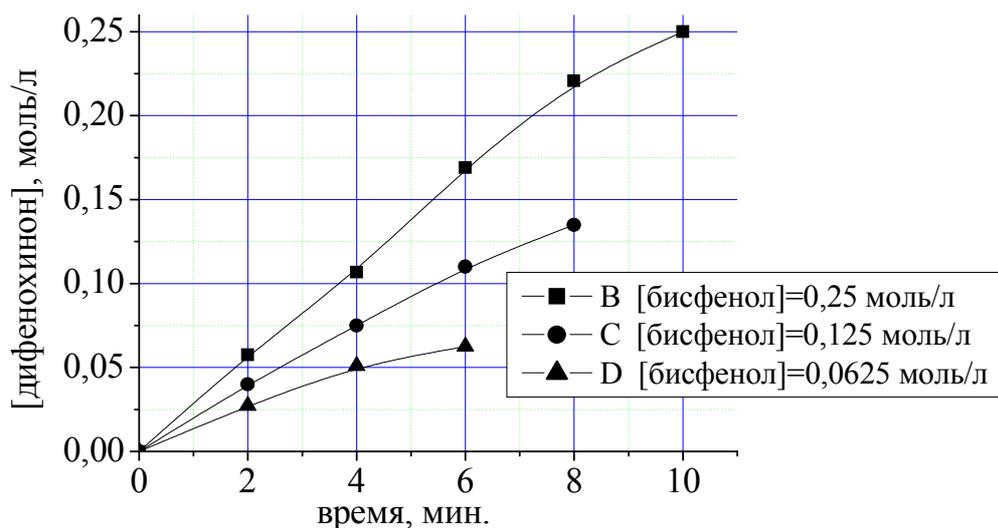
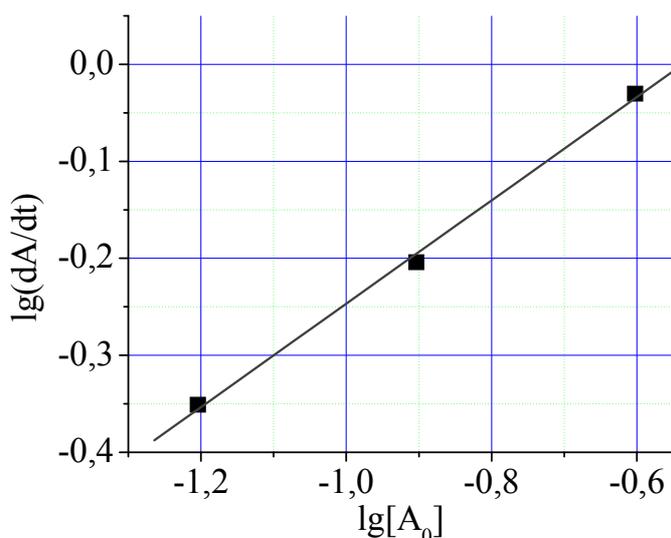


Рис. 2.3.5 Кинетические кривые окисления бисфенола (I).



$$R = 0,99885; S = 0,0109$$

Рис. 2.3.6 Логарифмическая зависимость скорости накопления дифенохинона (III) от начальной концентрации бисфенола (I) в координатах  $\lg(dP/dt)$  от  $\lg[A_0]$ .

Реакцию окисления бисфенола (I) техническим кислородом вели в среде толуола в присутствии катализатора КГЩТі. Определение концентрационного порядка этой реакции дифференциальным методом показало дробный порядок реакции по бисфенолу (I), равный 0,5 (рис. 2.3.6).

Результаты исследований влияния концентрации катализатора КГЩТі в реакции окисления бисфенола (I) показали (см. рис. 2.3.7) прямо пропорциональную зависимость выхода дифенохинона (III) от количества катализатора КГЩТі в системе.

Зависимость скорости окисления бисфенола (I) от концентрации катализатора КГЩТі хорошо описывается прямой (рис. 2.3.8), что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору. В отсутствие катализатора КГЩТі бисфенол (I) практически не окисляется.

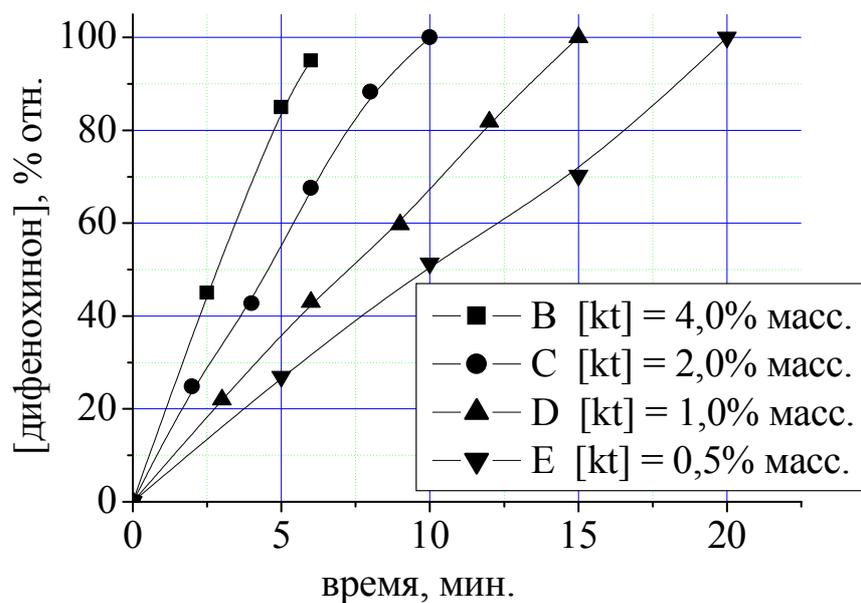
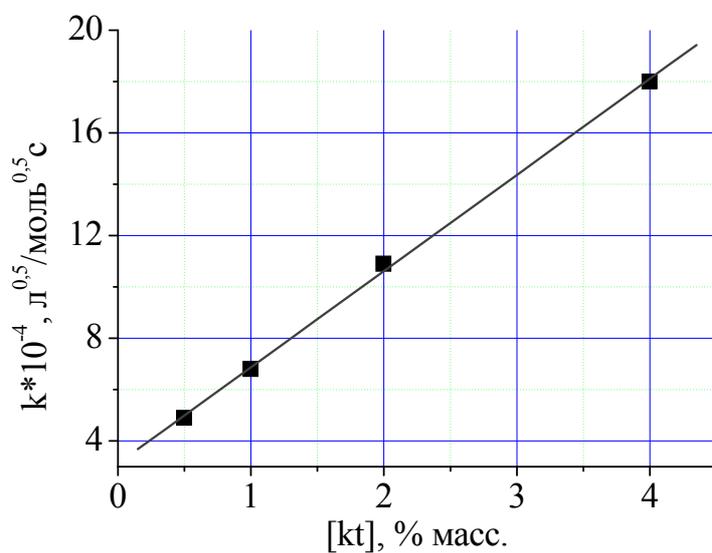


Рис. 2.3.7 Влияние концентрации катализатора КГЩТі на окисление бисфенола (I).



$$R = 0,99947; S = 0,23088$$

Рис. 2.3.8 Зависимость скорости окисления бисфенола (I) от концентрации катализатора КГЩТі.

На рис. 2.3.9 приведена зависимость выхода дифенохинона (III) в реакции окисления бисфенола (I) от концентрации кислорода в газе окислителе.

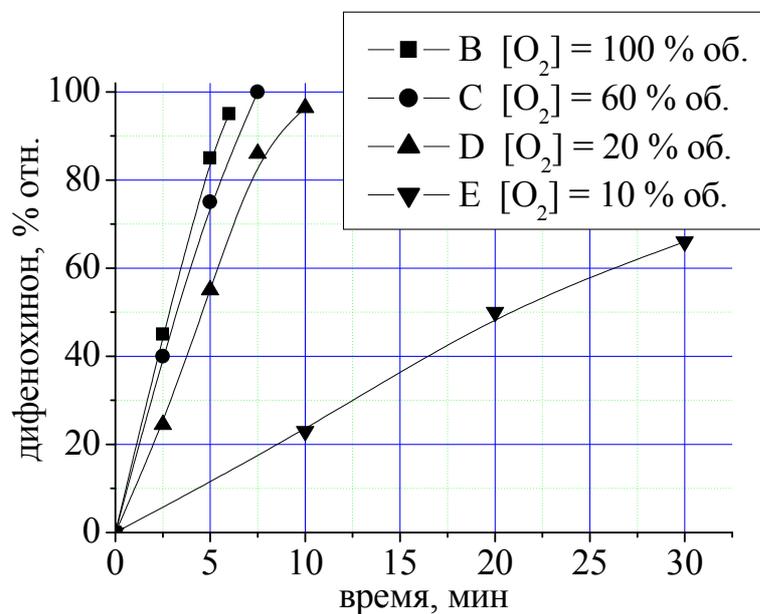


Рис. 2.3.9 Влияние концентрации кислорода в газе окислителе на окисление бисфенола (I).

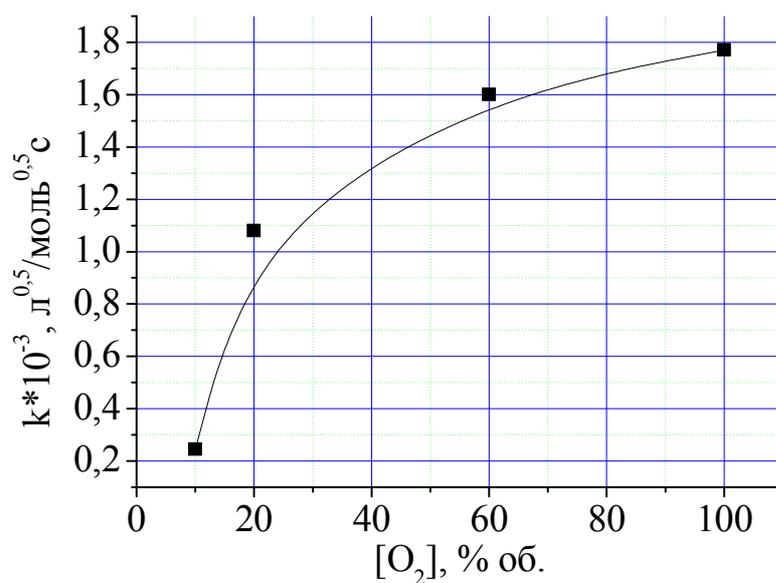
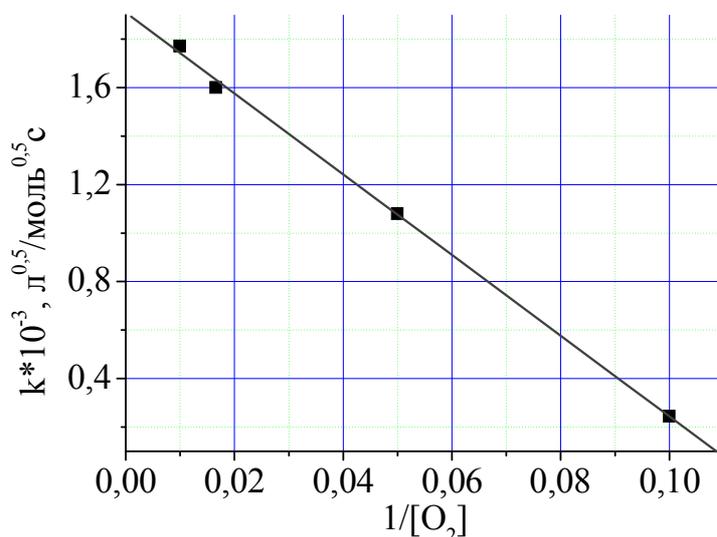


Рис. 2.3.10 Зависимость эффективной константы окисления бисфенола (I) от концентрации кислорода.

Концентрацию кислорода варьировали разбавлением его аргоном. Как видно из рис. 2.3.10, зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации кислорода в газе-окислителе имеет вид кривой с насыщением.



$$R = 0,99935; S = 0,03026$$

Рис. 2.3.11 Зависимость эффективной константы окисления бисфенола (I) от обратной концентрации кислорода в газе-окислителе.

Обработка полученных результатов в координатах эффективной константы скорости реакции от обратной концентрации кислорода в газе-окислителе показывает, что расчетные точки хорошо укладываются на прямую (рис.2.3.11).

Подбор оптимальной температуры реакции окисления бисфенола (I) на КГЩТі так же, как и в случае с монофенолом (II), показал необходимость проведения процесса в температурном интервале от 85 до 90<sup>0</sup>С (рис. 2.3.12).

На основании данных изменения выхода дифенохинона (III) в реакции окисления бисфенола (I) от температуры были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах (табл.2.3.1) и построена зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для расчета энергии активации этой реакции на катализаторе КГЩТі (рис.2.3.13).

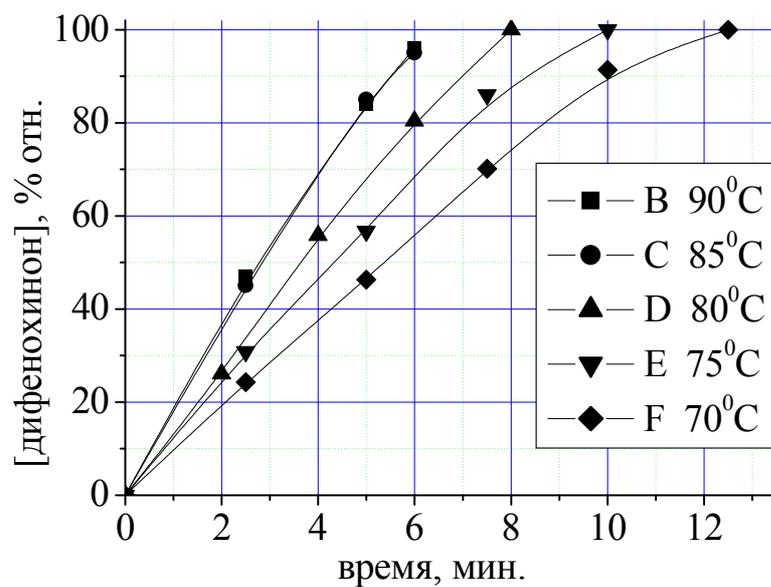
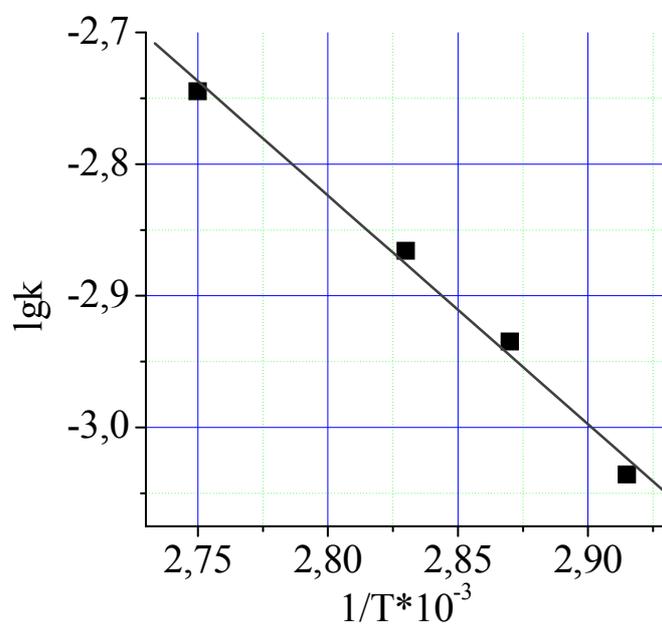


Рис. 2.3.12 Влияние температуры на окисление бисфенола (I).



$$R = 0,99524; S = 0,01459$$

Рис. 2.3.13 Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  в реакции окисления бисфенола (I)

Таблица 2.3.1 Константы скорости окисления бисфенола (I) на катализаторе КГЦТi и энергия активации

№ П/П	Температура, °С	Константа скорости реакции, $k \times 10^{-3}$ , л <sup>0,5</sup> /моль <sup>0,5</sup> ·с	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, л <sup>0,5</sup> /моль <sup>0,5</sup> ·с
1	70	0,9	33,3	110
2	75	1,6		
3	80	1,4		
4	90	1,8		

Изучение влияния добавок дифенохинона (III) на степень конверсии бисфенола (I) подтвердило вышеописанную тенденцию ускорения этой реакции (рис. 2.3.14). Окисление бисфенола (I) проводилось в присутствии 0,25 г катализатора КГЦТi.

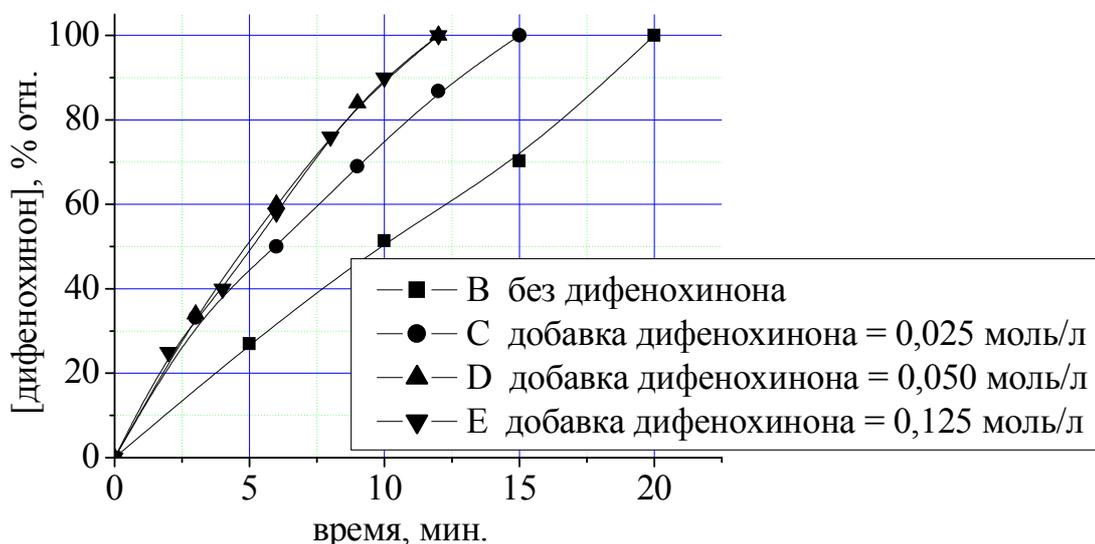


Рис. 2.3.14 Влияние дифенохинона (III) на окисление бисфенола (I).

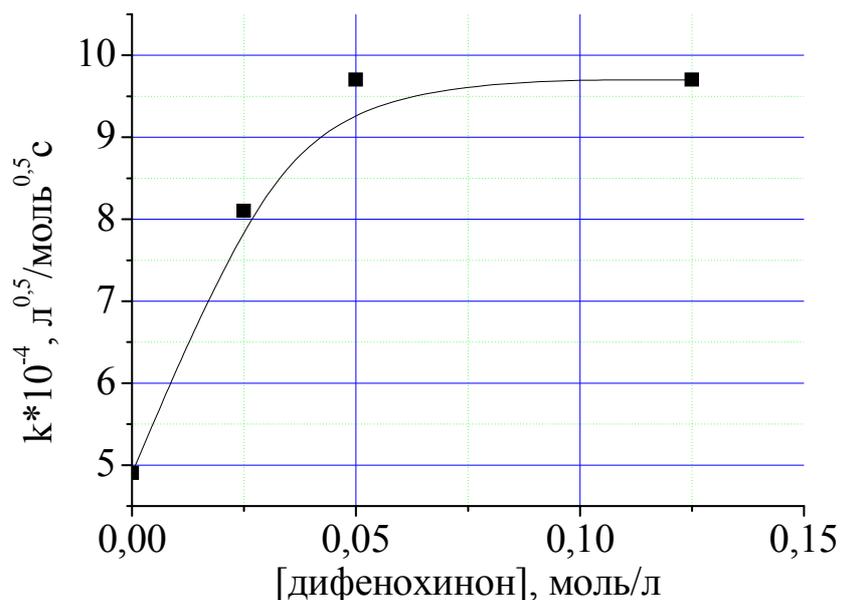


Рис. 2.3.15 Влияние добавки дифенохинона (III) на скорость окисления бисфенола (I).

Приведенные на рис. 2.3.14, 15 данные свидетельствуют о наличии концентрационного порога исходного количества дифенохинона (III), после которого дальнейшее увеличение его концентрации в реакционной смеси не ведет к ускорению процесса окисления бисфенола (I). Исходя из экспериментальных данных, оптимальная начальная концентрация дифенохинона (III) в исходной смеси, содержащей 0,25 моля бисфенола (I) в 50,0 мл толуола и 0,5% масс катализатора КГЩТi, должна быть не менее 0,05 моль/л.

На основании проведенных экспериментов по окислению бисфенола (I) в присутствии катализатора КГЩТi можно сделать следующие выводы. Подтверждено ускоряющее действие продукта реакции дифенохинона (III), указывающее на автокаталитический характер протекания этой реакции. Полученный дробный порядок реакции по бисфенолу (I), равный 0,5, хорошо согласуется с первым порядком по монофенолу (II) с учетом количества гидроксильных групп: у бисфенола (I) их две, а у монофенола (II) — одна. Рассчитаны основные кинетические параметры реакции окисления бисфенола (I), необходимые для

определения характеристик реактора и подбора оптимальных технологических параметров процесса.

#### 2.4 Исследование жидкофазного окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЦСо

Ранее проведенными экспериментами было показано, что катализатор КГЦСо, модифицированный  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , обладает наибольшей активностью в окислительных реакциях пространственно затрудненных фенолов в сравнении с остальными 4d элементами таблицы Менделеева. В этой связи представляло интерес изучение кинетики окисления монофенола (II) и бисфенола (I) в присутствии КГЦСо в качестве катализатора 1-ой стадии синтеза бисфенола (I).

Предварительными опытами было установлено, что при скорости вращения мешалки 1400 об/мин и скорости подачи кислорода 3,0 л/ч в присутствии суспензии катализатора КГЦСо реакция окисления монофенола (II) протекает в кинетической области.

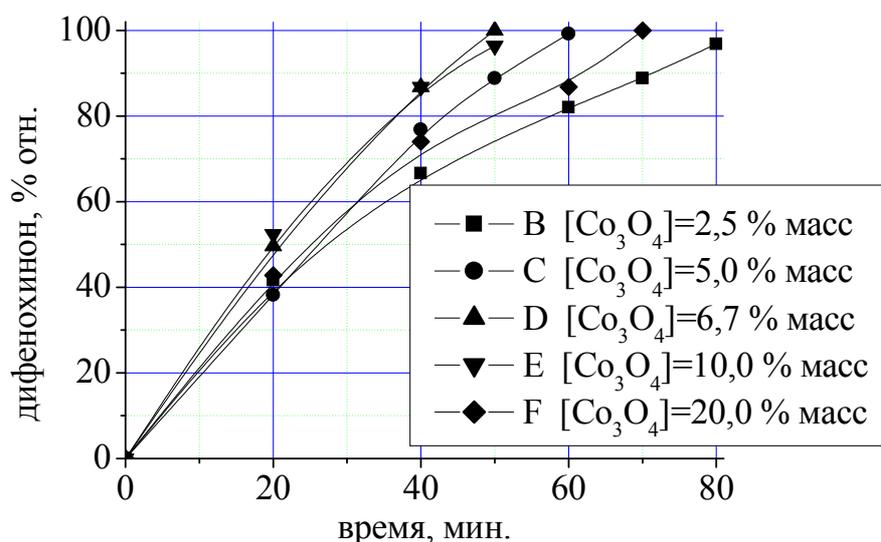


Рис. 2.4.1 Влияние концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в составе катализатора КГЦСо на окисление монофенола (II).

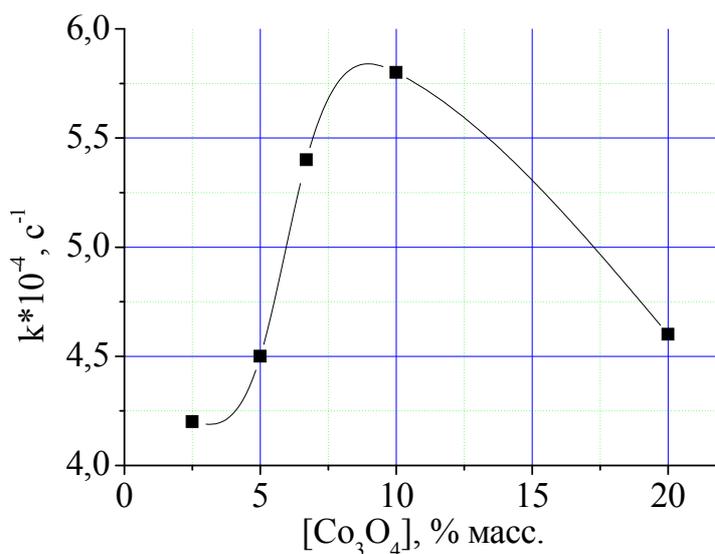


Рис. 2.4.2 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в составе катализатора КГЦСо.

Исследование влияния концентрации оксида кобальта в составе катализатора КГЦСо на его эффективность в реакции окисления монофенола (II) показало экстремальный (гиперболический) характер полученной зависимости (рис. 2.4.1, 2), из которой следует, что оптимальное количество оксида кобальта в КГЦСо находится в пределах от 7,0 до 12,0 % масс. При концентрациях оксида кобальта в КГЦСо ниже 7,0%масс. или выше 12,0%масс. наблюдается резкое снижение каталитической активности модифицированного им катализатора.

Кинетические кривые синтеза дифенохинона (III) при различных начальных концентрациях монофенола (II) приведены на рис. 2.4.3. Определение концентрационного порядка реакции дифференциальным методом показало первый порядок реакции по монофенолу (II) (рис. 2.4.4).

Как видно из рис. 2.4.4., кривые окисления монофенола (II) в полулогарифмических координатах не линеаризуются, что говорит о влиянии продукта реакции дифенохинона (III) на скорость окисления исходного фенола.

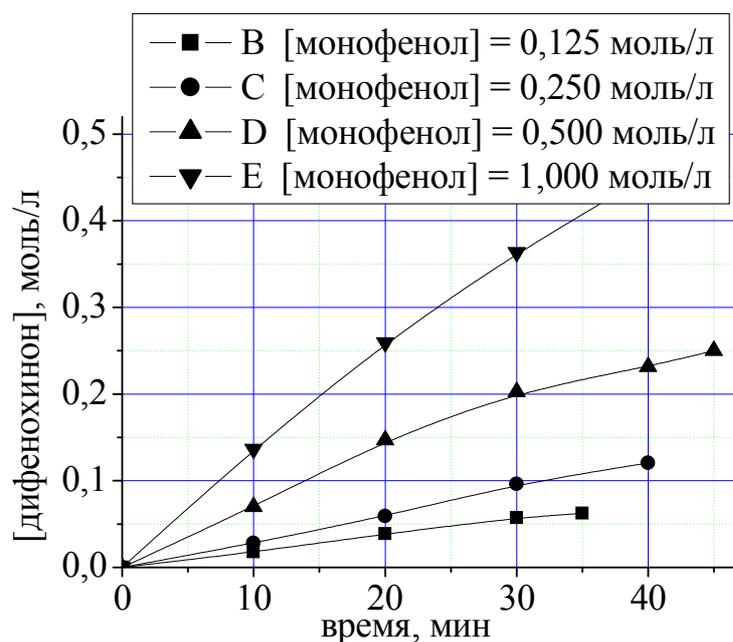
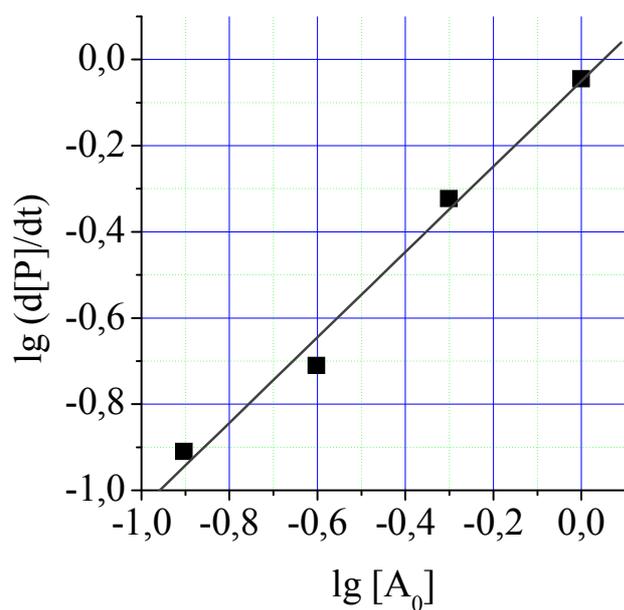


Рис. 2.4.3 Кинетические кривые окисления монофенола (II).



$$R = 0,99334; S = 0,05472$$

Рис. 2.4.4 Логарифмическая зависимость скорости накопления дифенохинона (III) от начальной концентрации монофенола (II) в координатах  $\lg(dP/dt)$  от  $\lg[A_0]$ .

Изучение влияния дифенохинона (III) на окисление монофенола (II) подтвердило его ускоряющее действие, характерное для реакций автокаталитического типа (рис. 2.4.5).

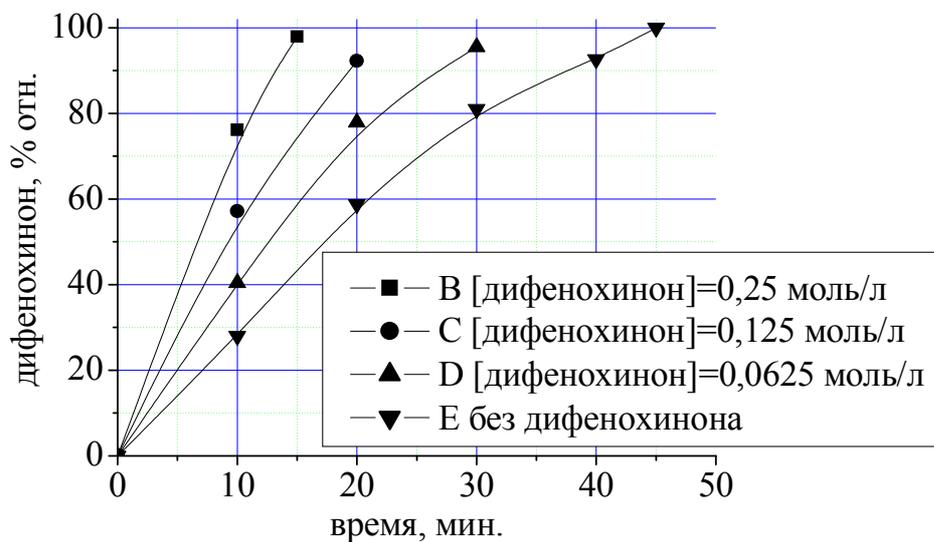
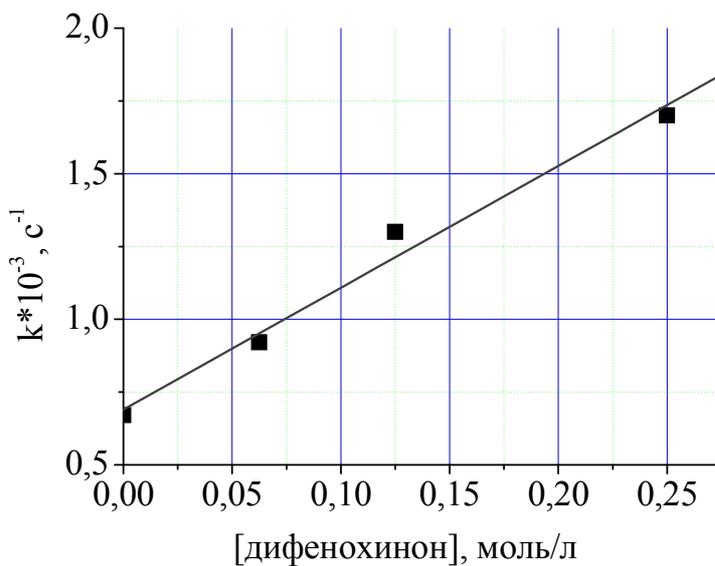


Рис. 2.4.5 Влияние дифенохинона (III) на окисление монофенола (II).



$$R = 0,99153; S = 0,07161$$

Рис. 2.4.6 Влияние добавки дифенохинона (III) на скорость окисления монофенола (II).

Необходимо заметить, что при использовании КГЩСо отсутствует концентрационный предел увеличения концентрации дифенохинона (III), после которого прекращается ускорение реакции окисления монофенола (II) (рис. 2.4.6), как это было в случае с катализатором КГЩТi (рис.2.3.14). Увеличение скорости окисления монофенола (II) в присутствии КГЩСо прямо пропорционально увеличению концентрации дифенохинона (III) в системе.

Результаты исследований по подбору необходимого количества катализатора КГЩСо в реакции окисления монофенола (II) показали прямо пропорциональную зависимость выхода дифенохинона (III) от его количества (рис. 2.4.7).

Зависимость скорости окисления монофенола (II) от концентрации катализатора КГЩСо (рис. 2.4.8) хорошо описывается прямой, что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору.

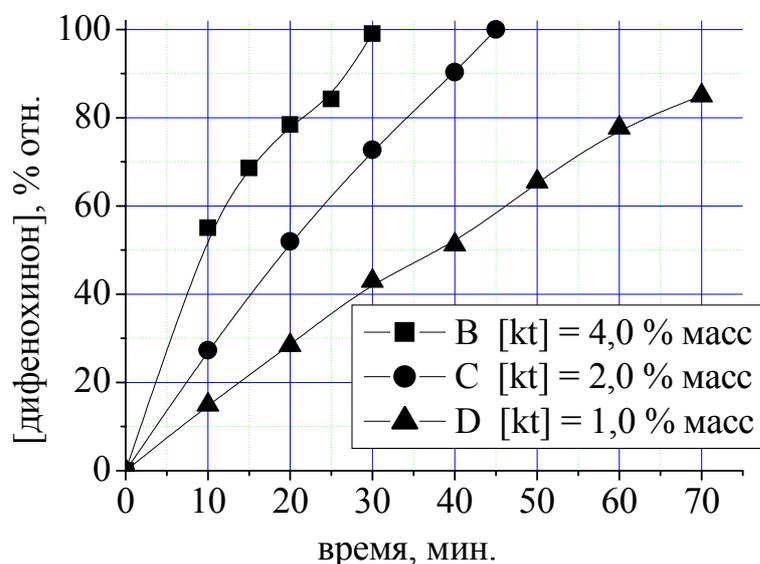
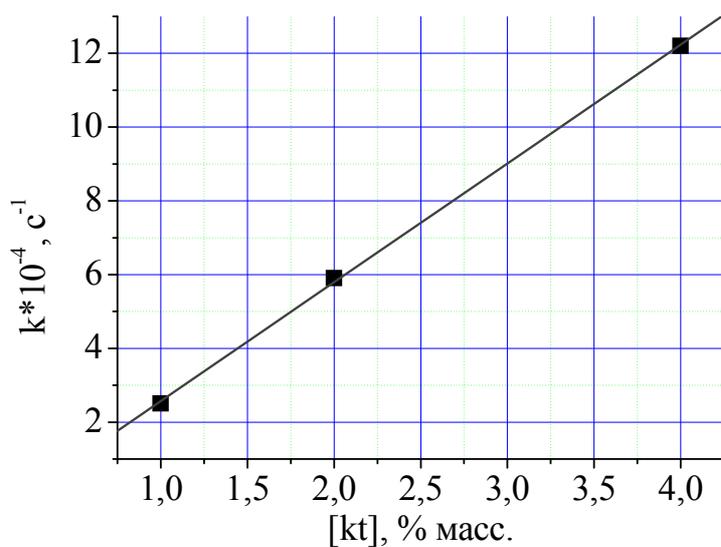


Рис. 2.4.7 Влияние концентрации катализатора на окисление монофенола (II).



$$R = 0,99982; S = 0,13363$$

Рис. 2.4.8 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от концентрации катализатора КГЩСо.

Исследование влияния температуры на степень конверсии монофенола (II) техническим кислородом (3,0 л/ч) показало необходимость проведения данного процесса в температурном интервале от 90 до 95<sup>0</sup>С (рис. 2.4.9).

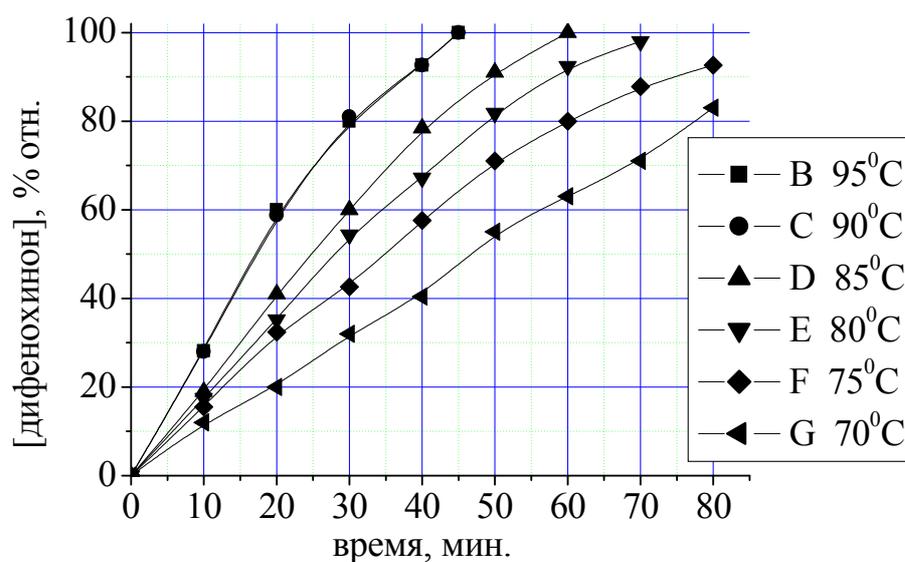
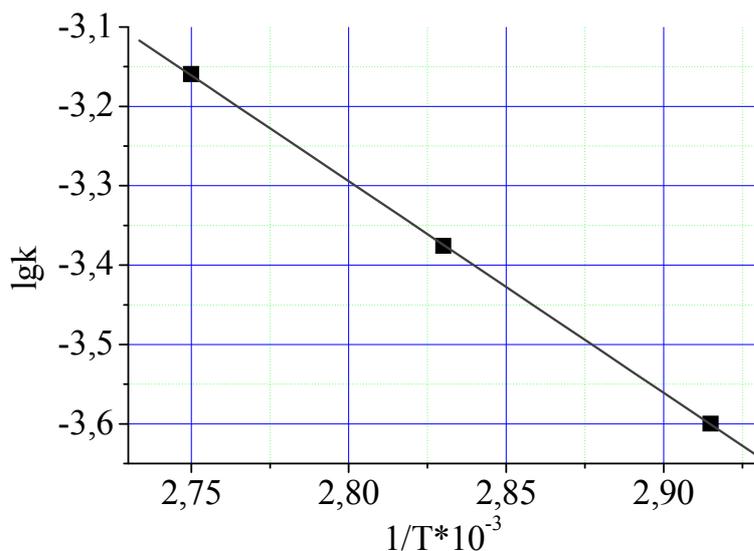


Рис. 2.4.9 Влияние температуры на окисление монофенола (II).

На основании представленных на рис. 2.4.9 данных изменения конверсии монофенола (II) от температуры были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах (табл. 2.4.1) и построена зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для расчета энергии активации этой реакции в присутствии катализатора КГЦСо (рис.2.4.10).



$$R = 0,99971; S = 0,00543$$

Рис. 2.4.10 Зависимость  $\lg k$  от  $1/T \times 10^3$  в реакции окисления монофенола (II)

Таблица 2.4.1 Константы скорости окисления монофенола (II) в присутствии катализатора КГЦСо и энергия активации этой реакции.

№ П/П	Температура, °С	Константа скорости реакции, $k \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, $\text{с}^{-1}$
1	70	2,5	53,7	$3,6 \times 10^4$
2	75	3,3		
3	80	4,2		
4	85	4,7		
5	90	6,9		

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Выявлена оптимальная концентрация оксида кобальта в составе катализатора КГЩСо. Подтвержден автокаталитический характер протекания реакции. Рассчитаны основные кинетические параметры реакции окисления монофенола (II), необходимые для последующего определения характеристик реактора и подбора оптимальных технологических параметров процесса.

## **2.5 Исследование жидкофазного окисления 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) в присутствии гетерогенного катализатора КГЩСо**

Выше было отмечено, что синтез дифенохинона (III) может быть осуществлен как непосредственным окислением исходного монофенола (II), так и окислением бисфенола (I) - конечного продукта синтеза. Причем схема получения дифенохинона (III) окислением бисфенола (I) является энергетически более выгодной из-за более высокой скорости протекания последней реакции.

В этой связи представляло интерес исследовать закономерности протекания реакции окисления бисфенола (I) до дифенохинона (III) на новом модифицированном катализаторе КГЩСо.

Предварительными опытами было установлено, что при скорости вращения мешалки 1400 об/мин и скорости подачи кислорода 3,0 л/ч в присутствии суспензии катализатора КГЩСо реакция окисления бисфенола (I) протекает в кинетической области.

Кинетические кривые синтеза дифенохинона (III) при различных начальных концентрациях бисфенола (I) приведены на рис. 2.5.1.

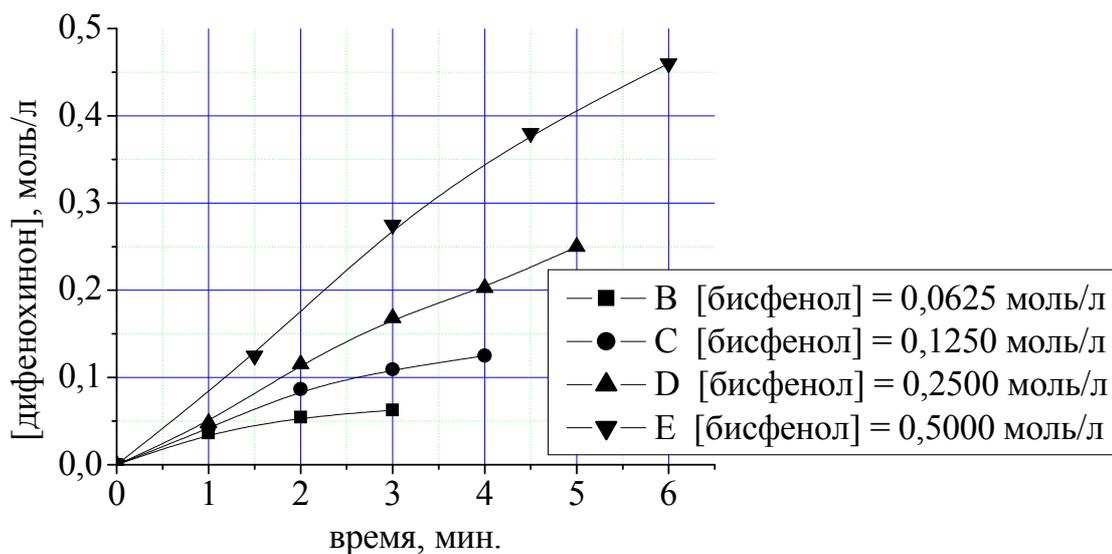
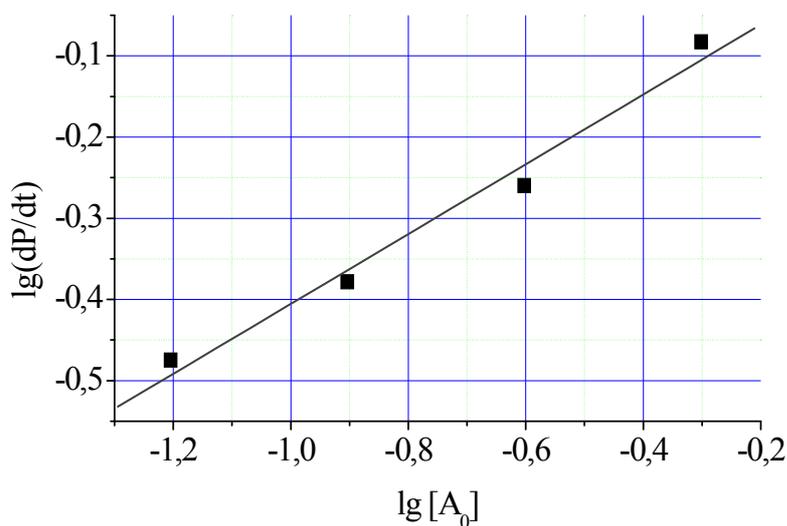


Рис. 2.5.1 Кинетические кривые окисления бисфенола (I).

Определение концентрационного порядка реакции дифференциальным методом показал дробный порядок реакции по бисфенолу (I) равный 0,5 (рис. 2.5.2).



$$R = 0,99008; S = 0,02904$$

Рис. 2.5.2 Логарифмическая зависимость скорости накопления дифенохинона (III) от начальной концентрации бисфенола (I) в координатах  $\lg(dP/dt)$  от  $\lg[A_0]$ .

Результаты исследований влияния концентрации катализатора КГЦСо в реакции окисления бисфенола (I) показали (см. рис. 2.5.3) прямо пропорциональную зависимость выхода дифенохинона (III) от количества катализатора КГЦСо в системе.

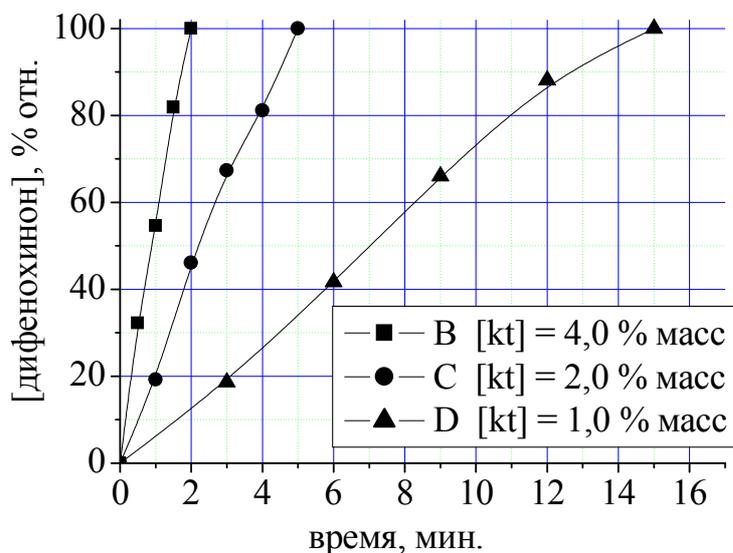
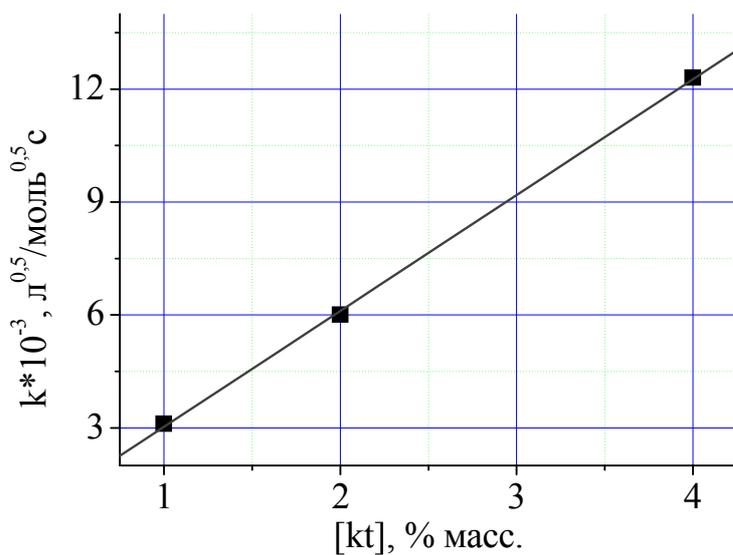


Рис. 2.5.3 Влияние концентрации КГЦСо на окисление бисфенола (I).



$$R = 0,9998; S = 0,13363$$

Рис. 2.5.4 Зависимость скорости окисления бисфенола (I) от концентрации катализатора КГЦСо.

Зависимость скорости окисления бисфенола (I) от концентрации катализатора (рис. 2.5.4) хорошо описывается прямой, что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору. В отсутствие КГЦСо бисфенол (I) практически не окисляется.

Исследование влияния температуры на окисление бисфенола (I) показало необходимость проведения реакции в температурном интервале от 90 до 95<sup>0</sup>С (рис. 2.5.5).

На основании данных зависимости выхода дифенохинона (III) от температуры (рис. 2.5.5) были рассчитаны константы скорости этой реакции при различных температурах (табл. 2.5.1) и построена зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для расчета энергии активации (рис.2.5.6).

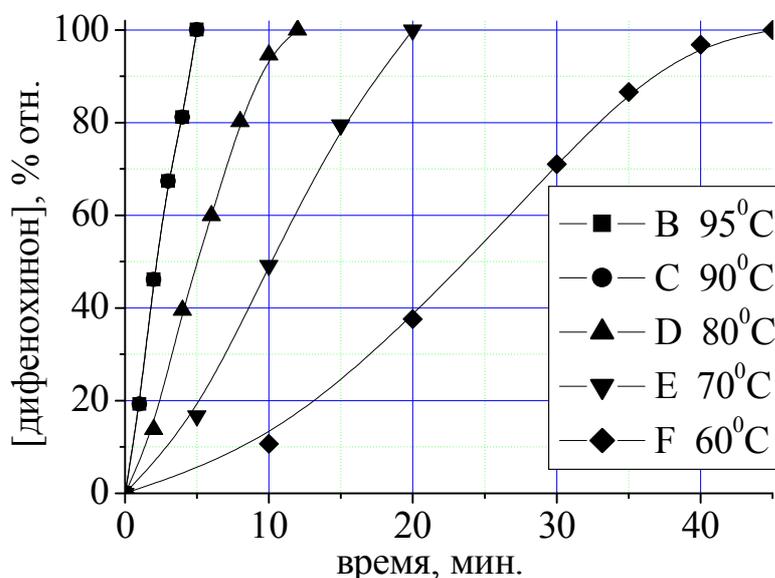
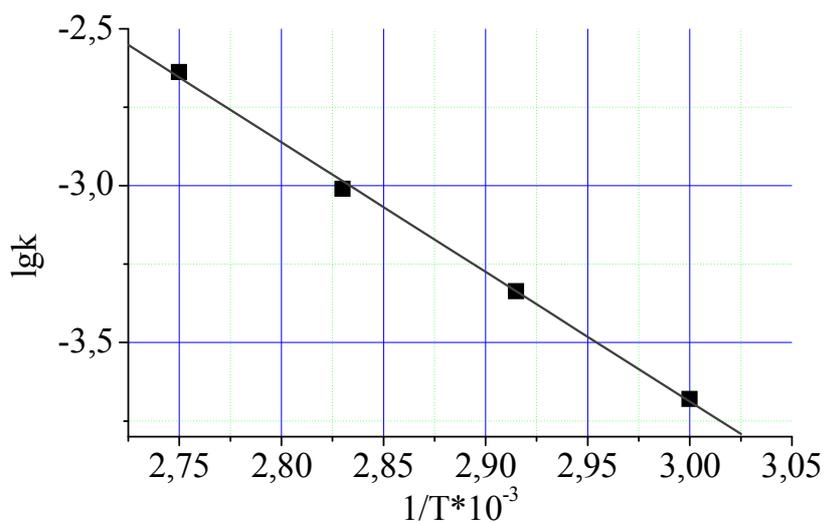


Рис. 2.5.5 Влияние температуры на окисление бисфенола (I).



$$R = 0,9992; S = 0,0218$$

Рис. 2.5.6 Зависимость  $\lg k$  от  $1/T \times 10^3$  в реакции окисления бисфенола (I).

Таблица 2.5.1 Константы скорости окисления бисфенола (I) в присутствии катализатора КГЦСо и энергия активации этой реакции.

№ П/П	Температура, °С	Константа скорости реакции, $k \times 10^{-3}$ , л <sup>0,5</sup> /моль <sup>0,5</sup> ·с	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, л <sup>0,5</sup> /моль <sup>0,5</sup> ·с
1	60	0,21	81,5	$1,1 \times 10^9$
2	70	0,46		
3	80	0,98		
4	90	2,3		

Изучение влияния продукта реакции - дифенохинона (III) на окисление бисфенола (I), как и в предыдущих случаях, подтвердило автокаталитический характер протекания данной реакции (рис. 2.5.7).

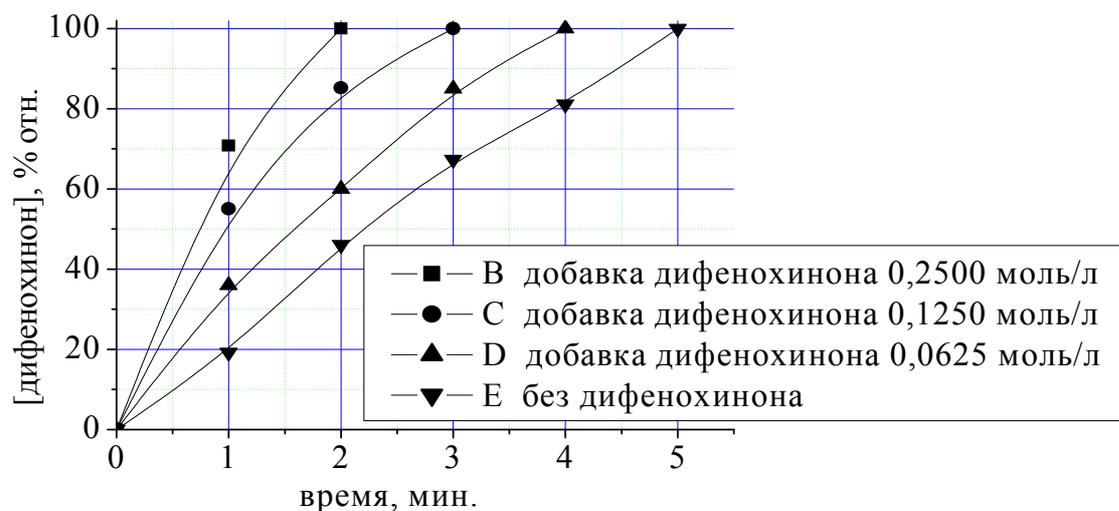
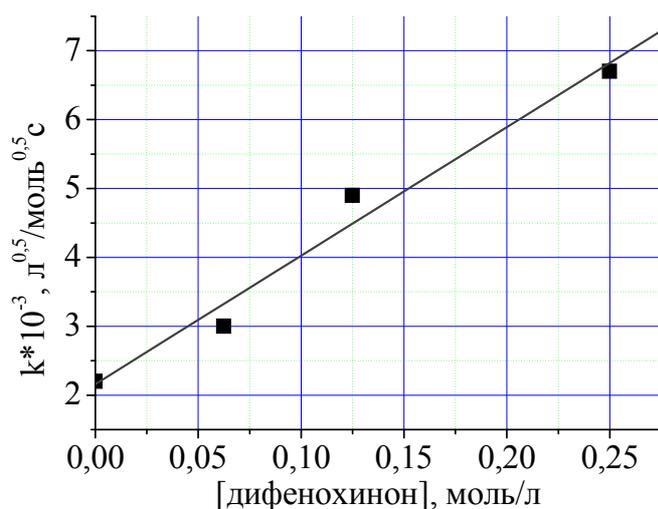


Рис. 2.5.7 Влияние добавки дифенохинона (III) на окисление бисфенола (I).

Необходимо заметить, что при использовании КГЩСо отсутствует концентрационный предел увеличения концентрации дифенохинона (III) (рис. 2.5.7), после которого прекращается ускорение реакции окисления бисфенола (I), как это было в случае с катализатором КГЩТi. Увеличение скорости окисления бисфенола (I) прямо пропорционально увеличению концентрации дифенохинона (III) в системе (рис. 2.5.8).



$$R = 0,98804; S = 0,3806$$

Рис. 2.5.8 Влияние добавки дифенохинона (III) на константы скорости окисления бисфенола (I).

Таким образом, окисление бисфенола (I) с использованием каталитической системы КГЩСо идет с ускорением в присутствии продукта реакции - дифенохинона (III), подтверждая автокаталитический характер протекания данной реакции. Полученный дробный порядок реакции по бисфенолу (I), равный 0,5, хорошо согласуется с первым порядком по монофенолу (II) с учетом количества гидроксильных групп: у бисфенола (I) их две, а у монофенола (II) – одна. Рассчитаны основные кинетические параметры реакции окисления бисфенола (I), необходимые для определения характеристик реактора и подбора оптимальных технологических параметров процесса.

В табл. 2.5.2 представлены основные термодинамические параметры реакций окисления монофенола (II) и бисфенола (I) в присутствии катализаторов КГЩТі и КГЩСо.

Таблица 2.5.2 Сравнение термодинамических параметров реакций окисления монофенола (II) и бисфенола (I) на катализаторах КГЩТі и КГЩСо.

Катализатор	Окисляемое вещество	$\Delta H^\ddagger$ энтальпия активации, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ энтропия активации, Дж/(моль·К)	$\Delta G^\ddagger$ свободная энергия Гиббса, кДж/(моль·К)
КГЩТі	монофенол (II)	35,4	-213	112,6
КГЩТі	бисфенол (I)	30,3	-216	108,8
КГЩСо	монофенол (II)	50,7	-167	111,3
КГЩСо	бисфенол (I)	78,5	-81	107,8

Из теории активированного комплекса известно, что скорость реакции тем ниже, чем выше энергия активации (энтальпия активации). В присутствии катализатора КГЩТі реакция окисления бисфенола (I) протекает с более высокой скоростью в сравнении с окислением монофенола (II), что хорошо согласуется с данными таблицы. Однако, в присутствии более активного катализатора КГЩСо энтальпия активации в реакции окисления бисфенола (I) составляет

значительно большую величину - 78,5 кДж/моль, чем при окислении монофенола (II) - 50,7 кДж/моль. Полученные данные можно интерпретировать только с учетом величин энтропий активации этих реакций, являющихся важной составляющей в расчетах изобарно-изотермического потенциала образования активированного комплекса. Известно, что скорость реакции тем выше, чем выше энтропия активации, т.е. чем больше неупорядоченность активированного комплекса по сравнению с таковой для исходных реагентов. Если же образование активированного комплекса ограничено строгими условиями, то реакция замедляется. Энтропия реакции в бимолекулярных реакциях имеет почти всегда большое отрицательное значение, так как образование активированного комплекса сопровождается уменьшением энтропии. Так, из табл.2.5.2 видно, что при переходе от катализатора КГЩТі к КГЩСо при окислении монофенола (II) энтропия активации увеличивается с -213 до -167 Дж/(моль·К), а в случае окисления бисфенола (I) с -216 до -81 Дж/(моль·К). Это свидетельствует об образовании более высокоупорядоченных активированных комплексов в присутствии катализатора КГЩТі. При учете обоих факторов - энтальпийного и энтропийного, видно, что свободная энергия Гиббса реакций окисления фенолов (I) и (II), катализируемых КГЩСо, немного ниже в сравнении с таковой в присутствии КГЩТі.

Высокие энергии активации реакций окисления бисфенола (I) и монофенола (II), катализируемых КГЩСо, можно также объяснить более низкими скоростями этих реакций на КГЩСо, чем на КГЩТі, при пониженных температурах и более высокими скоростями - при высоких температурах (см. рис.2.5.9, 10), что связано с экспоненциальным ростом электропроводности в полупроводниках – оксидах металлов при повышении температуры [85]. Т.е. с ростом температуры увеличивается электронная проводимость оксидов металлов, следовательно, и их каталитические свойства в реакциях электронного переноса.

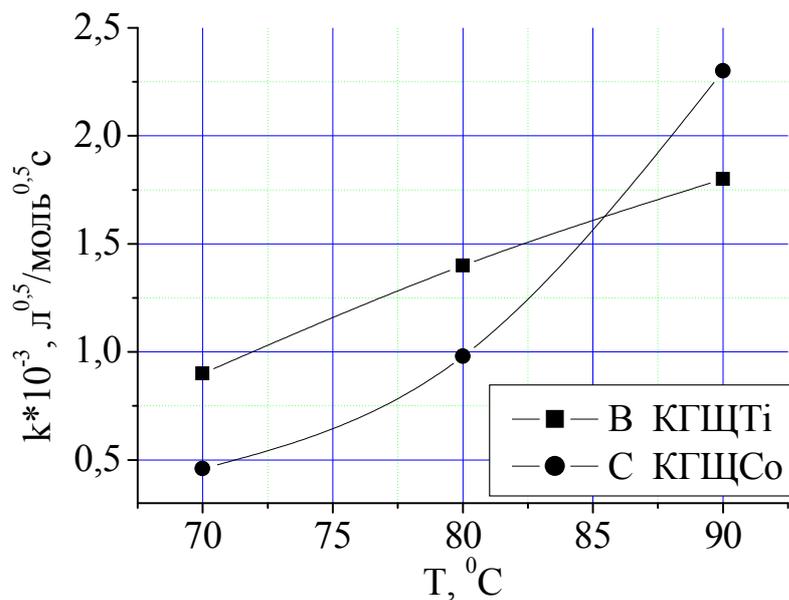


Рис. 2.5.9 Зависимость скорости окисления бисфенола (I) от температуры в присутствии катализаторов KГЩТi и KГЩСо.

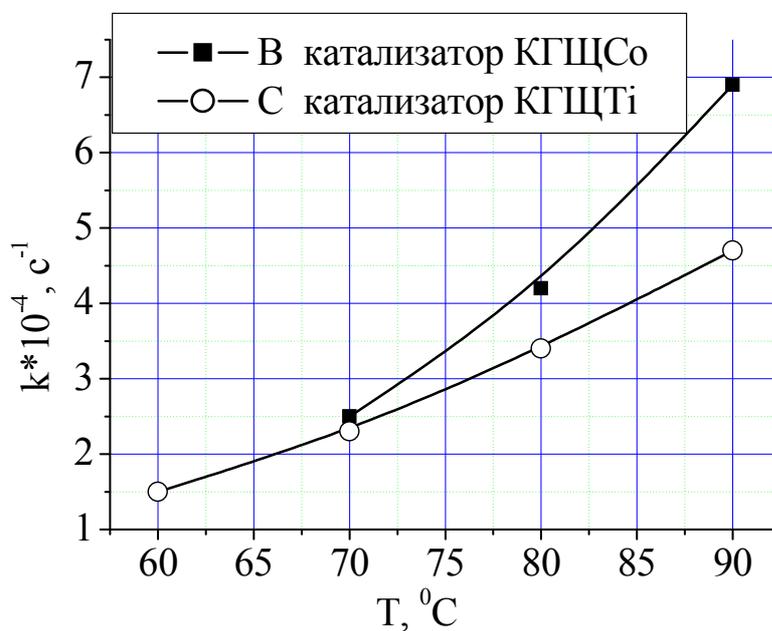
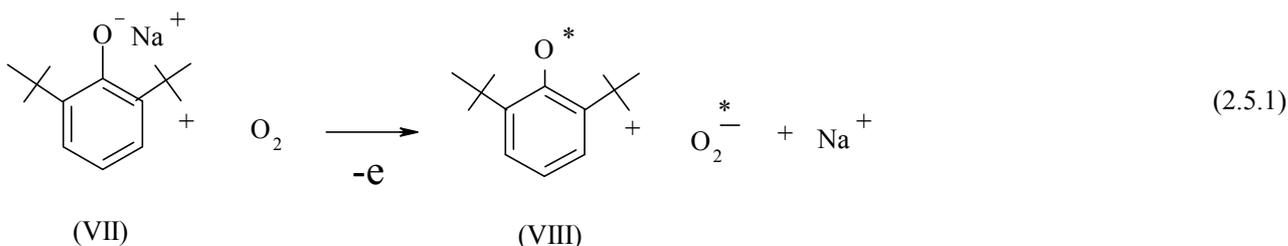


Рис. 2.5.10 Зависимость скорости окисления монофенола (II) от температуры в присутствии катализаторов KГЩТi и KГЩСо.

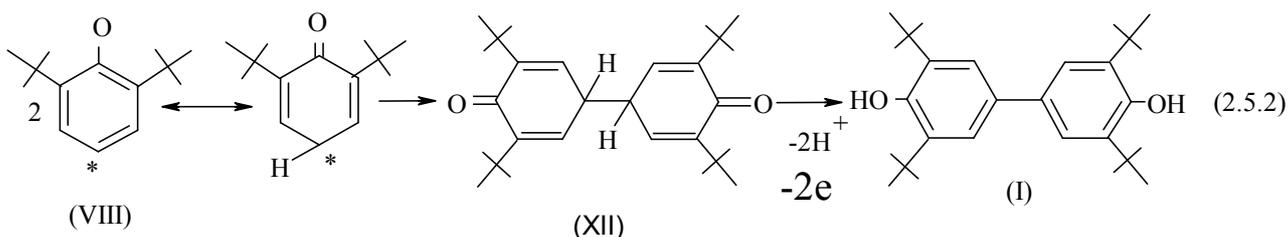
Полученные результаты могут быть объяснены предлагаемыми в литературе [20,45,93] механизмами реакции окисления пространственно затруднен-

ных фенолов в присутствии щелочных и металлокомплексных катализаторов, в основе которых лежат следующие основополагающие стадии:

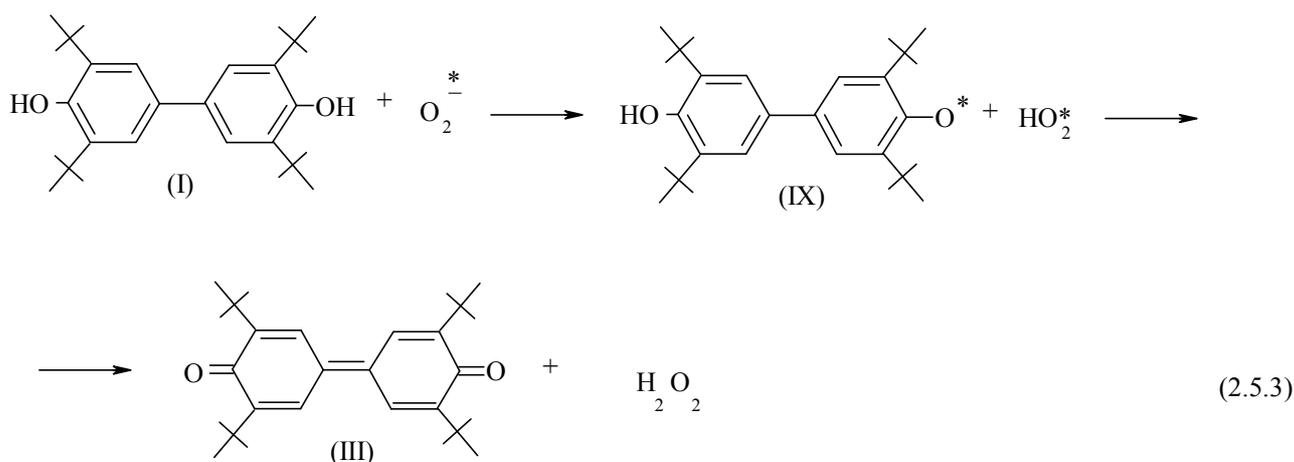
- взаимодействие феноксильного иона (VII) и кислорода с образованием феноксильного радикала (VIII) и перекисного ион-радикала  $O_2^{*-}$  по схеме 2.5.1:



- димеризация феноксильных радикалов (VIII) в неустойчивый 4,4'-бисциклогексадиенон (XII), быстро изомеризующийся в бисфенол (I) по схеме 2.5.2:

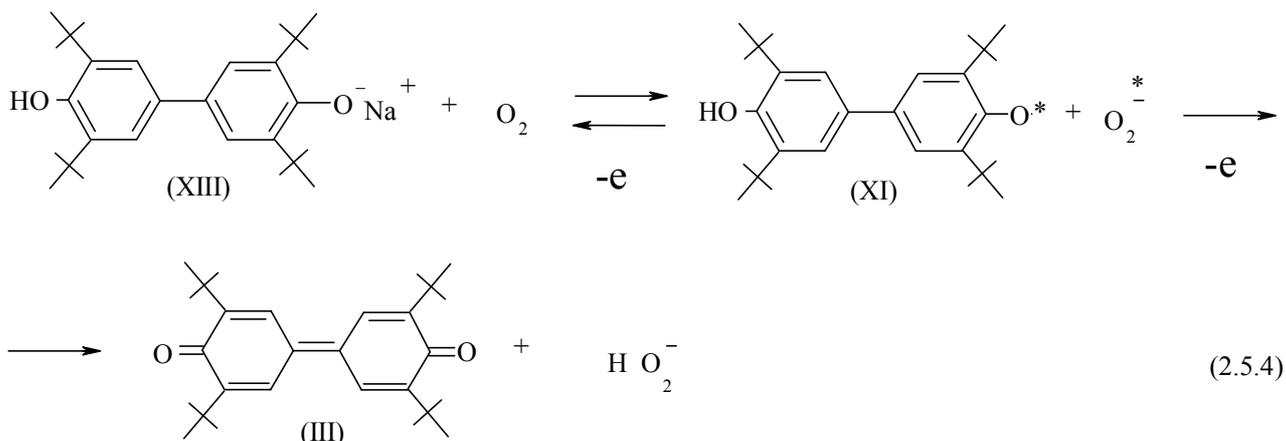


- последовательное окисление бисфенола (I) перекисным ион-радикалом до дифенохинона (III) по схеме 2.5.3:

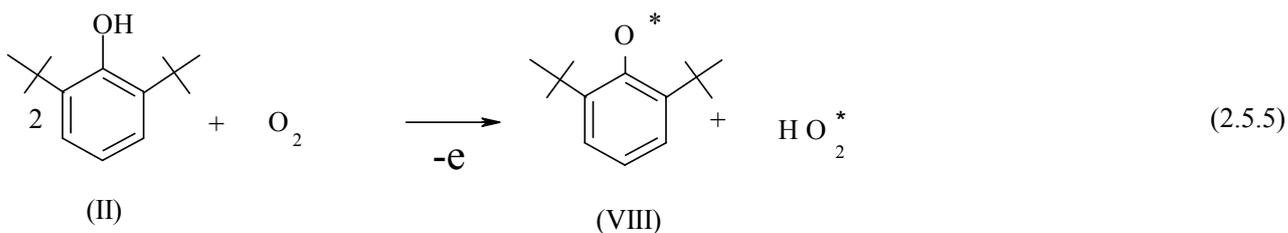


- взаимодействие гидроксибисфеноксильного иона (XIII) с кислородом с образованием гидроксибисфеноксильного радикала (XI) и окисление

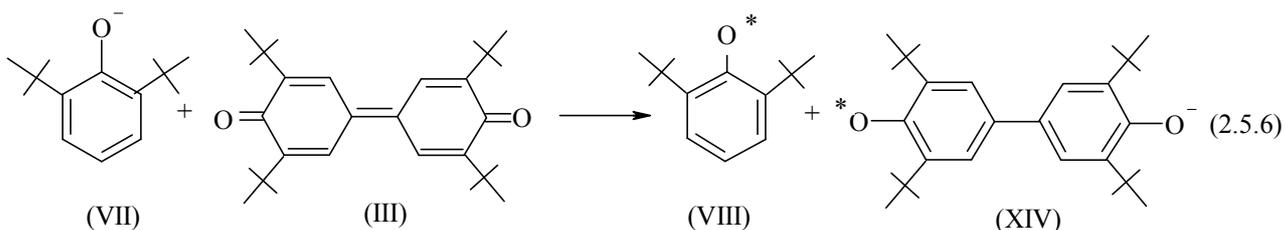
последнего перекисным ион-радикалом  $O_2^{*-}$  до дифенохинона (III) по схеме 2.5.4:



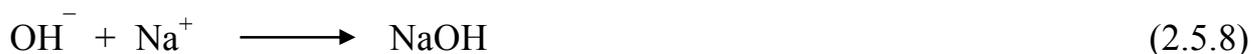
- реакция монофенола (II) и  $\text{HO}_2^*$  с образованием феноксильного радикала (VIII) (схема 2.5.5):



- взаимодействие феноксильного иона (VII) и дифенохинона (III) с образованием феноксильного радикала (VIII) и гидроксибисфеноксильного ион-радикала (XIV) по схеме 2.5.6:



- регенерация катализатора NaOH



Каталитическую систему КГЩТi, модифицированную оксидом титана, в реакциях окисления пространственно затрудненных фенолов (I) и (II) необходимо, по-видимому, рассматривать также в рамках щелочного катализа, так как предварительными экспериментами было показано отсутствие влияния оксида титана при окислении монофенола (II) (см. рис. 2.1.6).

Для каталитической системы, модифицированной оксидом кобальта - КГЩСо, можно рассматривать в комплексе как щелочного, так и металлокомплексного катализа. Стадия образования феноксильного радикала в реакции окисления монофенола (II) является лимитирующей [45,64,91]. Из литературных данных [64] известно, что наличие в системе твердой щелочи существенно облегчает поляризацию фенола. Так, в работе [66] на примере окисления меркаптанов показано резкое увеличение активности металлокомплексных катализаторов в присутствии в качестве поляризующих агентов водных растворов гидроксидов щелочных металлов. Поэтому переход электрона от поляризованного фенола на свободную d орбиталь металла протекает легче, чем в отсутствии поляризации (схема 2.5.9), что, по-видимому, облегчает образование феноксильного радикала в случае применения катализатора КГЩСо, модифицированного оксидом кобальта.

Механизм одноэлектронного переноса реакции окисления пространственно затрудненных фенолов (I) и (II) в присутствии металлокомплексных катализаторов подробно изучен в публикации [62] и представлен на схеме 2.5.9.

Таким образом, подробное изучение кинетических и термодинамических закономерностей процесса окисления пространственно затрудненных фенолов (I) и (II) в присутствии наиболее активных гетерогенно-щелочных катализаторов: КГЩТi и КГЩСо показало, что оба катализатора обеспечивают высокий выход дифенохинона (III), исключают загрязнение синтезируемых фенольных АО каталитически активными компонентами и могут быть рекомендованы к внедрению.

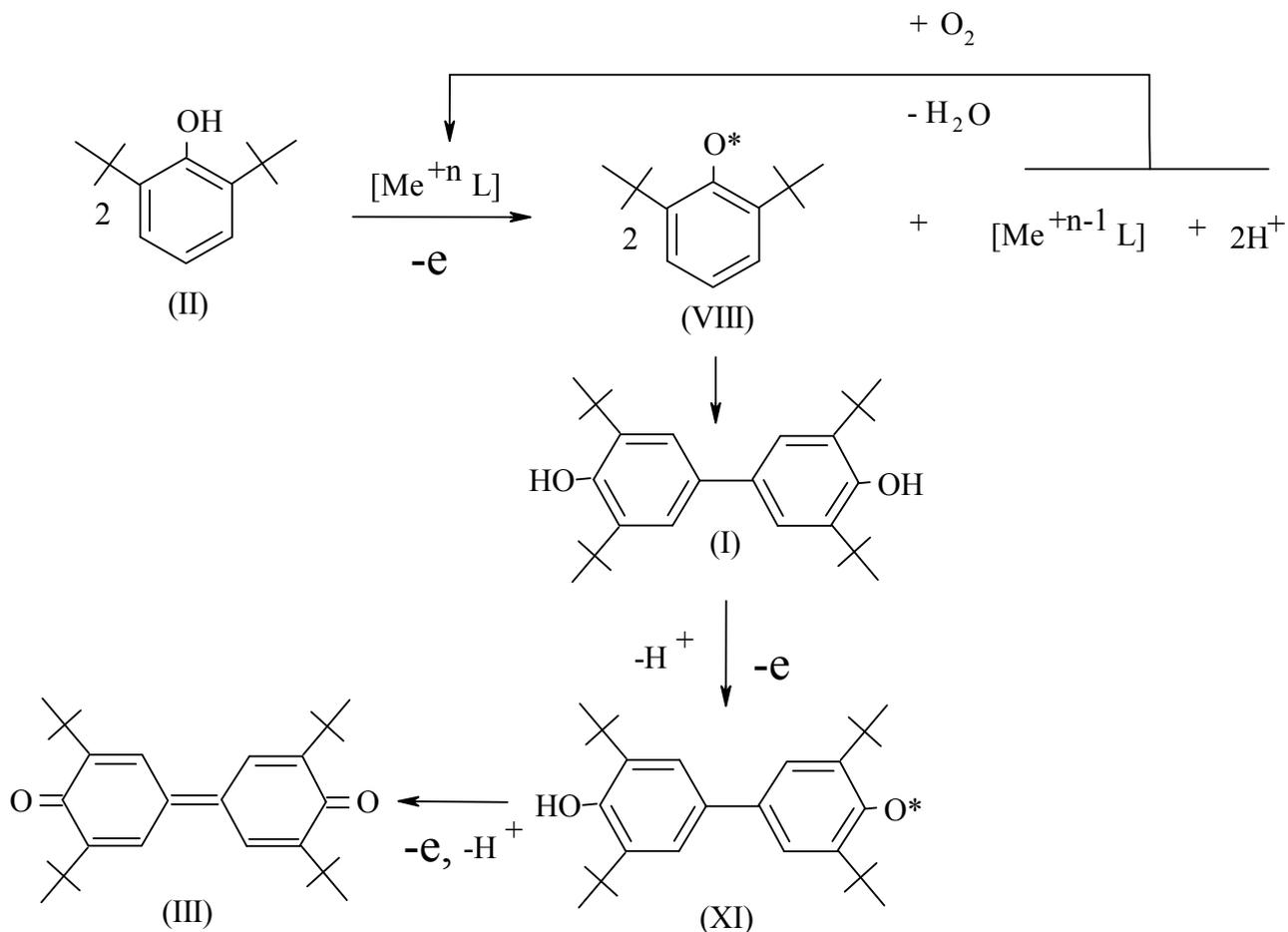


Схема 2.5.9

## 2.6 Исследование реакции дегидрирования 2,6-ди-трет-бутилфенола 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохиноном в присутствии гетерогенного катализатора КГЩТі

В предыдущих разделах были подробно исследованы морфология, активность и стабильность работы вновь созданных нами гетерогенных катализаторов КГЩМе в 1-ой стадии - при синтезе дифенохинона (III) окислением монофенола (II) и бисфенола (I) молекулярным кислородом.

Настоящая глава посвящена исследованию закономерностей 2-ой стадии синтеза бисфенола (I) дегидрированием монофенола (II) дифенохиноном (III) в присутствии нового перспективного катализатора КГЩТі.

Изучение влияния природы металла щелочного агента в составе катализатора КГЩТі на скорость дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III) так же, как и в случае реакции окисления монофенола (II), показало (рис. 2.6.1) более высокую активность твердого гидроксида натрия в сравнении с твердыми гидроксидами лития и калия (рис.2.6.1), что и предопределило его выбор.

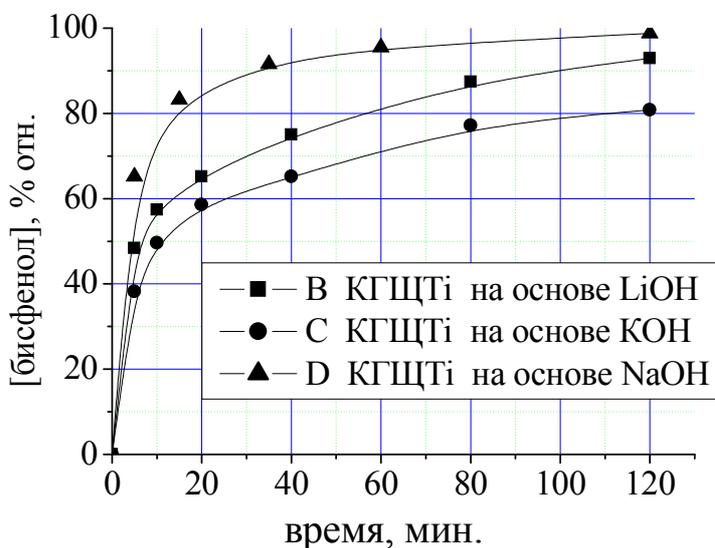


Рис. 2.6.1 Влияние природы металла щелочного агента в составе катализатора КГЩТі на выход бисфенола (I) в реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III).

Далее было изучено оптимально необходимое количество модифицирующей добавки  $TiO_2$  в катализатор КГЩТі.

Из рис. 2.6.2 видно, что наибольшую активность катализатор КГЩТі проявляет при концентрации двуокиси титана в нем в пределах от 7,0 до 10,0 % масс.

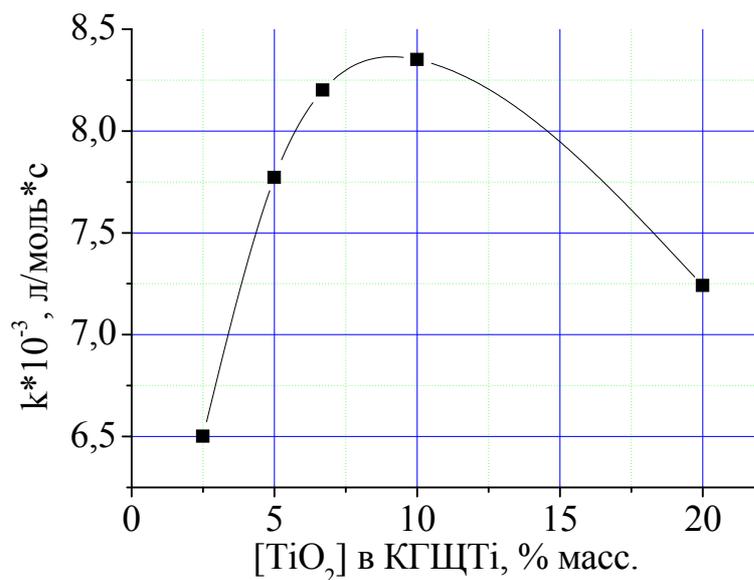


Рис. 2.6.2 Влияние концентрации оксида титана в составе катализатора КГЦТі на скорость получения бисфенола (I).

Проведение модельного опыта по дегидрированию монофенола (II) дифенохиноном (III) в присутствии 0,5г метатитаната натрия при 180°С показало (рис. 2.6.3), что в присутствии метатитаната натрия равновесие реакции устанавливается вблизи 70% отметки выхода бисфенола (I). Это лишь на 30% ниже, чем в присутствии катализатора КГЦТі, что свидетельствует о позитивном влиянии на каталитическую активность в реакции дегидрирования фенола (II) как гидроксида натрия, так и титановой компоненты катализатора КГЦТі.

Кинетические кривые синтеза бисфенола (I) при различных начальных концентрациях дифенохинона (III) приведены на рис. 2.6.4. Определение концентрационного порядка реакции дифференциальным и интегральным методами выявили второй порядок реакции по дифенохинону (III) (рис.2.6.5, 6).

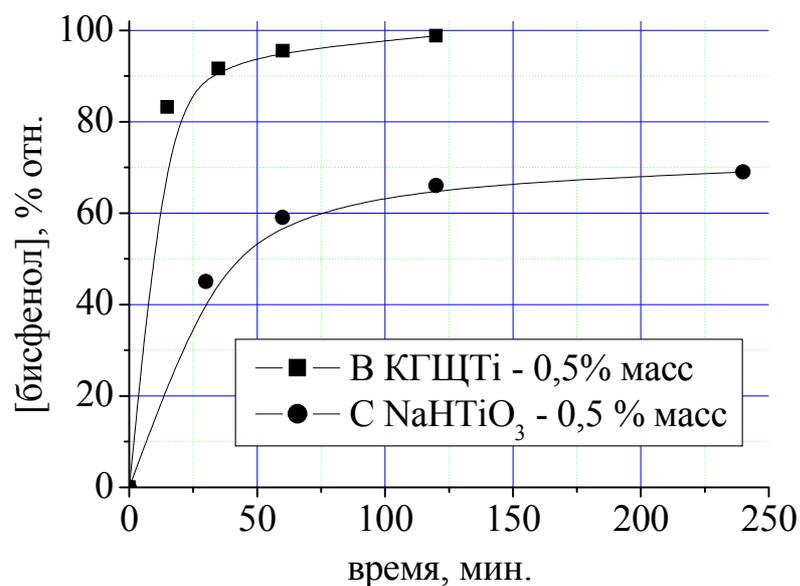


Рис. 2.6.3 Сравнение каталитической активности метатитаната натрия и КГЦТi в реакции синтеза бисфенола (I).

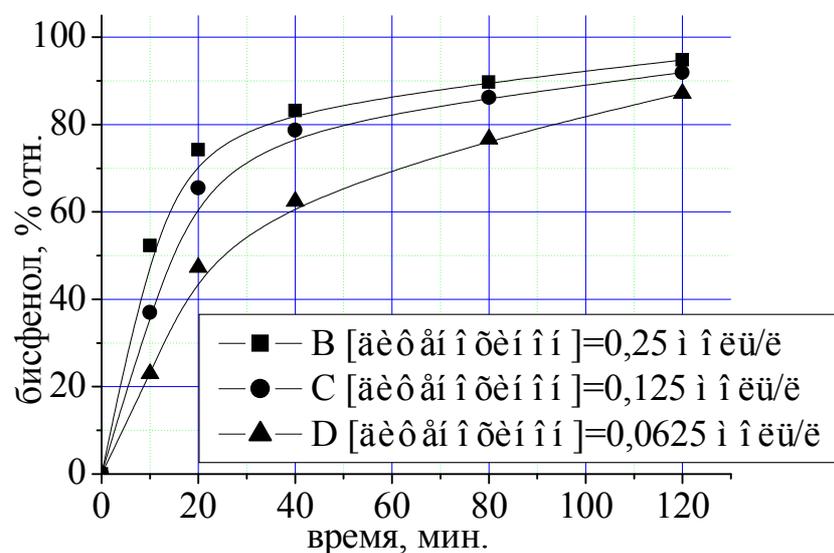
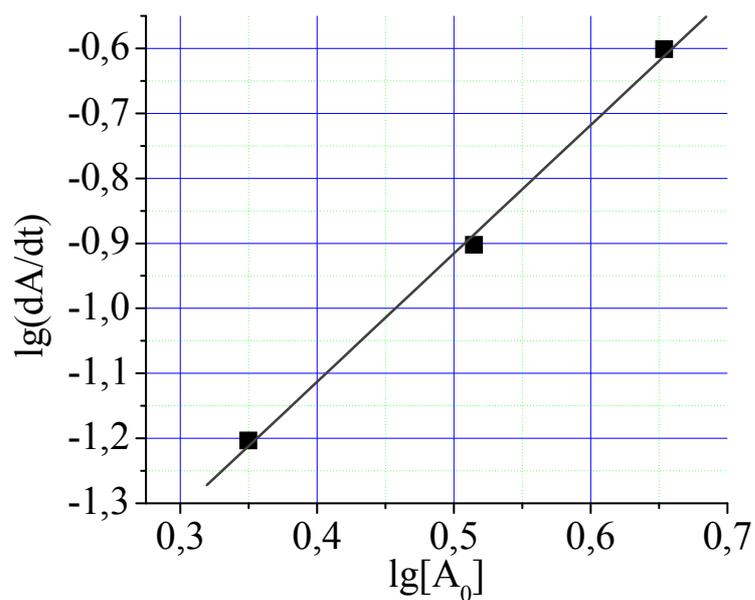


Рис. 2.6.4 Зависимость выхода бисфенола (I) от концентрации исходного дифенохинона (III).



$$R = 0,99878; S = 0,02099$$

Рис. 2.6.5 Логарифмическая зависимость скорости расходования дифенохинона (III) от его начальной концентрации в координатах  $\lg(dA/dt)$  от  $\lg[A_0]$ .

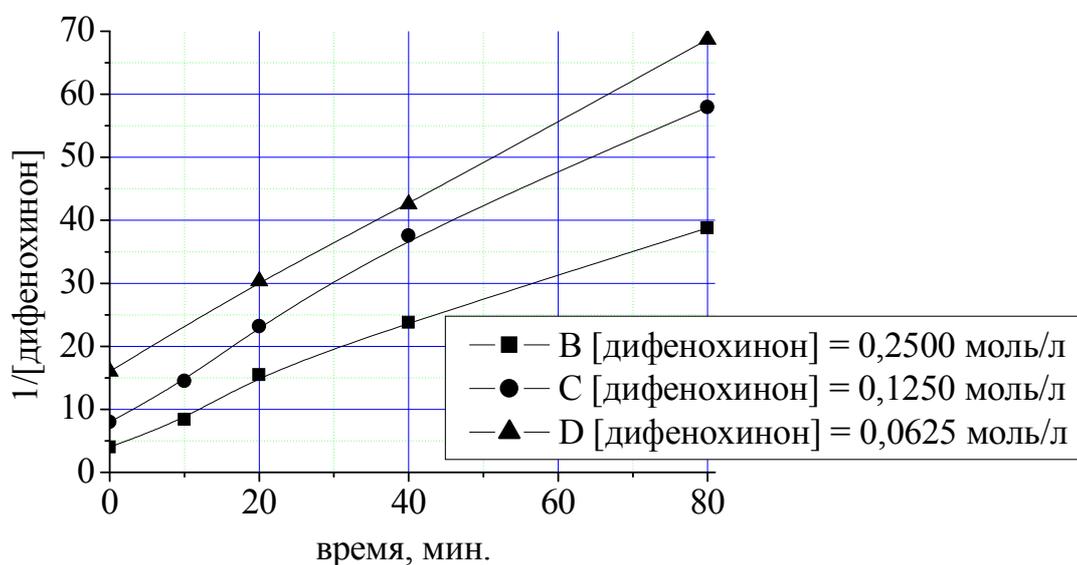


Рис. 2.6.6 Анаморфозы в координатах  $1/[\text{дифенохинон}]$ ,  $\tau$

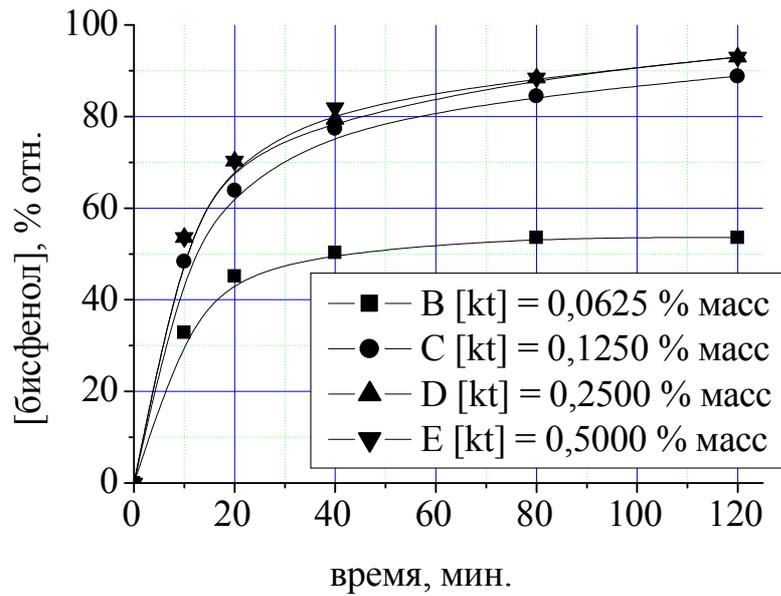


Рис. 2.6.7 Зависимость выхода бисфенола (I) от концентрации катализатора КГЩТі.

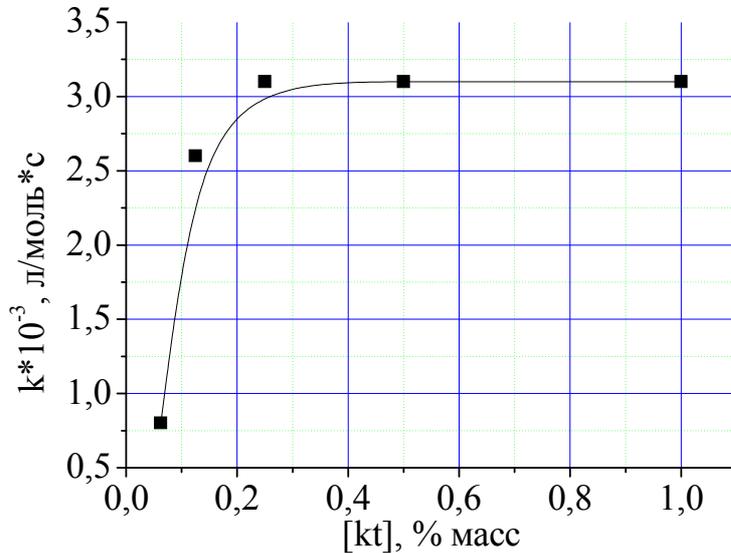


Рис. 2.6.8 Зависимость скорости синтеза бисфенола (I) от концентрации катализатора КГЩТі в системе.

При изучении влияния концентрации катализатора КГЩТі в синтезе бисфенола (I) был обнаружен эффект критической концентрации (рис. 2.6.7, 8), ко-

гда дальнейшее увеличение количества катализатора в реакционной смеси выше 0,25% масс не приводит к ускорению реакции.

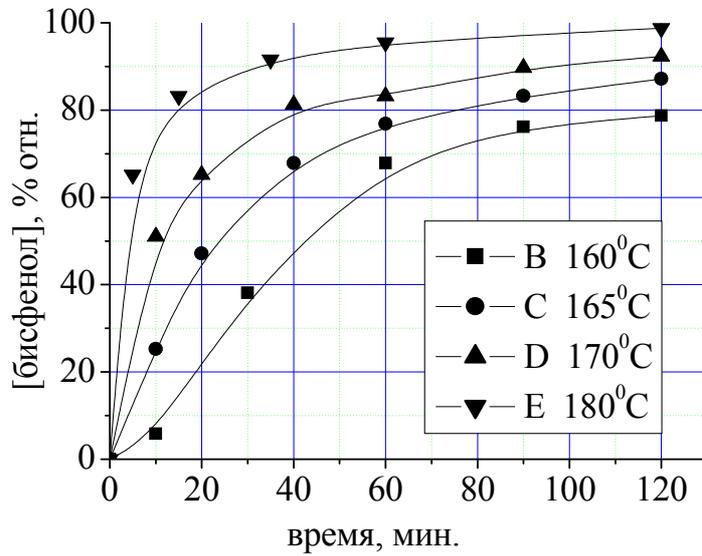
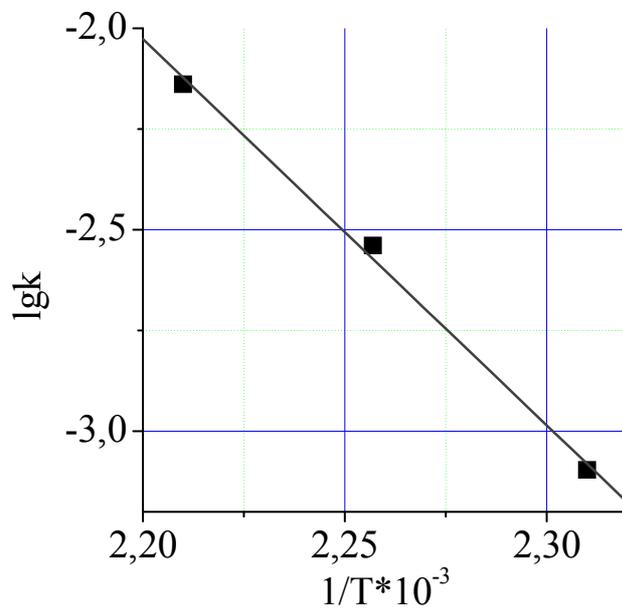


Рис. 2.6.9 Влияние температуры на выход бисфенола (I).



$$R = 0,99821; S = 0,04063$$

Рис. 2.6.10 Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  в реакции синтеза бисфенола (I)

На основании представленных на рис.2.6.9 данных изменения выхода бисфенола (I) от температуры были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах (табл.2.6.1) и построена зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для расчета энергии активации (рис.2.6.10).

Таблица 2.6.1 Константы скорости образования бисфенола (I) и энергия активации реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III)

№ П/П	Температура, °C	Константа скорости реакции, $k \times 10^{-3}$ , л/моль·с	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, л/моль·с
1	160	0,8	182,3	$6,8 \times 10^{18}$
2	165	1,1		
3	170	2,9		
4	180	7,2		

Ранее авторами работы [22] было выявлено существенное влияние избытка монофенола (II) на кинетику синтеза бисфенола (I) в апротонных растворителях. При использовании стехиометрического количества реагентов – 2 молей монофенола (II) на 1 моль дифенохинона (III), выход бисфенола (I) не превышал 57%, тогда как при 1,5 кратном избытке монофенола (II) в тех же условиях выход бисфенола (I) достигал 98%.

Изучение реакции дегидрирования монофенола (II) в присутствии катализатора КГЩТi показало менее выраженную зависимость выхода бисфенола (I) от избытка монофенола (II) (рис. 2.6.11). Так, при 1,5 кратном избытке монофенола (II) выход бисфенола (I) составил 94,8%, а при 1,1 кратном избытке – 90,1%, соответственно.

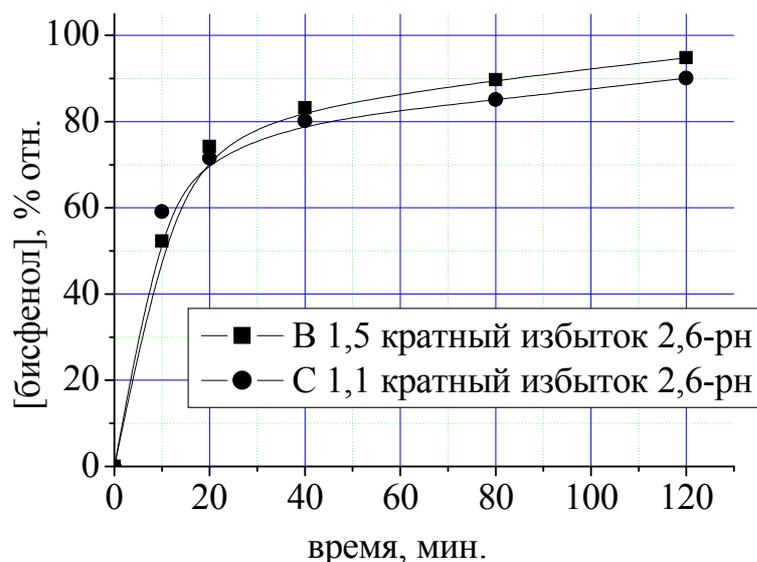


Рис. 2.6.11 Влияние избытка монофенола (II) на выход бисфенола (I).

Для проверки возможности проведения реакции синтеза бисфенола (I) с катализатором КГЦТi в том же растворителе, что и на стадии окисления фенолов, нами была проведена серия опытов по дегидрированию монофенола (II) дифенохиноном в автоклаве при избыточном давлении 0,5МПа в среде толуола.

Данные, представленные в таблице 2.6.2, свидетельствуют о положительном влиянии как толуола, так и избыточного давления на реакцию синтеза бисфенола (I). Так, проведение синтеза в толуоле под давлением увеличивает выход бисфенола (I) до 99,3% в сравнении с 92,3%, полученным в декане при атмосферном давлении. Оптимальная температура проведения реакции синтеза бисфенола (I) в толуоле составляет 170<sup>0</sup>С (табл. 2.6.2).

Таблица 2.6.2 Влияние температуры на выход бисфенола (I) в толуоле.

№ П/П	Температура, <sup>0</sup> С	Время реакции, мин.	[Бисфенола], % отн.
1	160	120	96,0
2	170	120	99,3
3	180	120	99,4
4	190	120	99,6

Введение в состав катализатора КГЩ оксида титана не привело к качественному изменению реакции синтеза бисфенола (I) (см. рис.2.6.12).

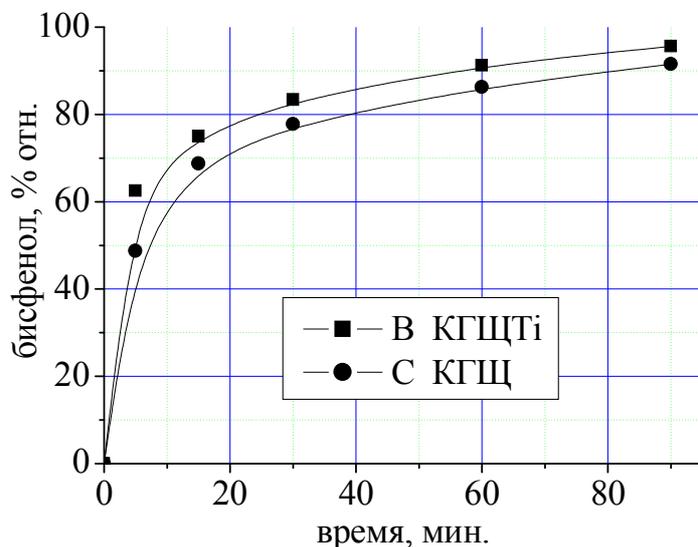
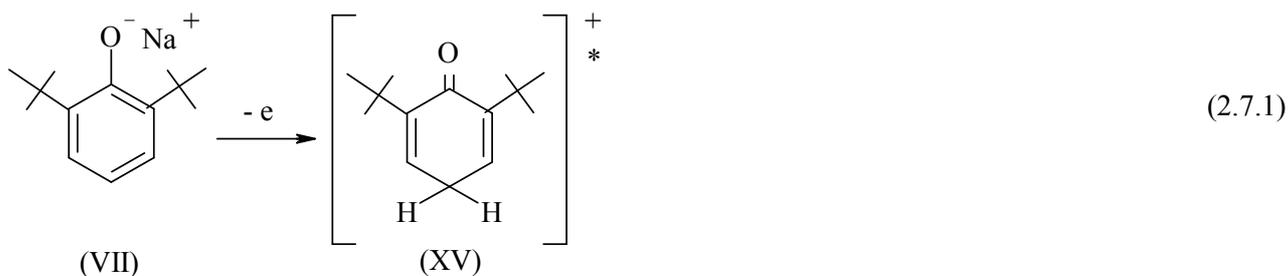


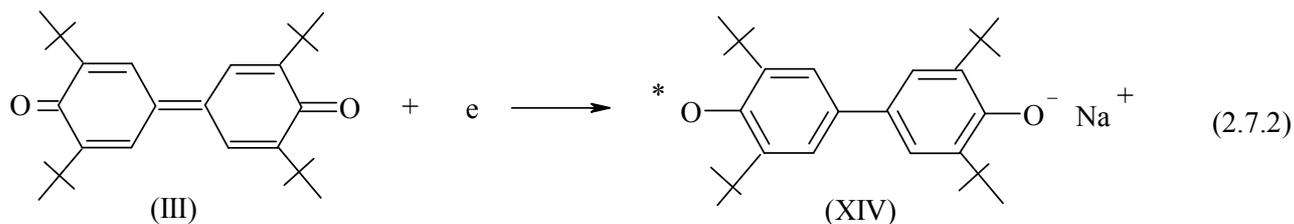
Рис. 2.6.12 Влияние катализаторов КГЩ и КГЩТі на выход бисфенола (I)

Поэтому использование в синтезе бисфенола (I) гетерогенного щелочного катализатора КГЩТі, основным компонентом которого является твердый гидроксид натрия, предполагает, по-видимому, щелочной механизм реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном (III), подробно изученный в монографиях и публикациях [95-97], на основании которых можно перечислить основополагающие стадии протекания данной реакции:

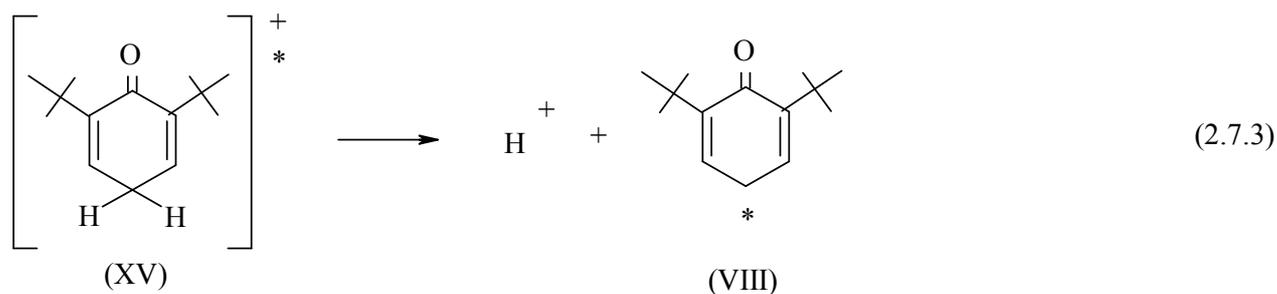
- Образование в щелочной среде феноксильного ион-радикала (схема 2.7.1):



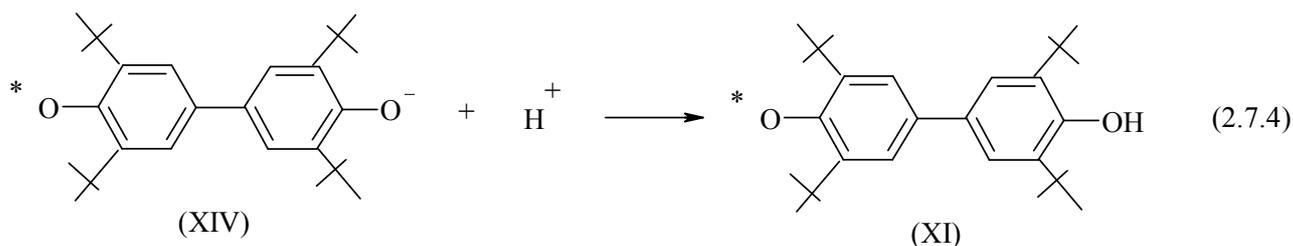
- Перенос электрона от феноксильного ион-радикала к дифенохинону (III) (схема 2.7.2);



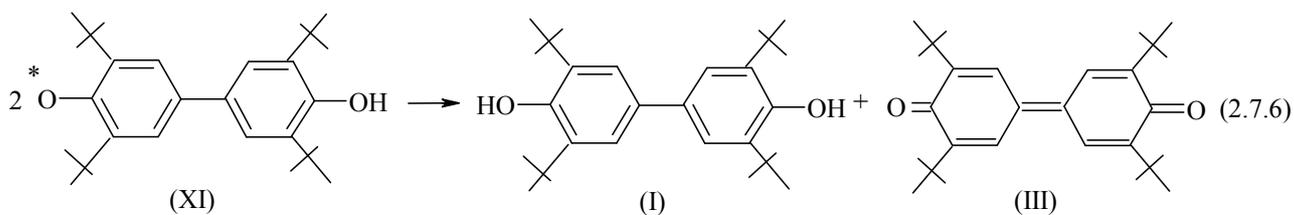
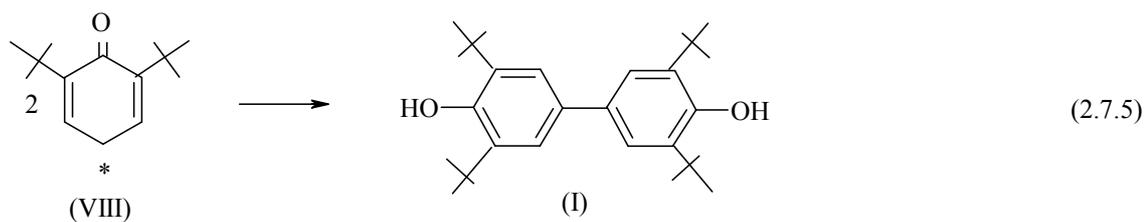
- Образование феноксильного радикала (VIII) (схема 2.7.3):



- Перенос протона от феноксильного ион-радикала к гидроксифеноксильному радикалу (схема 2.7.4);



- Спаривание (схема 2.7.5) и рекомбинация радикалов (схема 2.7.6) с образованием бисфенола (I):



На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. Реакция дегидрирования монофенола (II) дифенохиноном

(III) на КГЩТі протекает с высоким выходом конечного продукта бисфенола (I) (99,3% отн. в среде толуола при 170<sup>0</sup>С). Выявлена оптимальная концентрация оксида титана в составе катализатора КГЩТі. Показано слабое ускоряющее действие избытка исходного продукта реакции монофенола (II) на синтез бисфенола (I). Изучено влияние природы щелочного агента на активность катализатора КГЩТі. Рассчитаны основные кинетические параметры реакции синтеза бисфенола (I), необходимые для определения характеристик реактора и подбора оптимальных параметров 2-ой стадии процесса синтеза бисфенола (I).

Высокая селективность и возможность использования катализатора КГЩТі на обеих стадиях синтеза бисфенола (I), легкость и полнота осаждения его суспензии в толуоле от основной массы толуольного раствора синтезированных продуктов - дифенохинона (III) и бисфенола (I), являются его существенными достоинствами и большим преимуществом перед известными гомогенно-каталитическими системами, приводящими к загрязнению синтезируемых АО компонентами катализаторов и необходимости последующей очистки от них получаемых продуктов с образованием соответствующих отходов.

## **2.7 Изучение стабилизирующего действия 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола)**

Для бисфенола (I) и дифенохинона (III), получаемых с применением разработанных нами новых гетерогенных щелочных катализаторов КГЩМе, проведены исследования их эффективности при стабилизации полимеров и изучен механизм высокой антиокислительной способности этих перспективных фенольных АО: бисфенола (I) и дифенохинона (III).

Как следует из литературного обзора, ряд исследователей связывают высокий потенциал стабилизирующего действия бисфенола (I) с его способностью легко окисляться до дифенохинона (III) в условиях термоокисления полимеров с формированием равновесной смеси продуктов превращения, способных участвовать в ингибировании термоокислительной деструкции полимеров. Однако

четкого доказательства этой гипотезы на количественном уровне не проведено. В соответствии с этим, представляло интерес сравнительное изучение антиокислительной активности бисфенола (I) и продукта его превращения – дифенохинона (III), а также модельных смесей на основе бисфенола (I) и дифенохинона (III) в условиях старения каучуков.

Исследования проведены в стандартных условиях, принятых в заводской практике ОАО «Нижекамскнефтехим». Образцы каучуков БК, СКИ-3 и СКД-Н, заправленные исследуемыми и промышленными антиоксидантами, подвергались окислению в твердом состоянии в потоке горячего воздуха при 140<sup>0</sup>С в течение 90 мин - для СКИ-3 и 120 мин - для СКД-Н и БК.

Основным показателем сохранения свойств каучука являлось эластическое восстановление, характеризующее вязкость по Муни через 60 сек после останова ротора вязкозиметра. Определение вязкости по Муни осуществлялось на вязкозиметре Муни Monsanto MV 2000E в соответствии с ГОСТ 10722-76 Каучуки и резиновые смеси.

Испытание образцов бутилкаучука (БК) до и после старения показало (табл.2.7.1), что в этом каучуке наибольшую эффективность проявляет бисфенол (I), который по своим стабилизирующим свойствам превосходит промышленный антиоксидант 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) АО-2246 (XVI), используемый в настоящее время на ОАО «Нижекамскнефтехим».

Как видно из данных табл.2.7.1, дифенохинон (III) заметно уступает бисфенолу (I) и АО-2246 (XVI) в стабилизации физико-механических свойств БК.

Вместе с тем, данные испытаний заправленных антиоксидантами образцов СКИ-3 до и после старения показывают (табл.2.7.2), что в этом каучуке эффективно применение как бисфенола (I), так и дифенохинона (III), а также смесей на их основе, которые обеспечивают сохранение физико-механических свойств СКИ-3 на уровне широко применяемого в промышленности аминного

антиоксиданта Дусантокс-L и существенно превосходят по стабилизирующим свойствам фенольный антиоксидант АО-2246 (XVI), используемый в заводской практике.

Таблица 2.7.1. Физико-механические показатели бутилкаучука до и после старения (140<sup>0</sup>С, 120 мин) в присутствии антиоксидантов

Антиоксидант, 0,1 % масс	До старения		После старения	
	Вязкость по Муни МБ2+8(125 <sup>0</sup> ), ед.	Эластическое восстановле- ние по Муни	Вязкость по Муни МБ2+8(125 <sup>0</sup> ), ед.	Эластическое восстановле- ние по Муни
АО-2246 (XVI)	53,7	0,6	51,5	1,4
Бисфенол (I)	54,1	0,8	54,7	1,6
Дифенохинон(III)	54,1	1,2	39,7	1,1

Значения показателей вязкости по Муни и коэффициентов релаксации образцов СКИ-3 после старения в течение 30 минут в присутствии Дусантокс-L, бисфенола (I), дифенохинона (III) и в присутствии смесей бисфенола (I) с дифенохиноном (III) сохраняются практически на исходном уровне - около 73 и 10, соответственно (табл.2.7.2). В присутствии АО-2246 (XVI) значения этих показателей через 30 минут снижаются до 65.2 и 6.8, соответственно. Различие в эффективности исследуемых антиоксидантов проявляется наиболее ощутимо после старения образцов СКИ-3 в течение 90 минут. В присутствии амина и исследуемых фенольных АО вязкость по Муни остается на уровне 60-68, а коэффициент релаксации – на уровне 5-7, против 18.5 и 0.5, соответственно – в присутствии АО-2246 (XVI) (табл.2.7.2).

При оценке стабилизирующих свойств антиоксидантов важным является также значение показателя дельта Муни:  $\Delta ML = ML_{\max} - ML$  ( $ML_{\max}$  - начальная вязкость по Муни,  $ML$  – вязкость по Муни через заданное количество времени), характеризующего перепад вязкости в течение заданного времени от начала вращения ротора. Известно, что уменьшение значения  $\Delta ML$  характеризует уве-

личение антиокислительной стабильности каучука.[98]

Таблица 2.7.2. Физико-механические показатели каучука СКИ-3 до и после старения (140<sup>0</sup>С, 90 мин) в присутствии антиоксидантов

№ П/П	Антиокси-дант (АО), 0,25 % масс	До старения		После старения		
		Вяз- кость по Муни МБ1+4 (100 <sup>0</sup> ), ед.	Эластиче- ское вос- становле- ние по Муни	Вяз-кость по Муни МБ1+4 (100 <sup>0</sup> ), ед.	Эласти- ческое восста- новление по Муни	ΔМ
				90 мин.	90 мин	
1	Дусантокс	73,2	10,0	64,0	5,1	6,0
2	АО-2246 (XI)	73,0	10,0	18,5	0,5	12,5
3	I	73,1	10,0	66,7	6,8	6,5
4	I-80%, III-20%	73,8	10,3	68,5	7,3	5,5
5	I-60%, III-40%	73,8	10,5	65,1	6,5	5,0
6	I-40%, III-60%	73,4	10,9	64,9	6,4	5,0
7	I-20%, III-80%	73,0	10,2	60,4	5,0	5,0
8	III	73,2	10,4	64,5	6,3	6,0

Судя по величине дельта Муни, можно констатировать (табл.2.7.2), что стабилизирующие свойства как индивидуальных бисфенола (I) и дифенохинона (III), так и их смесей в СКИ-3 находятся примерно на одном уровне ( $\Delta ML=5-6.5$ ) с таковыми у промышленного аминного АО Дусантокс- L ( $\Delta ML=6$ ). Фенольный антиоксидант АО-2246 (XVI) проявил себя в СКИ-3 значительно хуже ( $\Delta ML=12.5$ ), по сравнению с дифенохиноном (III), бисфенолом (I) и их композициями и по этому показателю.

Физико-механические испытания СКД-Н также показали высокую эффективность исследуемых АО (табл.2.7.3). Значения вязкости образцов СКД-Н по Муни, стабилизированных бисфенолом (I) и его композициями с дифенохиноном (III), после двух часового старения при 140<sup>0</sup>С возросли всего на 3-8 единиц (с 54-56 до 59-63). В присутствии индивидуального дифенохинона (III) зна-

чение показателя вязкости СКД-Н практически не изменилось (было 57.5, стало 57.3). Промышленный АО-2246 (XI) оказался значительно менее эффективным при стабилизации СКД-Н, чем дифенохинон (III), бисфенол (I) или их смеси. В его присутствии значение вязкости СКД-Н возросло более чем на 30 единиц и составило 85.7, что свидетельствует о достаточно глубоком структурировании образцов СКД-Н, стабилизированного АО-2246 (XI), в условиях испытаний.

Из данных табл.2.7.3 по дельта Муни видно, что в СКД-Н максимальную антиокислительную активность проявляет индивидуальный дифенохинон (III) ( $\Delta ML=6$ ), значительно превосходя по этому показателю бисфенол (I) ( $\Delta ML=11$ ). Показатель дельта Муни СКД-Н в присутствии композиций дифенохинона (III) с бисфенолом (I) снижается пропорционально увеличению доли дифенохинона (III) в смеси с бисфенолом (I) (с 11 до 6).

Таблица 2.7.3. Физико-механические показатели каучука СКД-Н до и после старения ( $140^{\circ}\text{C}$ , 120 мин.) в присутствии антиоксидантов

№ П/ П	Антиоксидант (АО), 0,5 % масс	До старения			После старения			$\Delta M$
		Вяз- кость по Муни МБ1+4 (100 <sup>0</sup> ), ед.	Эластическое восстановле- ние по Муни		Вяз- кость по Му- ни МБ1+4 (100 <sup>0</sup> ), ед.	Эластическое восстановление по Муни		
			d1 1 мин	d2 2 мин		d1 1 мин	d2 2 мин	
1	АО-2246 (XVI)	54,3	2,4	1,7	85,7	13,7	-	13
2	Бисфенол (I)	56,0	2,8	1,9	59,1	4,6	3,4	11
3	I-80%, III-20%	54,7	-	1,8	59,8	6,6	4,9	9
4	I-60%, III-40%	55,8	2,7	1,8	63,9	7,3	5,4	8
5	I-40%, III-60%	55,8	2,7	1,9	60,5	7,4	5,6	7
6	I-20%, III-80%	56,4	2,9	2,1	60,3	7,3	5,5	6
7	Дифенохинон (III)	57,5	2,9	2,0	57,3	7,4	5,6	6

Данные дифференциально-термического анализа (ДТА) подтвердили высокую стабилизирующую эффективность бисфенола (I), дифенохинона (III) и их смесей при стабилизации каучуков СКИ-3 и СКД-Н (табл. 2.7.4, 2.7.5).

Как видно из табл. 2.7.4, стабилизаторы бисфенол (I) и дифенохинон (III), а также композиции на их основе сдвигают температуру начала окисления СКД-Н в сторону более высоких значений на 15-20°C и примерно вдвое уменьшают интенсивность протекания в нем окислительных процессов, оцениваемую по величине площади экзотермического пика окисления каучука, по сравнению с промышленно используемым антиоксидантом АО-2246 (XVI).

Таблица 2.7.4. Результаты дифференциально-термического анализа СКД-Н, стабилизированного антиоксидантами в количестве 0,5% масс.

№ П/П	Антиоксидант	Т-ра начала окисления, °С	Площадь экзотермического пика	
			см <sup>2</sup>	% отн
1	АО-2246 (XVI)	295	2,00	100,0
2	Бисфенол (I)	310	0,80	40,0
3	I-80%, III-20%	310	0,75	37,5
4	I-60%, III-40%	315	1,20	60,0
5	I-40%, III-60%	310	0,90	45,0
6	I-20%, III-80%	315	1,00	50,0
7	Дифенохинон (III)	310	1,20	60,0

В СКИ-3 испытуемые дифенохинон (III) и бисфенол (I), по данным ДТА, обеспечивают примерно одинаковую с аминным антиоксидантом Дусантокс-Л температуру начала окисления каучука (табл. 2.7.5).

Таблица 2.7.5. Результаты ДТА образцов каучука СКИ-3, стабилизированных антиоксидантами в количестве 0,2% масс.

№ П/П	Антиоксидант	Т-ра начала окисления, °С	Площадь экзотермического пика	
			см <sup>2</sup>	% отН
1	Дусантокс-L	230	2,3	100
2	Бисфенол (I)	230	4,5	200
3	Дифенохинон (III)	230	2,4	107

При этом оказалось, что бисфенол (I) и дифенохинон (III) заметно отличаются друг от друга по величине экзотермического пика термоокислительной деструкции СКИ-3, которая в присутствии дифенохинона (III) находится примерно на одном уровне с промышленно используемым аминным антиоксидантом Дусантокс-L (2.40 и 2.25 см<sup>2</sup>, соответственно). В присутствии бисфенола (I) величина экзотермического пика окисления СКИ-3 оказалась примерно вдвое выше (4.5 см<sup>2</sup>), чем в присутствии дифенохинона (III) и аминного АО (табл.2.7.5), что может свидетельствовать о преимущественном образовании в условиях испытаний алкильных радикалов, в отношении которых более активен дифенохинон (III), нежели бисфенол (I).

В целом, анализ полученных нами данных по физико-механическим испытаниям СКИ-3 и СКД-Н и результатов ДТА показывает достаточно высокую эффективность как бисфенола (I), так и дифенохинона (III) и смесей на их основе при ингибировании термоокислительного старения эластомеров (табл.2.7.1 - 5). Более того, установлено, что дифенохинон (III) по ряду показателей превосходит фенольный антиоксидант бисфенол (I).

Полученные данные свидетельствуют об актуальности разработки и внедрения технологии синтеза как дифенохинона (III), являющегося ценным антиоксидантом полимеров при самостоятельном применении и в композиции с бисфенолом (I), так и технологии синтеза самого бисфенола (I), являющегося

целевым продуктом 2-ой стадии синтеза, осуществляемой путем восстановления дифенохинона (III) до бисфенола (I) при нагревании с монофенолом (II).

Опираясь на совокупность полученных нами результатов и данных, опубликованных в литературе [24,25,99], можно предложить циклическую схему стабилизирующего действия бисфенола (I) и дифенохинона (III), включающую их взаимные превращения в процессе ингибирования термоокислительной деградации полимеров по схеме 2.7.1:

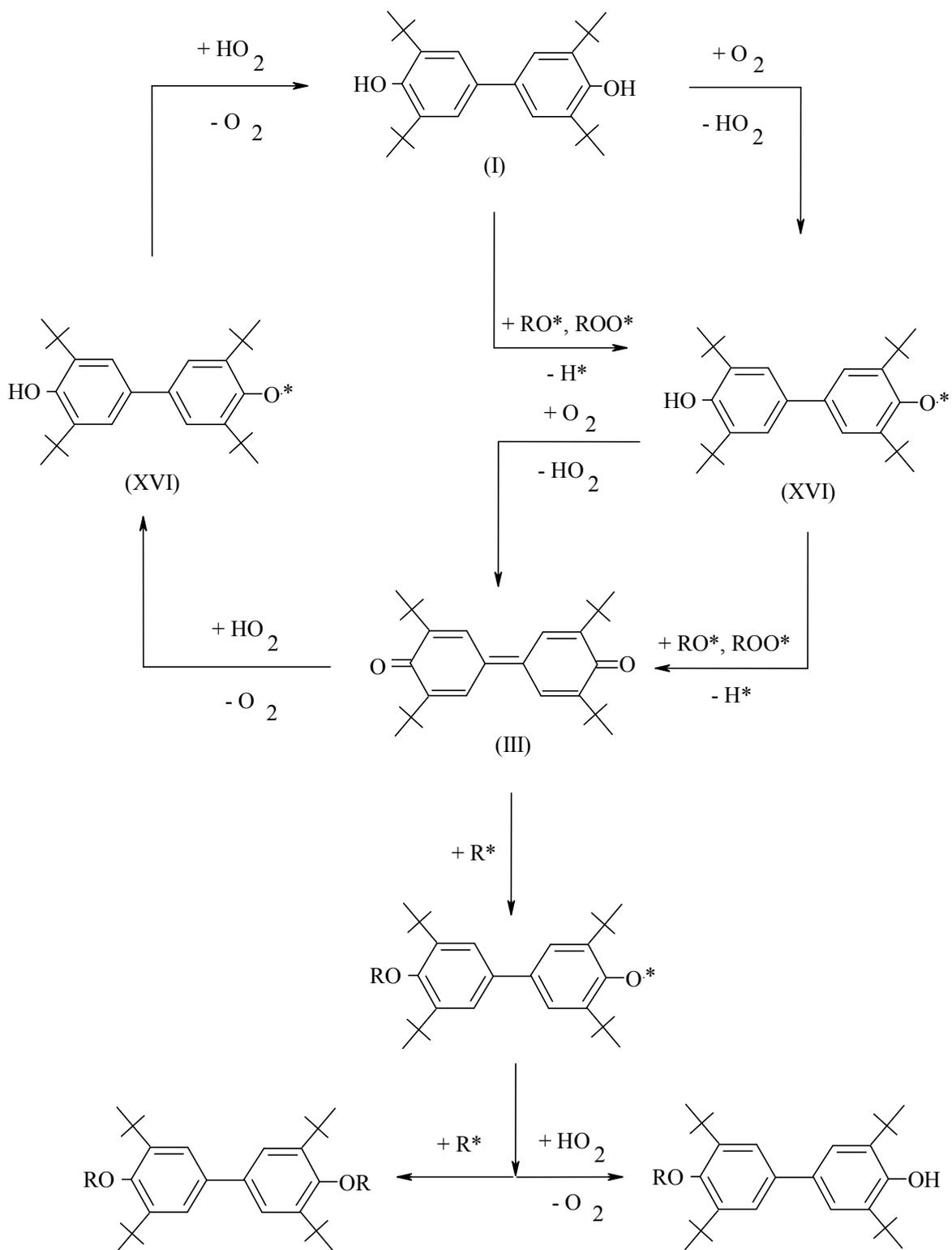


Схема 2.7.1

## ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Приборы, установки и методики синтеза

Окисление монофенола (II) проводилось при атмосферном давлении техническим кислородом ( $[O_2] = 99,5 \text{ \% об.}$ ) на предложенной нами установке периодического действия, изображенной на рис.3.1.1, в толуоле в присутствии разработанных нами щелочных гетерогенных катализаторов КГЩМе, где Ме – Со или Ti.

#### 3.1.1 Установка периодического действия для окисления монофенола (II) и бисфенола (I) при атмосферном давлении

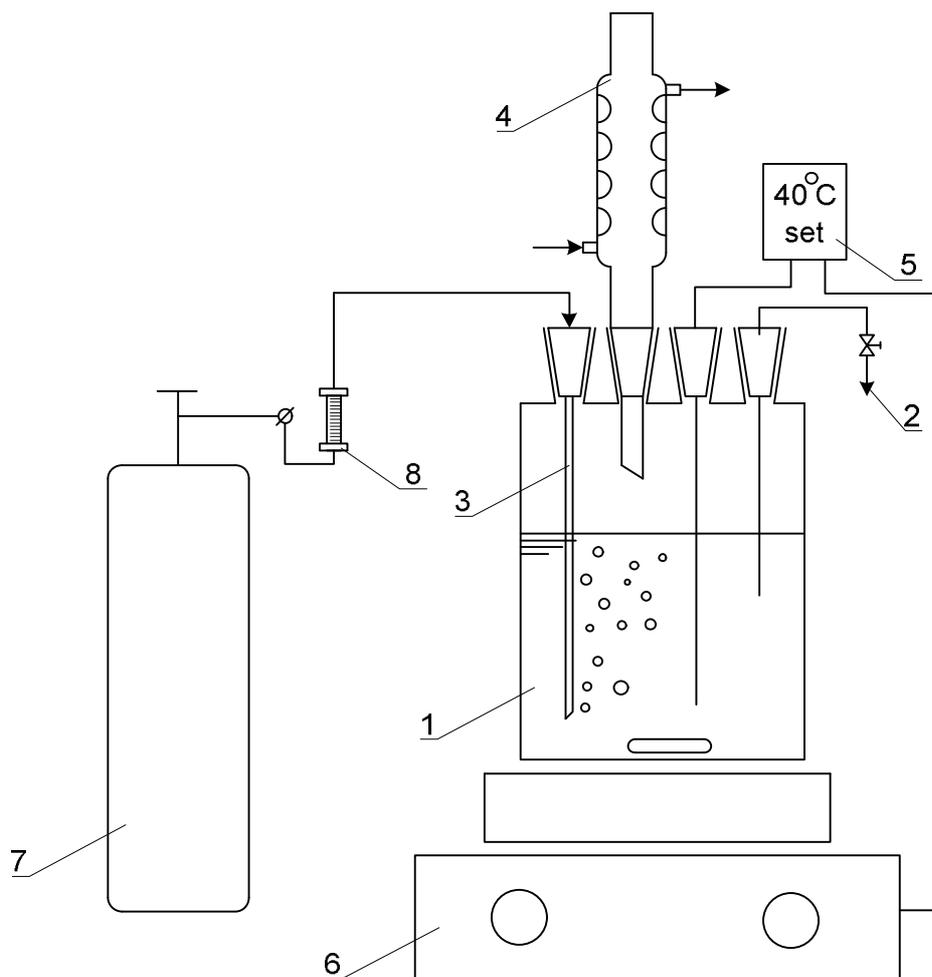


Рис. 3.1.1. Схема установки окисления монофенола (II) и бисфенола (I)

Установка периодического действия, схема которой приведена на рис.3.1.1, состоит из следующих принципиальных узлов: окислительного реактора и системы контроля и регулирования процесса.

В качестве реактора использовался стеклянный цилиндрический сосуд (1) емкостью 100 мл, снабженный пробоотборником (2), газоподводящей трубкой (3), обратным холодильником (4), системой регулирования температуры ЕКТ Hei-Con (5). Обогрев и перемешивание реакционной смеси в реакторе осуществлялось с помощью магнитной мешалки MR Hei-Standard фирмы Heildolf (6). Кислород подавался в реактор из баллона (7), расход которого регулировался с помощью вентиля по показаниям ротаметра (8) .

### 3.1.2 Установка периодического действия для синтеза бисфенола (I) при избыточном давлении

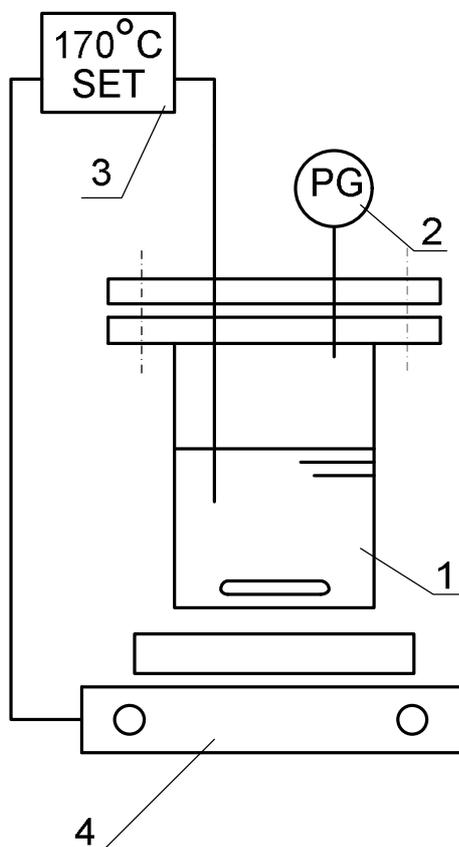


Рис. 3.1.2 Схема установки синтеза бисфенола (I) при избыточном давлении

Установка периодического действия для работы под давлением изображена на рис.3.1.2. Она состоит из реактора, системы контроля и регулирования температуры, давления и скорости перемешивания реакционной смеси.

В качестве реактора использовался стальной цилиндрический сосуд (1) емкостью 200 мл, снабженный манометром (2), системой регулирования температуры ЕКТ Hei-Con (3). Обогрев и перемешивание реакционной смеси в реакторе осуществлялось с помощью магнитной мешалки MR Hei-Standard фирмы Heildolf (4).

### **3.1.3 Окисление монофенола(II) и бисфенола (I) на катализаторе КГЩМе**

При проведении эксперимента в вышеописанный реактор периодического действия загружалось 50,0 мл толуола и 2,0 г (1,0 г) катализатора КГЩТi (КГЩСо). По достижении заданной температуры (90<sup>0</sup>С) в реактор загружалось 0,5 моль (5,0 г) монофенола (II) или 0,25 моль (5,0 г) бисфенола (I) и подавался кислород со скоростью 3,0 л/ч. Скорость вращения мешалки составляла 1400 об/мин. Этот момент принимался за начало реакции. По ходу реакции через определенные промежутки времени прекращалась подача кислорода, отключалась магнитная мешалка, отбирались пробы, в которых методом тонкослойной и/или жидкостной хроматографии определялось наличие и/или содержание монофенола (II), бисфенола (I), дифенохинона (III). Построение кинетических кривых осуществлялось по данным определения содержания дифенохинона (III) 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 70<sup>0</sup>С отделялась декантацией от гетерогенного катализатора КГЩМе. За полнотой осаждения катализатора КГЩМе следили по изменению окраски водной вытяжки из толуола в присутствии фенолфталеина. Углеводородный слой охлаждали до комнатной температуры, выкристаллизовавшийся дифено-

хинон (III) отфильтровывали и сушили на воздухе. Во всех опытах использовался один и тот же гетерогенный катализатор КГЩМе, промытый толуолом и высушенный на воздухе перед началом следующего эксперимента.

### **3.1.4 Синтез бисфенола (I) из монофенола (II) и дифенохинона (III) при атмосферном давлении**

Синтез бисфенола (I) из монофенола (II) и дифенохинона (III) при атмосферном давлении проводился в декане на вышеописанной установке периодического действия, приведенной на рис. 3.1.1, с той лишь разницей, что через газоподводящую трубку (3) в реактор (1) вместо кислорода подавался аргон.

При проведении реакции синтеза бисфенола (I) в реактор (1) помещали 50 мл декана и 0,125 г катализатора КГЩТi, куда через подводящую трубку (3) подавали аргон из баллона (7) и перемешивали полученную суспензию катализатора КГЩТi в декане с помощью магнитной мешалки (6), увеличивая температуру раствора до заданного значения. При достижении заданной температуры раствора (170<sup>0</sup>С) в реактор через пробоотборное отверстие (2) загружалось 0,75 моль (7,5 г) монофенола (II) и 0,25 моль (5,0 г) дифенохинона (III). Этот момент принимали за начало реакции. Скорость вращения мешалки составляла 1400 об/мин. Реакцию проводили при заданной температуре в слабом токе аргона не более 120 мин. По ходу реакции через определенные промежутки времени прекращалась подача аргона, отключалась магнитная мешалка, отбирались пробы, в которых методом тонкослойной и/или жидкостной хроматографии определялось наличие и/или содержание монофенола (II), бисфенола (I), дифенохинона (III). Построение кинетических кривых осуществлялось по данным анализа содержания дифенохинона (III) в отобранных пробах фотоколориметрическим методом. По окончании процесса синтеза отключали мешалку, обогрели и подачу аргона. По истечении времени, необходимого для полного осаждения катализатора КГЩТi (не более 15 мин.), углеводородную фазу отделяли от катализатора. За полнотой осаждения катализатора КГЩТi следили по изменению ок-

раски водной вытяжки из толуола в присутствии фенолфталеина. Затем углеводородную фазу охлаждали до комнатной температуры, выкристаллизовавшийся бисфенол (I) отфильтровывали и сушили на воздухе от остатков растворителя. Во всех опытах использовался один и тот же гетерогенный щелочной катализатор КГЦТi.

### **3.1.5 Синтез бисфенола (I) из монофенола (II) и дифенохинона (III) при избыточном давлении**

Синтез бисфенола (I) из монофенола (II) и дифенохинона (III) при избыточном давлении проводился на установке, изображенной на рис. 3.1.2.

При проведении реакции синтеза бисфенола (I) в реактор (1) помещали 50 мл толуола, 0,125 г катализатора КГЦТi, 0,75 моль (7,5 г) монофенола (II) и 0,25 моль (5,0 г) дифенохинона (III). Реактор закрывали, крышку реактора стягивали шпильками с помощью гаек. Включали обогрев и слабое перемешивание мешалки. При достижении заданной температуры увеличивали обороты мешалки до максимальных значений (1400 об/мин). Этот момент принимали за начало реакции. Давление в реакторе определялось по манометру (2) и не превышало 0,5 МПа. Через 120 мин. прекращали перемешивание и обогрев реактора, реактор остужали до 100<sup>0</sup>С, открывали крышку реактора и отбирали пробу на анализ.

### **3.1.6 Синтез катализатора КГЦ**

Синтез катализатора КГЦ проводился на установке периодического действия, приведенной на рис. 3.1.1, при атмосферном давлении без подачи газа.

При проведении реакции синтеза катализатора КГЦ в реактор (1) помещали 50 мл декана и 1,0 г твердого гидроксида натрия. Содержимое реактора перемешивали с помощью магнитной мешалки (6), увеличивая температуру раствора до заданного значения (выше 100<sup>0</sup> С). При достижении заданной температуры раствора в реактор через пробоотборное отверстие (2) загружалось

0,5г монофенола (II). Этот момент принимали за начало реакции. Реакцию проводили при заданной температуре (выше  $100^0$  C) не менее 30 минут. Выделяющаяся в ходе реакции вода отводилась через пробоотборное отверстие (2). По окончании процесса синтеза отключали мешалку и обогрев. Каталитические свойства катализатора определяли в ходе реакции окисления монофенола (II) или бисфенола (I), а также в ходе реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохином (III). Размер частиц катализатора КГЩ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. В зависимости от степени механического измельчения твердого гидроксида натрия существовала возможность варьировать средний размер частиц катализатора.

### 3.1.7 Синтез катализатора КГЩМе

Синтез катализатора КГЩМе проводился на установке периодического действия, приведенной на рис. 3.1.1, при атмосферном давлении без подачи газа.

При проведении реакции синтеза катализатора КГЩМе в реактор (1) помещали 50 мл декана, 1,0 г твердого гидроксида натрия и 0,1 г оксида металла. Содержимое реактора перемешивали с помощью магнитной мешалки (6), увеличивая температуру раствора до заданного значения (выше  $100^0$  C). При достижении заданной температуры раствора в реактор через пробоотборное отверстие (2) загружалось 0,5г монофенола (II). Этот момент принимали за начало реакции. Реакцию проводили при заданной температуре (выше  $100^0$  C) не менее 30 минут. Выделяющаяся в ходе реакции вода отводилась через пробоотборное отверстие (2). По окончании процесса синтеза отключали мешалку и обогрев. Каталитические свойства катализатора определяли в ходе реакции окисления монофенола (II) и бисфенола (I), а также в ходе реакции дегидрирования монофенола (II) дифенохином (III). Размер частиц катализатора КГЩ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии.

### **3.1.8 Определение количества монофенола (II) в защитном гидрофобном слое катализатора КГЩ**

В реактор помещали 50 мл декана, 5,0 г твердого гидроксида натрия и 0,5 г оксида титана. Содержимое реактора перемешивали с помощью магнитной мешалки, увеличивая температуру раствора до заданного значения (выше 100<sup>0</sup> С). При достижении заданной температуры реакционного раствора в реактор загружалось 0,5г монофенола (II). По окончании синтеза катализатора КГЩTi, температуру реакционного раствора снижали до 90<sup>0</sup>С и при данной температуре проводили окисление свободного монофенола (II), не вступившего в реакцию синтеза катализатора техническим кислородом. Окисление проводили до полного исчерпания монофенола (II), контролируя состав реакционного раствора методом ТСХ. Далее определялась разница между количеством монофенола (II), пошедшим на образование дифенохинона (III) и исходным количеством монофенола (II), введенным в начале реакции.

### **3.1.9 Определение концентрации бисфенола (I), монофенола (II), дифенохинона (III) и бензохинона (IX) методом жидкостной хроматографии**

Изменение концентрации монофенола (I) и продуктов его окисления во времени определяли методом жидкостной хроматографии по изменению площади пиков, соответствующих определяемым компонентам, на хроматографе Spectra-Physics: колонка 250×4,0 мм; Nucleosil – C1810; элюент - ацетонитрил; давление – 0,1 МПа; расход 2,0 мл/мин; УФ детектор, 258 нм.

### **3.1.10 Определение состава углеводородного слоя катализатора КГЩTi методом ИК-спектроскопии**

Катализатор КГЩTi после многократного применения в реакции окисления монофенола (II) до дифенохинона (III) был промыт толуолом (не менее 3-х раз), осушен от толуола при 120<sup>0</sup>С и нейтрализован при комнатной температуре 0,1 Н раствором соляной кислоты до pH = 7.0 с последующей экстракцией выделившегося при этом верхнего органического слоя гексаном. Полученный

экстракт вместе с эталонными образцами монофенола (II), бисфенола (I) и дифенохинона (III) был проанализирован методом ИК-спектроскопии. Спектры органических веществ определялись в вазелиновом масле на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале  $400\div 4000\text{ см}^{-1}$ .

### **3.1.11 Рентгено-флуоресцентный анализ катализатора**

Рентгено-флуоресцентный анализ проводился на приборе СУР-02 Реном-ФВ, режим 25 к, напряжение родиевой трубки 25 кВТ,  $A = 1000\text{ мА}$ ,  $\tau = 20\text{ с}$ , среда – вакуум, разделительная диаграмма =  $5,0\text{ мм}^2$ .

### **3.1.12 Анализ катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии**

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

### **3.1.13 Анализ катализатора методом сканирующей электронной микроскопии**

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

Обработка спектра : пиков не пропущено

Параметры обработки : все элементы (нормализован)

Количество итераций = 7

Эталон :

C CaCO<sub>3</sub> 1-июн-1999 12:00 AM

O SiO<sub>2</sub> 1-ноя-2007 06:07 PM

Na Albite 1-июн-1999 12:00 AM

Si SiO<sub>2</sub> 1-ноя-2007 06:07 PM

S FeS<sub>2</sub> 1-июн-1999 12:00 AM

Cl KCl 1-июн-1999 12:00 AM

K MAD-10 Feldspar 1-июн-1999 12:00 AM

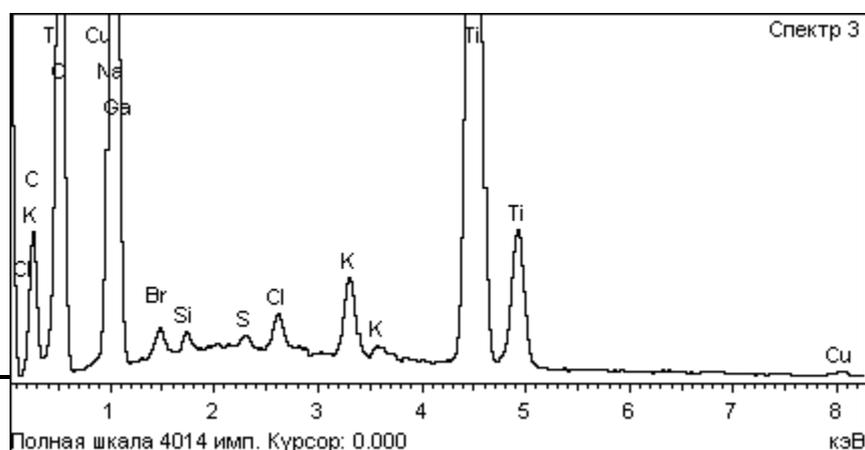
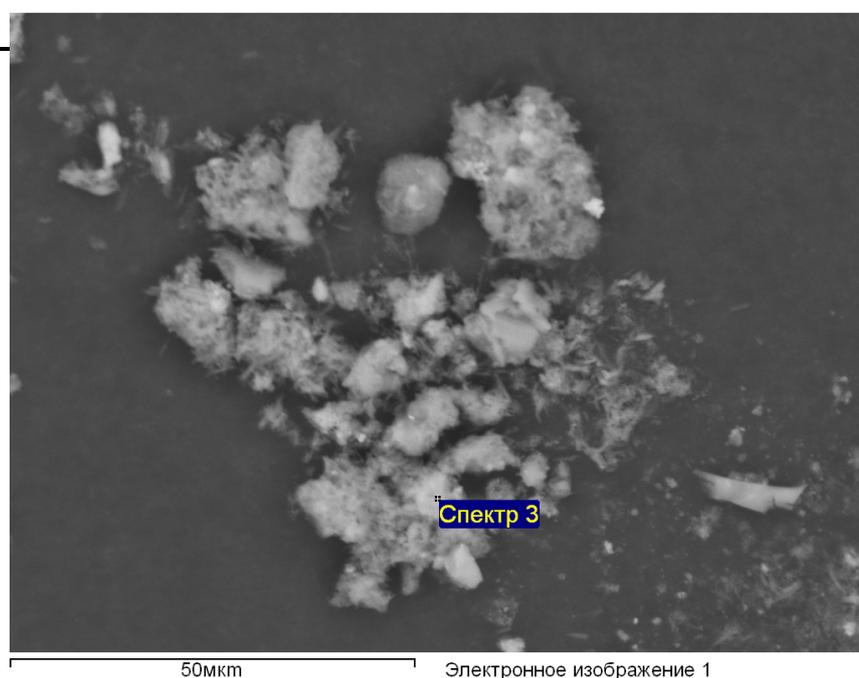
Ti Ti 1-июн-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-июн-1999 12:00 AM

Ga GaP 1-июн-1999 12:00 AM

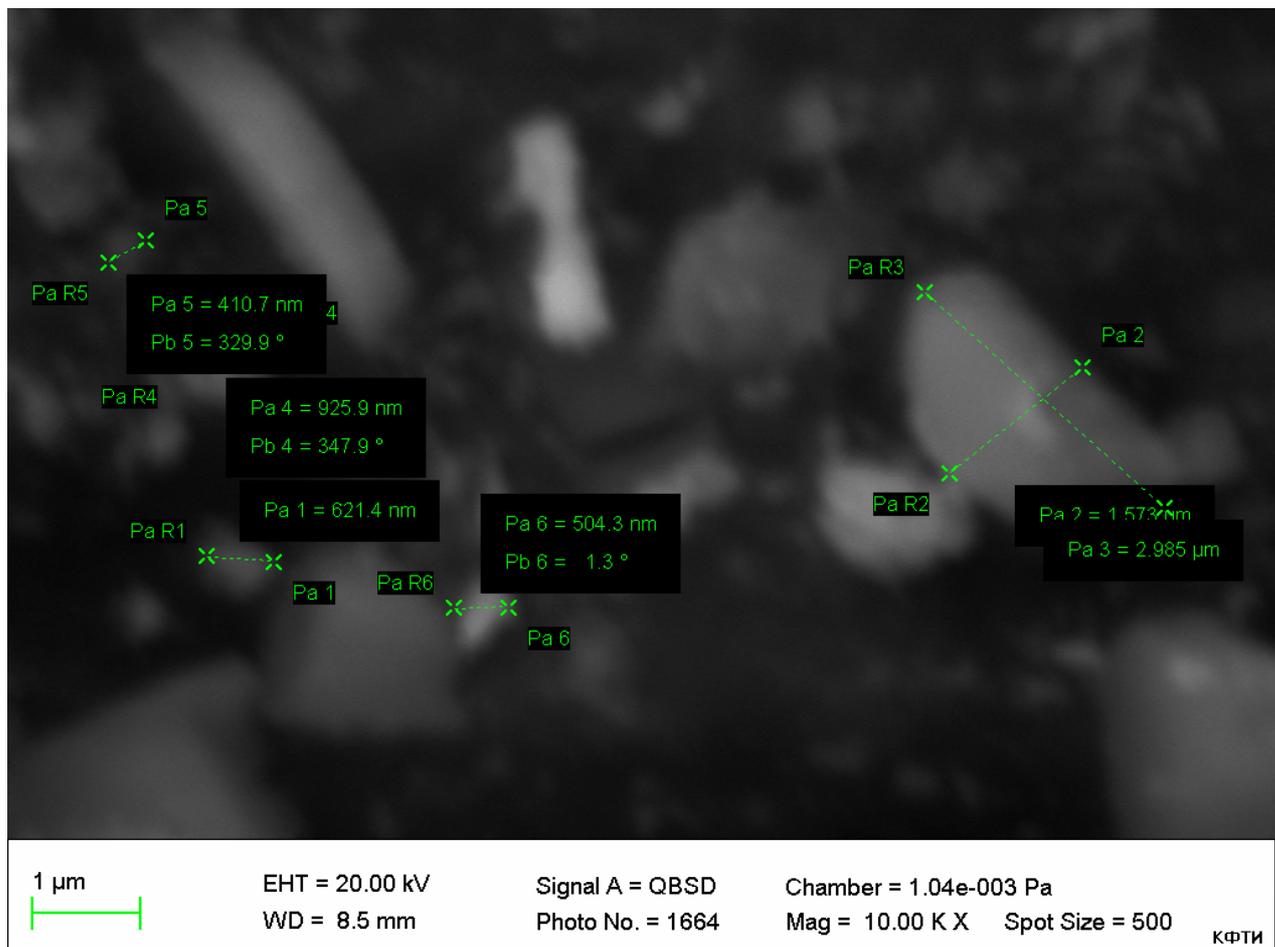
Br KBr 1-июн-1999 12:00 AM

Эле- мент	Весо- вой %	Атом- ный%
C K	13.72	22.26
O K	43.56	53.05
Na K	16.33	13.84
Si K	0.24	0.17
S K	0.13	0.08
Cl K	0.44	0.24
K K	1.09	0.54
Ti K	23.48	9.55
Cu K	0.29	0.09
Ga K	0.05	0.01
Br L	0.66	0.16
Итоги	100.00	



Усредненный размер катализатора определялся измерением его частиц,

представленных на снимке ниже.



### 3.1.14 Фотоколориметрический метод определения дифенохинона

Определение светопоглощения окрашенного в желтый цвет толуольного раствора дифенохинона (III) проводилось на фотоколориметре КФК-2. Монофенол (II) и бисфенол (I) являются бесцветными продуктами. Для анализа концентрации дифенохинона (III) в реакционном растворе проводился отбор 0,5 мл горячего реакционного раствора и его разбавление в 50,0 мл толуола (в 100раз) для предотвращения кристаллизации дифенохинона (III) из-за охлаждения пробы в процессе анализа. По градуировочной кривой, представленной на рис. 3.1.7, определялось точное количество дифенохинона (III) в растворе. Длина волны  $\lambda = 440$  нм, чувствительность = 3, толщина кюветы = 10 мм.

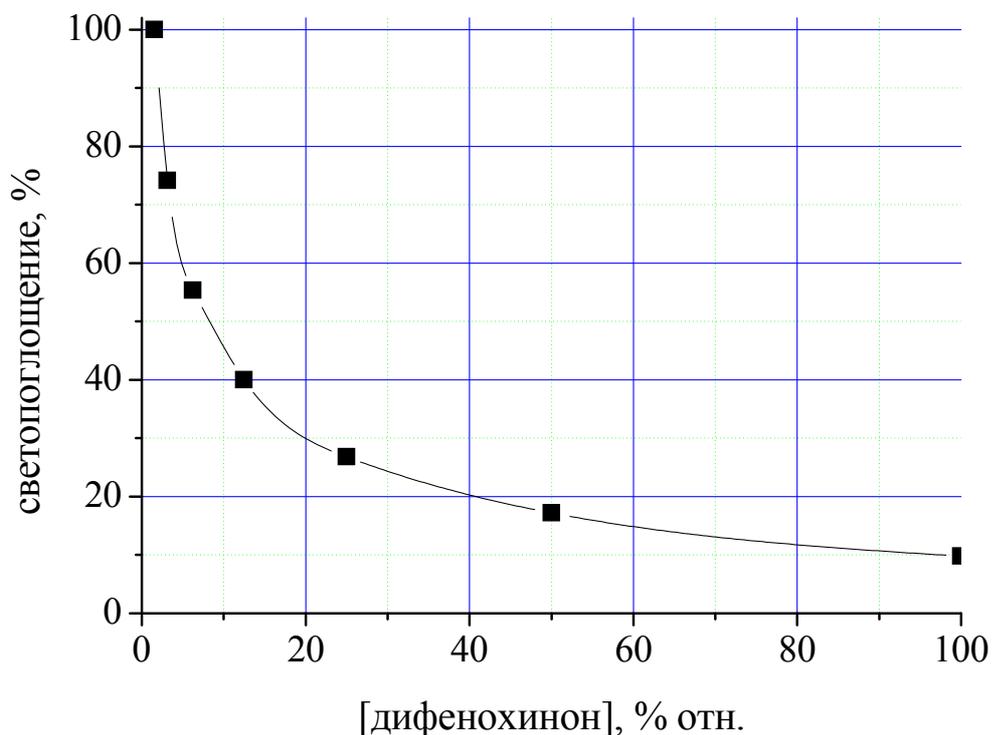


Рис. 3.1.14 Градуировочная кривая зависимости светопоглощения от концентрации дифенохинона в растворе.

100% отн. концентрации дифенохинона (III) соответствует 0,05 г дифенохинона в разбавленном толуолом растворе или 5,0 г в реакционном растворе.

### 3.1.15 Определение вязкости по Муни стабилизированных образцов каучуков СКИ-3, СКД-Н и БК до и после старения

Определение вязкости по Муни проводилось на визкозиметре Муни Monsanto MV 2000E в соответствии с ГОСТ 10722-76 Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации.

СКИ-3	4 мин	при 100 <sup>0</sup> С
	1 мин	на эластическое восстановление
СКД-Н	4 мин	при 100 <sup>0</sup> С

	1 и 2 мин	на	эластическое восстановление
БК	8 мин	при	125 <sup>0</sup> С
	2 мин	на	эластическое восстановление

Окисление каучуков проводилось в токе горячего воздуха при температуре 140<sup>0</sup>С в течение 30 и 90 мин для СКИ-3 и в течение 120 мин для СКД-Н и БК.

$$M = kt^{-\alpha} \quad (3.3)$$

где M – вязкость по Муни;

k – параметр, характеризующий «жесткость» образца;

$\alpha$  - константа скорости релаксации.

### **3.1.16 Дифференциально-термический анализ стабилизированных образцов каучуков СКИ-3, СКД-Н и БК**

Термо- и дериватограммы снимались на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey с учетом релаксационного характера при скорости нагревания 5<sup>0</sup>С/мин до 500<sup>0</sup>С. Масса образцов равнялась 0,090г.

## **3.2 Определение кинетических и термодинамических параметров реакции**

### **3.2.1 Определение порядка реакции дифференциальным методом**

Определение концентрационного порядка реакции проводилось дифференциальным методом по логарифмической зависимости начальной скорости накопления конечного продукта от исходной концентрации реагента. Для определения частного порядка реакции по монофенолу (II) проводилась серия экспериментов, в которых изменялась начальная концентрация монофенола (II), а начальная концентрация кислорода во всей серии оставалась постоянной. По тангенсам углов наклона касательных, проведенных к начальному моменту времени кинетических кривых, определялись начальные скорости образования продукта реакции дифенохинона (III) (рис. 3.2.1.1). Далее строился график зависимости логарифма начальной скорости реакции от логарифма начальной

концентрации монофенола (II) (рис. 3.2.2). Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс равен частному порядку реакции по монофенолу (II).

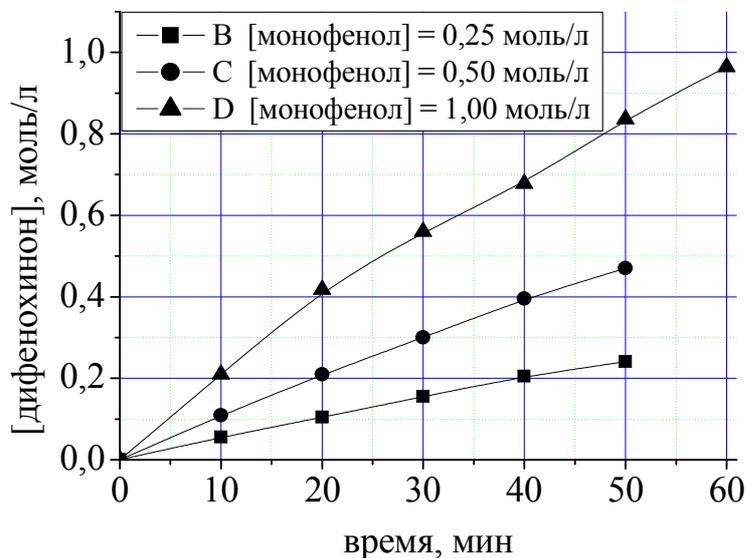
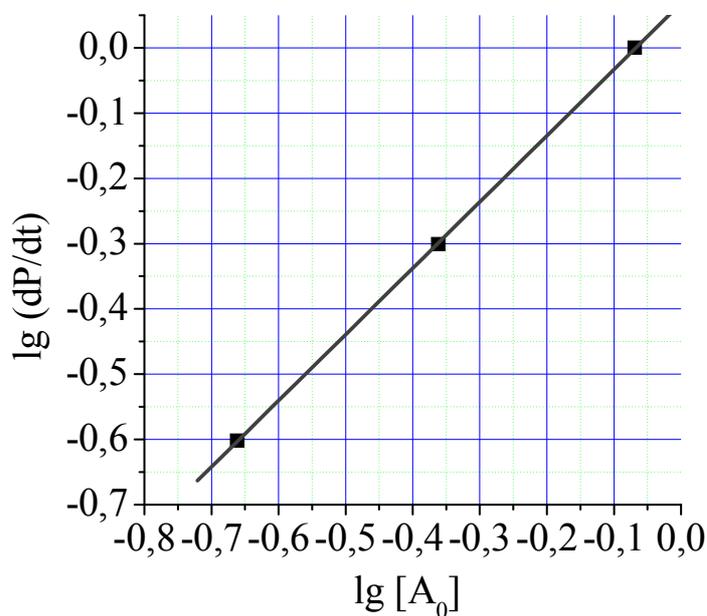


Рис. 3.2.1.1 Кинетические кривые окисления монофенола (II).



$$R = 0,99998; S = 0,00274$$

Рис. 3.2.1.2 Логарифмическая зависимость скорости накопления дифенохинона (III) от начальной концентрации монофенола (II) в координатах  $\lg(dP/dt)$  от  $\lg[A_0]$ .

### 3.2.2 Определение порядка реакции интегральным методом

Если рассматриваемая реакция действительно является реакцией 2-го порядка, то в координатах  $1/([A_0] - 2x)$  от  $\tau$  должна получиться прямая. Из тангенса угла наклона прямой ( $\text{tg}\alpha$ ) легко рассчитывается константа скорости реакции второго порядка:  $\text{tg}\alpha = 2k$ .

Так, если зависимость обратных концентраций дифенохинона (III) ( $1/[\text{дифенохинон}]$ ) от времени при различных начальных концентрациях исходного компонента (дифенохинона) изображается прямыми линиями (рис. 3.2.2.1), это характерно для реакций 2-го порядка.

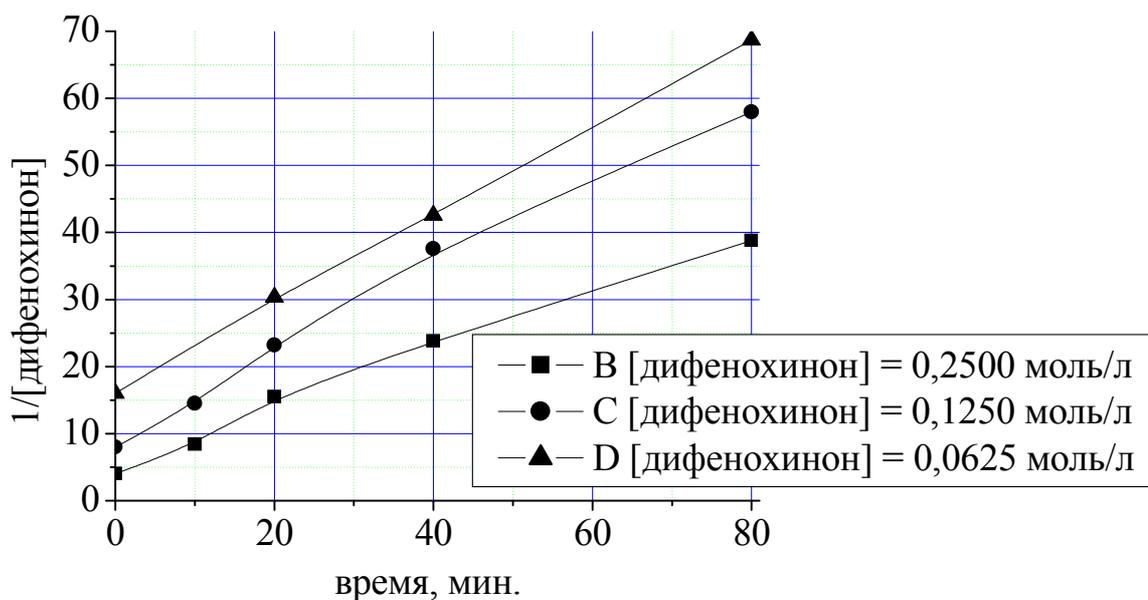


Рис. 3.2.2.1 Анаморфозы в координатах  $1/[\text{дифенохинон}]$ ,  $\tau$

### 3.2.3 Вычисление константы скорости реакции

Константа скорости реакции первого и второго порядков вычислялась по периодам полупревращения (см. табл. 3.2.3.1)

Таблица 3.2.3.1 Определение константы скорости реакций 1-го и 2-го порядков

Порядок реакции	Выражение для периода полупревращения
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$

Константа скорости дробного порядка вычислялась по формуле 3.2.3.1:

$$k [A]_0^{n-1} \tau_p = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-p)^{n-1}} - 1 \right) \quad (3.2.3.1)$$

### 3.2.4 Вычисление энергии активации и предэкспоненциального множителя

Определение величин энергии активации и предэкспоненциального множителя проводилось из экспериментальных величин констант скоростей, измеренных при различных температурах построением зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  (рис. 3.2.4.1). Из тангенса угла наклона прямой (отрицательная величина) определялась величина энергии активации ( $E_A$ ) по формуле 3.2.4.1. Вычисление энергии активации реакции проводилось по методу наименьших квадратов программным обеспечением «Origin».

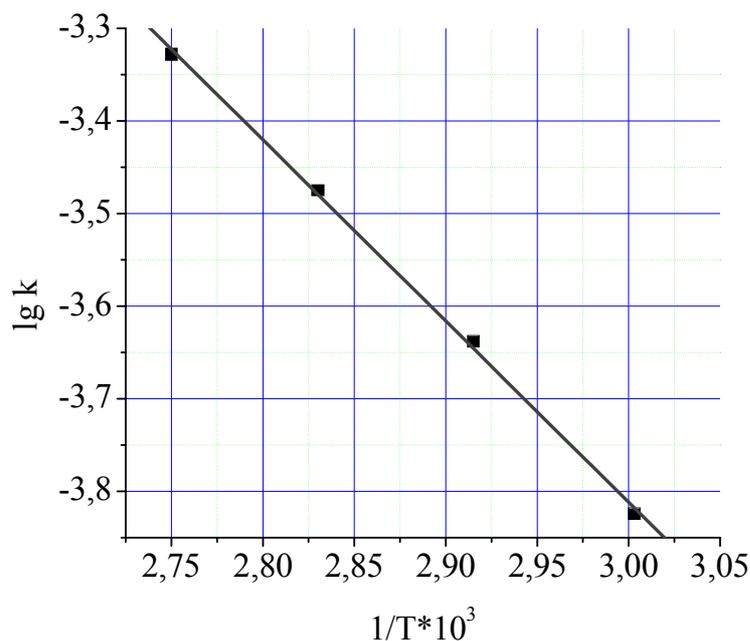
$$\operatorname{tg} \alpha = -E_A/R \quad (3.2.4.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/(моль·К).

Далее по формуле 3.2.4.2 вычислялась величина предэкспоненциального множителя  $A_0$ :

$$A_0 = k e^{E/RT} \quad (3.2.4.2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/(моль·К);  $E$  – энергия активации, кДж/моль;  $T$  – температура, °С.



$$R = 0,99948; S = 0,00843$$

Рис. 3.2.4.1 Зависимость  $\lg k$  от  $1/T \times 10^3$  в реакции окисления монофенола (II)

### 3.2.5 Вычисление энтальпии и энтропии активации, свободной энергии Гиббса

Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывалось по формуле 3.2.5.1:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (3.2.5.1),$$

где,  $\Delta H^\ddagger$  энтальпия активации, кДж/моль;  $T$  – температура,  $^\circ\text{K}$ ;  $\Delta S^\ddagger$  энтропия активации, Дж/(моль·К).

Энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$  (различие в энтальпиях переходного состояния и реагентов) вычислялась по формуле 3.2.5.2:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - R \cdot T \quad (3.2.5.2),$$

где,  $E_A$  – энергия активации реакции, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/(моль·К);  $T$  – температура,  $^\circ\text{K}$ .

Энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  (различия в энтропиях переходного состояния и реагентов) вычислялась по формуле 3.2.5.3:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (3.2.5.3)$$

где,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $1,38 \times 10^{-23}$  (м<sup>2</sup>·кг)/(с<sup>2</sup>·К);

$h$  – постоянная Планка,  $6,626 \times 10^{-34}$  (м<sup>2</sup>·кг)/с;

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые гетерогенные щелочные катализаторы на основе модифицированного 2,6-ди-трет-бутилфенолом твердого гидроксида натрия и оксидов металлов 3d-элементов, обладающие высокой активностью и селективностью в реакциях окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола и 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) и в реакции дегидрирования 2,6-ди-трет-бутилфенола 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохином.
2. С применением современных физико-химических методов исследования охарактеризована морфология полученных гетерогенных щелочных катализаторов, представляющих собой, твердые полидисперсные частицы размером от 150 до 1300 нм, покрытые гидрофобным слоем на основе 2,6-ди-трет-бутилфенолятов, устойчивые к гидролизу и стабильные в условиях реакционных процессов.
3. Выявленные кинетические параметры гетерогенно-каталитических реакций жидкофазного окисления молекулярным кислородом 2,6-ди-трет-бутил-фенола и 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) и реакции дегидрирования 2,6-ди-трет-бутилфенола 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохином подтвердили высокую каталитическую активность разработанных катализаторов.
4. Установлена высокая эффективность стабилизирующего действия 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола), 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона и их смесей, полученных на новых катализаторах, в условиях термоокисления каучуков.
5. Проведенные исследования подтвердили возможность направленного формирования катализаторов заданного состава, обуславливающих их высокую активность в окислительно-восстановительных реакциях пространственно затрудненных фенолов.
6. Полученные результаты по разработке нового способа синтеза фенольных антиоксидантов на базе модифицированных щелочных катализаторов позволяют обосновать актуальность и целесообразность их промышленного производства на доступном отечественном сырье.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Кавун, С.М. Производство и использование эластомеров. Научно технические достижения и передовой опыт / С.М. Кавун. - 1998. №1, стр. 15-22
2. Кавун, С.М. Производство и использование эластомеров. Научно технические достижения и передовой опыт / С.М. Кавун. - 1998. №1.
3. Библиотечное дело: Предельно допустимые концентрации химических веществ. Справочник / под. ред. Ю.А. Кротова, А.О. Карелина, А.О. Лойта. - Санкт-Петербург.: Мир и семья. 2000. – 359с.
4. Библиотечное дело: Химические добавки к полимерам. Справочник. - М.: Химия. 1973. – 83с.
5. Пат. 4115590 US, МКИ А61К31/09. Binuclear phenols for reducing plasma lipid levels / Lerner Sidney I.; заявитель и патентообладатель Ethyl Corporation. - №05/006588, заявл. 28.01.1970; опубл 19.09.1978.
6. Pat. 1133405. 1968. Brit. Ethyl. Corp. 4,4'-bis(2,6-dihydrocarbylphenols) useful as antioxidants // C.A. 1969. V.70. P.28628e.
7. Pat. 7403887. 1974. Japan. Shoichi. M., Masahiro K. Phenol Derivatives for nematic liquid crystal stabilization // C.A. 1974. V.80. P.139567k.
8. Pat. 453056. 1985. USA. Robert F.A. Yellow color formers for use in color photothermographis system // C.A. 1985. V.103. P.151009f.
9. Pat. 61200935. 1986. Japan. Zaku A., Katsumata S., Mikio K. P,p'-biphenol // C.A. 1987. V. 106. P.32557k
10. Пат. 4487978 US, МКИ С07С37/50. High yield process for preparing 4,4'-biphenol and tert-alkylated alkylbenzenes / Kruse Walter M., Stephen John F.; заявитель и патентообладатель ICI Americans Inc. - №06/514256; заявл. 15.07.1983; опубл. 11.11.1984.

11. Пат. 4482755 US, МКИ C07C37/00. High yield process for preparing 4,4'-biphenol and para-alkylbenzenes / Kruse Walter M., Stephen John F.; заявитель и патентообладатель ICI Americans Inc. - №06/514253; заявл. 15.07.1983; опубл. 13.11.1984.
12. Пат. 4447656 US, МКИ C07C37/00. Solvent system for oxidative coupling process / Kershner Larry D., Thompson Leonard R., Storm Robert M.; заявитель и патентообладатель The Dow Chemical Company. - №06/469194; заявл. 24.02.1983; опубл. 08.05.1984.
13. Пат. 1011626. 1983. USSR. Adigamov E.R., Vakhitova M. Sh., Logutov I. In. 4,4'-dihydroxybiphenyl // С.А. 1983. V.99. P.87808k.
14. Пат. 0131897 EP, МКИ C07C37/00. High yield process for preparing 3,3',5,5'-tetraalkyl-4,4'-biphenol / Kruse Walter Max, Stephen John Fergus; заявитель и патентообладатель ICI America INC [US]. – опубл. 23.01.1985.
15. Ахмадуллин, Р.М. Особенности стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) / Р.М. Ахмадуллин, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров и др. // Каучук и резина. - 2006. - №10. - С.14-17.
16. Пат. 4397785 US, МКИ C07C46/00. Preparation of 3,3',5,5'-tetratertiary butyl diphenylquinone / Strom Robert M.; заявитель и патентообладатель Dow Chemical Co. - №06/248384; заявл. 27.03.1981; опубл. 09.08.1983.
17. Львов, Ю.А. О механизме деструкции цис-1,4-полиизопрена в условиях ингибированного окисления / Ю.А. Львов, Е.Е. Сендерская, Н.Ф. Балашева // ВМС. - 1982. -Т.24. Сер.А. №12. - С. 2490-2493.
18. Эмануэль, Н.М., Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. - М.: Наука, 1988. - 367с.
19. Шанина, Е.Л. Некоторые проявления синергизма антиоксидантов при окислении полипропилена / Е.Л. Шанина, Г.Е. Заиков, Н.А. Мукменева // Дест-

- рукция и стабилизация полимеров: Тез. Докл. IX конференции. – М., 2001. – С. 216-217.
20. 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.
21. Ершов, В.В. Пространственно затрудненные фенолы / В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин. - М.: Химия, 1972. – 119с.
22. Харламова, Г.И. Разработка промышленного синтеза 4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенола) Агидола-5 – антиоксиданта для каучуков общего назначения: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г.И. Харламова. - Казань, 1982., 16с.
23. Журавлева, М. Новые методы получения 3,3',5,5'-тетратретбутил-4,4'-дифенохинона – полупродукта синтеза 4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенола): автореф. дис. ... канд. хим. наук / М. Журавлева. - Казань, 1994. - 17с.
24. Фазлиева, Л.К. Использование 3,3',5,5'-тетратретбутил-4,4'-дифенохинона в качестве дегидрирующего агента для получения химических добавок к полимерным материалам: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Л.К. Фазлиева. - Казань, 2000. – 16с.
25. Бухаров, С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: дис. ... докт. хим. наук / С.В. Бухаров. - Казань, 2003. – 332с.
26. Стригун, Л.М. Окисление пространственно-замещенных фенолов / Л.М. Стригун, Л.С. Вартанян, Н.М. Эмануэль // Успехи химии.- 1968.- Т. 37.- С. 969-997.
27. Походенко, В.Д. Стабильные фенольные радикалы / В.Д. Походенко, В.А. Хижный, В.А. Бидзиля // Успехи химии.- 1968.- Т. 37.- С. 998-1024.
28. Бучаченко, А.А. Стабильные радикалы / А.А. Бучаченко. - М.: Наука, 1963. – 172с.

29. Уолинг, Ч. Свободные радикалы в растворе / Ч. Уолинг. – Л.: Мир, 1960. – 531с.
30. Horswill, E.C. The oxidation of phenols. I. The oxidation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,6-di-tert-butylphenol, and 2,6-di-methylphenol with peroxy radicals / E.C. Horswill, K.U. Ingold // *Canad. J. Chem.*- 1996.- V.44, N36., P.263-268.
31. Cosgrove S. The oxidation of phenols with benzoyl peroxide. Part II / S. Cosgrove, W. Waters // *J. Chem. Soc.*- 1951.- №5.- P. 388-391.
32. Mc. Clure, J. Ortho oxidation of 2,6-di-methyl-phenol with trifluoroperoxyacetic acid / Mc. Clure J. // *J. Org. Chem.*- 1963.- V.28, N1.- P. 69-71.
33. Cyruma D., Huxon K.D., Nippon K.Z. // *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc.*- 1966.- V.87, N6.- P. 607-609.
34. Balachandron, K.S. Oxidation by metal oxides IV. Oxidation of organic compounds using nickel peroxide / K.S. Balachandron, I. Bhathagarl, M.N. George // *J. Org. Chem.*- 1968.- V.33.- N10.- P.3891-3895.
35. Paguette, L.A. The chloramines-induced oxidative dimerization of phenols / L.A. Paguette, W.G. Farley // *J. Org. Chem.*- 1967.- V.32, N9.- P. 2718-2723.
36. Пат. 3491128 US, МКИ C07C50/00. Obtaining diphenoquinones / Dewhurst Brian B.; заявитель и патентообладатель Dewhurst Brian B. – Оpub. 20.06.1970.
37. Пат. 3678080 US, МКИ C07C46/00. Oxidation of hydroxilated aromatic compositions / Crivello James V.; заявитель и патентообладатель General Electric Co. - №04/868919; заявл. 23.10.1969; опубл. 18.07.1972.
38. Пат. 3678081 US, МКИ C07C50/00. Oxidation of hydroxilated aromatic compositions / Crivello James V.; заявитель и патентообладатель General Electric Co. - №04/868918; заявл. 23.10.1969; опубл. 18.07.1972.

39. Fatiadi, A.J. Facile coupling of sterically hindered 2,6-di-alkylphenols with periodic acid / A.J. Fatiadi // *Synthesis*. - 1973. - N6. - P. 357-358.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. Пат. 58140034 JP, МКИ C07C 37/11. Preparation of 3,5,3',5'-tetra-tert-butylphenol / Uchida Hiroshi; заявитель и патентообладатель Showa Denko KK. - Оpubл. 19.08.1983.
44. Пат. 1810325 SU, МКИ C07C50/08. Способ получения 3,3', 5, 5'-тетратретбутил-4,4'-дифенохинона / А.А. Кутырев, И.Ю. Логутов, А.Г. Ликумович, Б.И. Пантух, Г.И. Рутман; заявитель и патентообладатель КХТИ им. С.М. Кирова. - №4839157; заявл. 04.04.1990; опубл. 23.04.1993.
45. Karasch M.S. Reactions of hindered phenols. I. Reactions of 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-tert-butylphenylmethane / M.S. Karasch, B.S. Jochi // *J. Org. Chem.* 1957. V.22 N11. P.1439-1443.
46. Пат. 1224380 Gb, МКИ C07C37/07. Process for the production of bisphenols / Ethyl Corp.; заявитель и патентообладатель Ethyl Corp. – Оpubл. 10.03.1971 .
47. 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.

48. 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.
49. Толстикова, Г.А. Изучение окислительного сочетания 2,6-ди-*т*-бутилфенола / Г.А. Толстикова, Б.И. Пантух, М.Ш. Вахитова // ЖПХ. - 1985. - Т.58. №5. - С.863-867.
50. Hideky, K. Жидкофазное окисление 2,6-диалкилфенолов молекулярным кислородом в присутствии твердых основных оксидов, легированных ионами металлов / K. Hideky, U. Wasaru, M. Yutaka, M. Yoshihiko // J. Chem. Soc. Jap. Chem. And ind. Chem. 1990. Т.№6. P.649-654.
51. Shideru, T. The oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol catalyzed by basic copper (II) complexes / T. Shideru, T. Toru, M. Mitsuo // J. Catal. - 1984. - V.89. - №2.- P.511-519.
52. N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata and Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8833 (1990).
53. P. J. Baesjou, W. L. Driessen, G. Challa and J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12590 (1997).
54. Jonge, C.R. Selective oxidations of sterically hindered phenols / C.R. Jonge, H.M. Dort, W.G. Haysmans, R.M. Berkel, N.A. Heemskirt, W.J. Mijs // Int. Conf. Degradation and Stabilization Polymers. Moscow, 1975.- P.113-114.
55. А.С. 2149539 (СССР). Способ получения 3,3',5,5'-тетра-*т*-бутилдифенохинона / А.А. Меджидов, Ю.Г. Салимов. – РЖХим., 1977, 21Н 112П.
56. Пат. 4410736 US, МКИ C07C37/11. Coupling phenols with diphenquinones / Strom Robert M.; заявитель и патентообладатель The Dow Chemical Co. - №06/251627; заявл. 06.04.1981; опубл. 18.10.1983.

57. Пат. 4487977 US, МКИ C07C37/01. High yield process for preparing 3,3', 5, 5'-tetraalkyl-4,4'-biphenol / Kruse Walter M., Stephen John F.; заявитель и патентообладатель ICI American Inc. - №06/514255; заявл. 15.07.1983; опубл. 11.12.1984.
58. Пат. 58-140034. 1983. Япония. Утита Хироси, Сева денко К.К. Получение 3,3', 5, 5'-тетра-трет-бутил-бисфенола // РЖ хим. 1984. 21Н125П.
59. А.с. 1155580. 1985. СССР. Городецкая Т.А., Кожевников И.В., Матвеев К.И. Способ получения дифенохинонов // Б.И. 1985. №18, С.378-383.
60. Hirano, M. Oxidation by cobalt (III) acetate. Part 13. Oxidation of substituted phenols with cobalt (III) acetate in acetic acid / M. Hirano, T. Isbii, T. Morimoto // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1991. V.64. N4. - P.1434-1436.
61. Bir, S. Fe (III) – EDTA mediated autooxidation of 2,6-di-tert-butylphenol and substituted hydroquinones by molecular oxygen / S. Bir, M.S. Pappu, R.T. Venkateshwar, J.C. Girish // Tetr. Lett. - 1994. N28. - P.5083-5084.
62. Kothary, V.M. Selective autooxidation of some phenols using salcomines and metalphthalocyanines / V.M. Kothary, J.J. Tazuma // J. of Catalyst. - 1976. V.41. - P.180-189.
63. Tada, M. The oxidation of phenols catalyzed by phthalocyanine Fe (II) and salcominepyridine / M. Tada, T. Katsu // Bul. Of the Chem. Soc. Of Japan. - 1972. V.45. - P.2558-2559.
64. Fullerton, T. J. Catalytic oxidation of 2,6-di-t-butylphenol by salcomine-type complexes in the presence of water / T. J. Fullerton, S. P. Ahern // Tetr. Lett. - 1976. №2. - P.139-142.
65. T. Matsuura, *Tetrahedron*, **33**, 2869 (1977)/
66. Майзлиш, В.Е. Синтез и исследование новых гомогенных катализаторов процессов сероочистки / В.Е. Майзлиш, Е.В. Кудрик, Г.П. Шапошникова, Г.Л. Стучинская, Н.Н. Кундо// ЖПХ, - 1995. Т.72, Вып.11 - С.1827-1832.

67. Пат. 1740368 SU, МКИ С07С50/08. Способ получения 3,3',5,5'-тетратретбутил-4,4'-дифенохинона / Кутырев А.А., Зильберкан С.Г., Ликумович А.Г., Пантух Б.И., Рутман Г.И., Москва В.В.; заявитель и патентообладатель КХТИ им. С.М. Кирова. - № 4809913; заявл. 04.04.1990; опубл. 15.06.1992.
68. Пат. 285833 PL, МКИ С07С46/02. Method of obtaining 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diphenquinone / Ignaczak Maksymilian, Dziegiec Jozef, Prawicki Krzysztof; заявитель и патентообладатель Univ Lodzki. – Опубл. 08.04.1991.
69. Пат. 1747434 SU, МКИ С07С50/08. Способ получения 3,3',5,5'-тетратретбутил-4,4'-дифенохинона / Кутырев А.А., Журавлева М.В., Кадырова В.Х., Ликумович А.Г., Пантух Б.И., Рутман Г.И., Москва В.В.; заявитель и патентообладатель КХТИ им. С.М. Кирова. - № 4839025; заявл. 04.04.1990; опубл. 15.07.1992.
70. Гурвич, Я.А. Фенольные стабилизаторы. Тематический обзор / Я.А. Гурвич, Я.К. Золотаревская, С.Т. Кумок // ЦНИИТЭнефтехим. - М., 1978. - 81С.
71. M. Frostin-Rio, D. Pujol, C. Bied-Charreton, M. Perrée and A. Gaudemer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1971 (1984).
72. Turk, H. Autooxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in water catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids / H. Turk, W.T. Ford // *J. Org. Chem.* 1988. V.53. - P.460-462.
73. Tadoroco, H. Catalysis of polyphenylpyridine – supported Cu (II) during 2,6-di-tert-butylphenol oxidation in the presence of inorganic base / H. Tadoroco, S. Nishiyama, Sh. Tsuruy, M. Masai // *J. Catal.* - 1992. V. 138. N1. - P.24-37.
74. Tadoroco, H. Catalysis of polyphenylpyridine – supported Cu (II) during 2,6-di-tert-butylphenol oxidation in the presence of inorganic base / H. Tadoroco, S. Nishiyama, Sh. Tsuruy, M. Masai // *J. Catal.* - 1995. V.37. N2. - P.102-105.

75. Пат. 5011956 US, МКИ B01J31/06. Polymer latexes containing metal ions and complexes / Ford Warren T., Chandran Rama S., Hassanein Mahmoud, Turk Hayrettin; заявитель и патентообладатель Ford Warren T., Chandran Rama S., Hassanein Mahmoud, Turk Hayrettin. - №07/376400; заявл. 06.07.1989; опубл. 30.04.1991.
76. Хартли, Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Ф. Хартли. - М.: Мир, 1989, 275с.
77. Drago, R.S. Preparation and catalytic oxidizing potential of polymer supported chelating amine and schift base complexes / R.S. Drago, J. Gaul, A. Zombeck, D.K. Staub // J. Amer. Chem. Soc. - 1980. V.102. N3. - P.1033.
78. Ахмадуллина, А.Г. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья / А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин // ХТТМ. - 2008. - №6.
79. Заявка 2000122958 RU, МКИ C07C50/08. Способ окисления пространственно затрудненных фенолов / Ахмадуллина А.Г. и др.; заявитель Ахмадуллина А.Г. и др. - №2000122958; заявл. 04.09.2000; опубл. 10.09.2002.
80. Ахмадуллин, Р.М. Гетерогенно-каталитическое окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола до 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона с использованием полимерного катализатора на основе тетрахлорфталоцианина кобальта / Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян, Н.А. Мукменева, А.Г. Ахмадуллина // Вестник технологического университета. – 2009. – №2. – С. 64-70.
81. Пат. 3631208 US, МКИ C07C37/00. Coupling of phenols with diphenquinones / A.S. Нау; заявитель и патентообладатель A.S. Нау. – Оpubл. 28.12.1971.
82. К. Omura, *J. Org. Chem.*, **63**, 10031 (1998).
83. Пат. 4482754 US, МКИ C07C37/00. Oxidation of biphenols / Storm Robert M.; заявитель и патентообладатель The Dow Chemical Co. - №06/464445; заявл. 07.02.1983; опубл. 13.11.1984.

- 84.Троицкий, И.А. *Металлургия Алюминия* / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. – М.: «Металлургия», 1977. – 392с.
- 85.Крылов, О.В. *Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов* / О.В. Крылов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. - С. 202-203.
- 86.Kasuga, T. Formation of titanium oxide nanotubes. / T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara // (1998) *Langmuir*14:3160–3163.
- 87.Seo, D.S. Preparation of nanotubeshapedTiO<sub>2</sub> powder / D.S. Seo, J.K. Lee, H. Kimb // (2001) *J Crys Gro* 229:428–432.
- 88.Yuan, Z.Y. Hierarchical interlinkedstructure of titanium oxide nanofibers / Z.Y. Yuan, W. Zhou, B.L. Su // (2002) *Chem Commun*1202–1203.
- 89.Zhang, Q. Preparation of long TiO<sub>2</sub> nanotubes from ultrafine rutile crystals / Q. Zhang, L. Gao, J. Sun, S. Zheng // (2002) *Chem Lett* 31:226–227.
- 90.Tsai, C.C. Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment / C.C. Tsai, H. Teng // (2004) *Chem Mater* 16:4352–4358.
- 91.Gersmann, H.R. Autooxidation of hindered phenols in alkaline media. Part II / H.R. Gersmann, A.F. Bickel // *J. Chem. Soc.* – 1962. - pp. 2356-2360.
- 92.Денисов, Е.Т. *Кинетика гомогенных химических реакций* / Е.Т. Денисов. - М. В.Ш. 1978. - С.21.
- 93.Эмануэль, Н.М. *Курс химической кинетики* / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Изд Высшая школа. - 1969.
- 94.Самуилов, Я.Д. *Реакционная способность органических соединений: Учеб. пособие* / Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова. – Казань: Казан. гос. технол ун-т, 2003. – 419с.
- 95.Rappoport, Z. *The Chemistry of Phenols*. Edited by Z. Rappoport. - 2003 John Wiley & Sons, Ltd.

96. Becker, H. Quinone Dehydrogenation. I. The Oxidation of monohydric phenols / H. Becker // J. Org. Chem. - 1965, V.30, N4. - pp.982-989.
97. Muller, E. Zur Kenntnis der Dehydrierenden Wirkung von Aroxylen / E. Muller, R. Mayer, B. Narr, A. Schick, K. Schefflerk. // Ann. - 1961, B.645, S. 1-18.
98. Новаков, И.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе / И.А. Новаков, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин. – М.: «Химия», 2000г.
99. Шанина, Е.Л. Некоторые проявления синергизма антиоксидантов при окислении полипропилена / Е.Л. Шанина, Г.Е. Заиков, Н.А. Мукменева // Деструкция и стабилизация полимеров: Тез. Докл. IX конференции. – М., 2001. С. 216-217.