

На правах рукописи



ХАБИБУЛЛИНА ГУЛЬНУР АЙРАТОВНА

**ПЕРЕРАБОТКА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА
2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2017

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович

Официальные оппоненты: **Иванова Людмила Вячеславовна**
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Российской государственной
университет нефти и газа (НИУ) имени И.М.
Губкина» / кафедра «Органическая химия и
химия нефти», профессор

Илолов Ахмадшо Мамадшоевич
кандидат химических наук,
Институт нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии наук /
лаборатория «Химия нефти и
нефтехимического синтеза», старший
научный сотрудник

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)»
(г. Москва)

Защита диссертации состоится «23» ноября 2017 года в 12.00 на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.123.02 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Полетаева Ольга Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Динамика потребления полимерной продукции, в том числе пластиков, мембран и полимеров общего назначения, имеет всевозрастающую прогрессию. При этом на основных производителей полимеров приходится большая часть (60-65 %) потребления антиоксидантов (АО) в мире.

Широкое распространение в качестве АО получили производные фенолов, которые являются превосходными донорами водорода и образуют относительно стабильный полимерный гидропероксид. На их долю приходится более половины от общемирового потребления добавок. Однако такие стабилизаторы, являясь АО первичного тапа, могут менять цвет полиолефинов. Для решения такой проблемы применимы фосфиты, добавление которых придает полимерным материалам белизну и может улучшать их устойчивость. Органофосфиты - самый большой класс вторичных антиоксидантов, которые восстанавливают гидропероксиды до спиртов и при этом сами окисляются до фосфатов. Для повышения конкурентоспособности отечественных полимерных материалов необходимы качественные и выгодные по стоимости составляющие, в том числе и добавки, производство которых в России отсутствует. Для индустрии переработки полимеров, набирающей обороты, запуск такого производства был бы оправдан.

Поэтому на данном этапе необходимо развитие химии новых и совершенствование технологий производства существующих стабилизаторов. С другой стороны, образующийся дефицит природных ресурсов и все более ужесточающиеся требования к охране окружающей среды, создают необходимость применения таких технологий, которые позволят использовать побочные продукты производства с целью более глубокого освоения сырья, и одновременно будут способствовать сокращению количества отходов. В частности, при производстве одного из самых известных стабилизаторов 2,6-дитретбутил-4-метилфенола образуется значительное количество кубовых продуктов. Эти продукты могут найти применение в качестве сырьевых ресурсов для получения ряда востребованных продуктов органической химии.

Таким образом, поиск путей квалифицированного использования отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола с получением продуктов, имеющих практическую значимость и обладающих полезными свойствами, является актуальной задачей.

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности ВАК РФ 02.00.03 – «Органическая химия»: п.3 – «развитие рациональных путей синтеза сложных молекул»; п.10 – «исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений».

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка современных экологичных технологий получения стабилизаторов путем переработки кубовых продуктов – отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола.

В рамках этих исследований были поставлены следующие **задачи**:

1 Оценка производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола с точки зрения технологий образования побочных продуктов;

2 Создание физико-химических основ для разработки эффективных технологий переработки отходов, их рециклинга и аппаратурно-технологического оформления данных процессов;

3 Поиск путей практического применения выделенных соединений в качестве стабилизаторов, а так же в качестве исходного сырья для получения вторичных антиоксидантов.

Научная новизна

1 Впервые разработан метод получения 2,4-дитретбутилфенола из кубового продукта производства 2,6-дитретбутилфенола с использованием новых гетерогенных каталитических систем (сульфокатионитов). На основе определенных и рассчитанных кинетических параметров реакции трансалкилирования 2,4,6-тритретбутилфенола с фенолом разработана технологическая схема выделения 2,4-дитретбутилфенола.

2 Впервые квантово-химическими расчетами методом PBE/SVP в условиях реакции каталитического гидрогенолиза 4-[(диметиламино)метил]-2,6-дитретбутилфенола с получением 2,6-дитретбутил-4-метилфенола определены наиболее вероятные маршруты образования побочных соединений. Из кубового продукта производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола выделены индивидуальные соединения, определены их структуры и установлен состав отходов.

3 Разработан способ получения (патент РФ № 2544998) 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) из кубовых остатков производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола. Выявлена высокая антиокислительная способность полученного вещества в различных средах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в создании научных основ для получения современных эффективных стабилизаторов на основе доступного отечественного сырья.

Практическая значимость заключается в том, что разработанные технологии получения 2,4-дитретбутилфенола и 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) из отходов производства фенола внедрены в ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод». Это позволяет не только уменьшить экологическую нагрузку в районе производства данного стабилизатора, но и получать востребованные продукты органической химии.

Методология и методы исследований

– газо-жидкостная хроматография для контроля хода реакций при синтезе стабилизаторов,

– высокоэффективная флэш-хроматография для разделения кубового остатка на отдельные соединения,

– ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия для установления структуры выделенных соединений,

– тонкослойная хроматография для идентификации отдельных компонентов смеси,

– методики определения антиокислительного действия полученных реагентов,

– методы квантово-химического моделирования для исследования реакции восстановления основания Манниха до 2,6-дитретбутил-4-метилфенола.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Выявленная эффективная гетерогенно-каталитическая система, температурно-временной режим реакции взаимодействия 2,4,6-тритретбутилфенола с фенолом, установленные кинетические закономерности процесса.

2 Результаты теоретических исследований состава отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола методами квантово-химического моделирования, которые подтверждены экспериментально выделением индивидуальных компонентов из отхода и выявлением структуры полученных соединений методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

3 Определение области применения полученного реагента - 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) как антиокислительной добавки к биодизельным топливам и каучукам.

4 Установленные оптимальные условия ведения процесса получения трис(2,4-дитретбутил-фенил)фосфита с рециклом кубовых продуктов.

5 Предложенные на основании результатов исследований технологические схемы получения 2,4-дитретбутилфенола, трис(2,4-дитретбутил-фенил)фосфита и 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность научных положений и выводов основана на значительном объеме обработанного материала, современных методах исследования и статистической обработке полученных результатов. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: XXX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии Реактив -2016» (Уфа, 2016), Международной научно-технической конференции «Наука. Технологии. Производство - 2017» (Салават, 2017).

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликованы 11 работ, из них 5 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 статья в рецензируемом зарубежном журнале, включенном в базы данных Scopus и Chemical Abstracts, 4 работы в материалах международных и всероссийских конференций, получен 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка литературы, который включает в себя 141 наименование. Материалы работы изложены на 155 страницах основного текста, содержащего 30 рисунков и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи избранного направления исследований и дана предварительная общая характеристика диссертации.

Первая глава представляет анализ литературных данных по выбранной тематике. Описаны основные методы получения бисфенолов на примере 2,2'-метиленбис(6-третбутил-4-метилфенола), их практически полезные свойства и области применения. Особенное место уделяется методам получения органических производных фосфора. Цели и постановка задач работы логично следуют из обзора литературных и патентных данных по современному состоянию исследований в данном направлении.

Вторая глава экспериментальная часть работы. В этой главе приведены характеристики применяемых катализаторов, исходных реагентов, приборов и оборудования, описание методик синтеза, проведения квантово-химических расчетов, определения стабилизирующих свойств получаемых продуктов и применяемых физико-химических методов анализа.

В **третьей главе** обсуждаются результаты исследований по комплексному применению вторичных продуктов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол, ВНТ) в качестве сырьевых ресурсов для производства стабилизаторов. Далее представлены **выводы и список литературы**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные пути образования отходов производства

Основным методом получения ионола является каталитическое алкилирование 4-метилфенола изобутиленом. Но из-за дефицита 4-метилфенола в 70-е гг. XX в. в СССР разработан способ его получения из фенола через 2,6-дитретбутилфенол. Производство 2,6-дитретбутил-4-метилфенола впервые в нашей стране начато в 1969 г. на Стерлитамакском опытно-промышленном заводе СКИ-3 и включает несколько стадий (рисунок 1):

I - ортоалкилирование фенола изобутиленом с получением 2,6-дитретбутилфенола (далее 2,6-ДТБФ, **1**);

II – аминоалкилирование 2,6-ДТБФ (**1**) с образованием основания Манниха (далее ОМ, **2**);

III - гидрогенолиз ОМ (**2**) с выделением целевого продукта - 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (далее 2,6-ДТБ-4МФ, **3**);

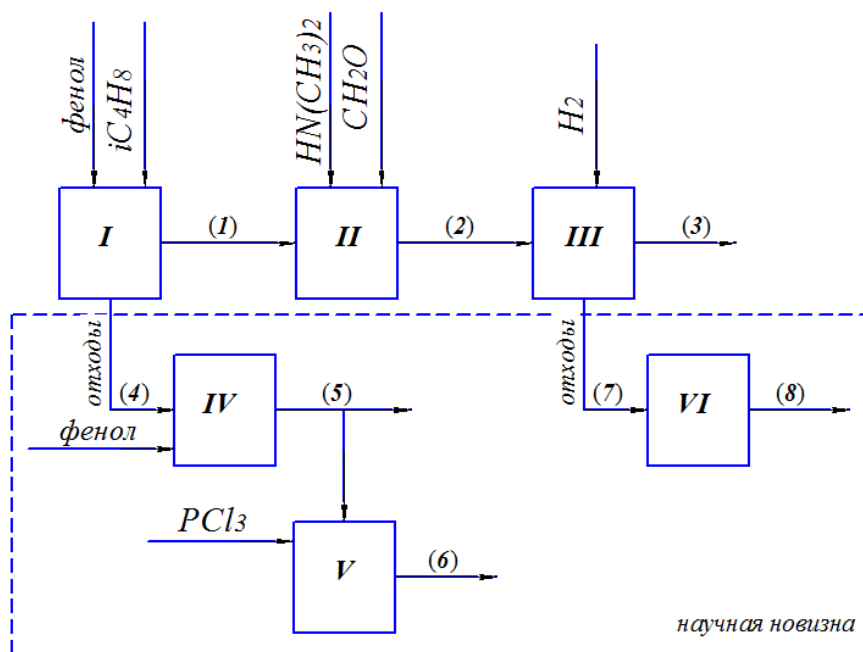
Данный метод производства обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими: доступное в больших количествах и сравнительно недорогое сырье (фенол, изобутилен, формальдегид), высокое количество товарного продукта, протекание процесса в мягких условиях, непрерывность всех стадий процесса, легко поддающихся автоматизации, 2,6-ДТБ-4МФ (**3**) и полупродукты, получаемые при его производстве позволяют получать самые разнообразные, в том числе многофункциональные, стабилизаторы. Одним из существенных недостатков данного метода является образование значительного количества отходов различных видов. К ним относятся и побочные продукты, образующиеся при получении соединений **1** и **3**. В связи с этим нами предлагается комплексное

использование данных отходов для получения антиоксидантов различными способами (рисунок 1):

VI – синтез 2,4-дитретбутилфенола (далее 2,4-ДТБФ, **5**) трансалкилированием кубового остатка (**4**);

V – получение трис(2,4-дитретбутил-фенил)фосфита (далее ТАФФ, **6**) из 2,4-ДТБФ (**5**);

VI – выделение из кубового остатка (**7**) бисфенола - 4,4'-этиленбис(2,6-дитрет-бутилфенола) (далее БФ, **8**).



- (1) - 2,6-ДТБФ; (4) - отход производства 2,6-ДТБФ (1);
 (2) – основание Манниха (ОМ); (5) - 2,4-ДТБФ; (6) - ТАФФ;
 (3) - 2,6-ДТБ-4МФ; (7) - отход производства 2,6-ДТБ-4МФ (3)
 (8)– бисфенол (БФ)

Рисунок 1 – Схема реакционных потоков

Состав отхода (**4**) представлен в таблице 1, основным компонентом которого является 2,4,6-тритретбутилфенол (2,4,6-ТТБФ). В отличие от отхода (**4**) кубовые отходы (**7**) ранее никогда не изучались. На данной стадии побочными соединениями могут быть продукты как окислительной конденсации 2,6-ДТБ-4МФ (**3**), в том числе стильбенхиноны, так и различные бисфенолы.

Таблица 1 – Примерный состав отхода (**4**)

Наименование	Содержание, % масс.
2,4,6-тритретбутилфенол	55-80
2,4-дитретбутилфенол	10-35
2,6-дитретбутилфенол	3-10
Неидентифицированные соединения	4-6
Нейтрализованный катализатор (алюминат)	1-4

На сегодняшний день они не находят квалифицированного применения и подвергаются термическому обезвреживанию. Комплексное использование данных продуктов не только позволит сделать процесс более экологичным, но и даст возможность получать востребованные продукты органической химии.

Синтез и выделение 2,4-ДТБФ (5)

2,4-ДТБФ (5) является основным исходным компонентом при производстве различных фенольных стабилизаторов, в том числе и высокоэффективных серо-, азот- и фосфорсодержащих антиоксидантов, синтетических смол, пестицидов, неионогенных ПАВ и в медицинской промышленности. Нами предлагается эффективная технология получения 2,4-ДТБФ (5) с использования побочного продукта со стадии выделения 2,6-ДТБФ (1) (таблица 1). С целью изучения физико-химических основ предложенного процесса и выявления условий его проведения исследовалась модельная реакция взаимодействия 2,4,6-ТТБФ с фенолом. При выборе катализатора принималась во внимание современная тенденция перехода на твердые кислотные катализаторы взамен жидким, в том числе в процессах алкилирования. Так, кроме явных экологических преимуществ, использование их дает возможность достаточно легкого отделения катализатора от алкилата и тем самым обеспечивает многократное его применение. В качестве гетерогенных каталитических систем при трансалкилировании модельной смеси изучались следующие сульфокатиониты: КСМ-2, Purolite Ст 151, Lewatit 2629, из которых наибольшей селективностью при данных условиях обладает катионит КСМ-2 (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты синтеза 2,4-ДТБФ (5) с применением различных катализаторов (условия: 2,4,6-ТТБФ : фенол =1:1 мольн., T=120°C, кат. 20%)

Марка сульфокатионита	Состав конечной реакционной массы, % масс.							Селективность, %
	Целевой продукт	Промеж. продукт (для рецикла)	Исходные продукты		Образующиеся побочные соединения в виде примесей			
			2,4-ДТБФ	4-ТБФ	2,4,6-ТТБФ	Фенол	Неиден.	
Purolite ст 151	69,67	19,12	7,51	0,15	2,54	0,05	0,96	96,16
КСМ-2	73,31	17,13	7,18	0,09	1,54	0,04	0,71	97,53
Lewatit 2629	72,85	16,65	7,92	0,07	1,88	0,08	0,55	97,27

Кинетические закономерности ведения реакции от времени представлены на рисунке 2, из которого видно, что при проведение процесса до 180 мин (3 ч) при температуре 120°C идет резкое уменьшению количества 2,4,6-ТТБФ, при дальнейшем продолжение процесса количество его снижается незначительно. Поэтому оптимальным будет время реакции 3ч при данной температуре, что обеспечивает максимальный выход продукта.

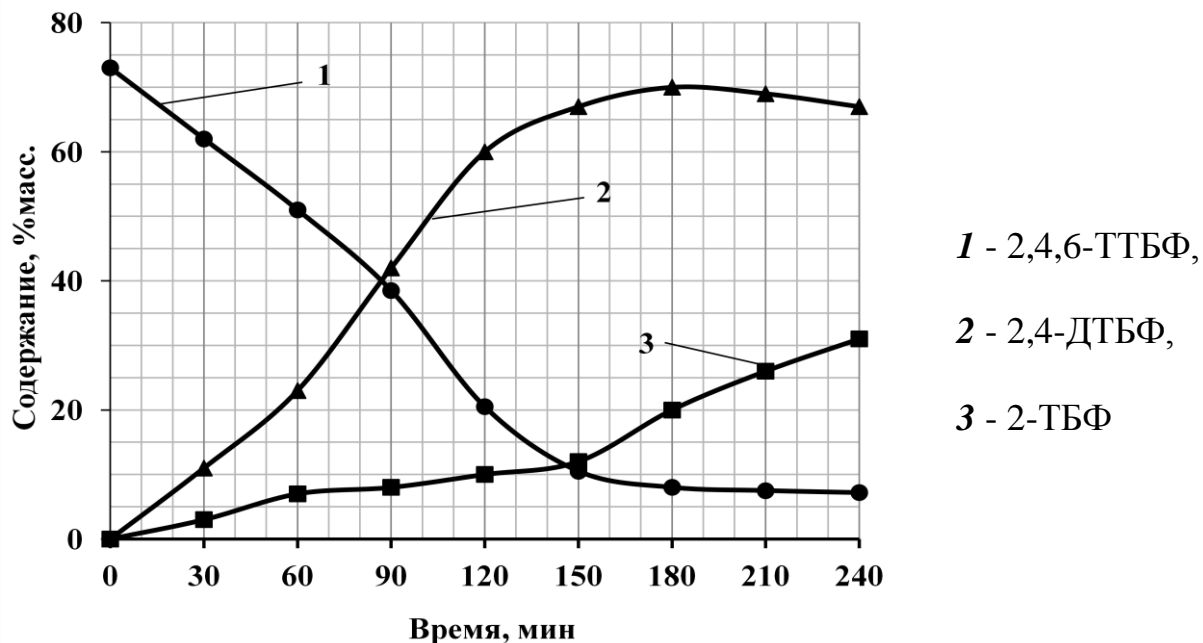


Рисунок 2 – Кинетические кривые реакции 2,4,6-ТТБФ с фенолом при эквимольном соотношении исходных веществ

Закономерности влияния количества катализатора на скорость процесса представлены на рисунке 3 из которых видно, что содержание катализатора в реакционной массе менее 20% способствует увеличению остаточного количества 2,4,6-ТТБФ.

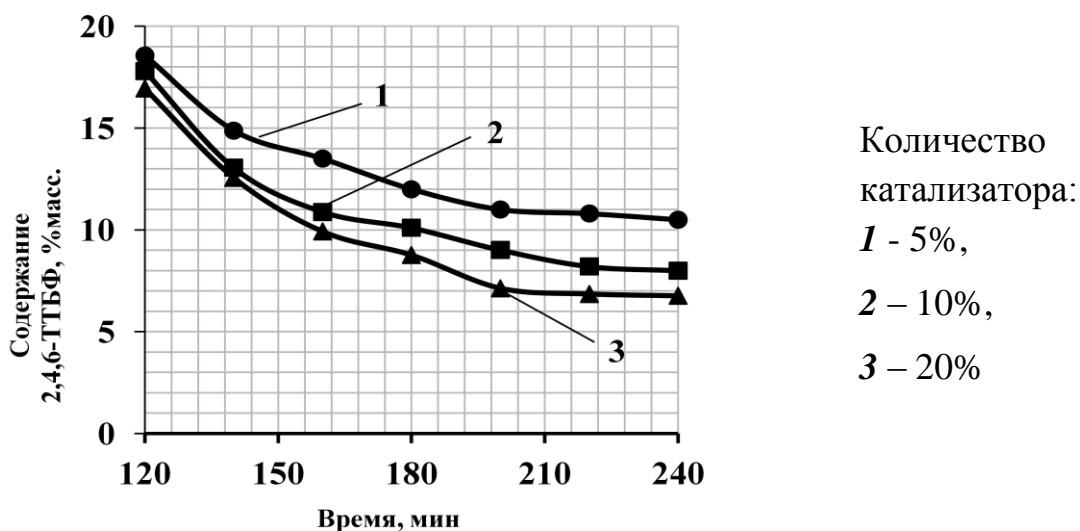


Рисунок 3 – Влияние количества катализатора КСМ-2 на содержание 2,4,6-ТТБФ

Результаты исследований, полученные на модельных смесях, применили непосредственно к отходам производства 2,6-ДТБФ (1). Таким образом, трансалкилирование рассматриваемого побочного продукта проводилось в выявленных оптимальных условиях после предварительного его осветления и отгонки из него растворителя. Так показана возможность использования в качестве исходного сырья: фенольной фракции с содержанием фенола 79,94 % с основного

производства; фенола; фенола и пара-третбутилфенола - рецикла (полученного после ректификации реакционной массы синтеза №2) (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты исследований реакции трансалкилирования побочного продукта (4)

№ синтеза	Соотношение реагентов в исходной шихте 2,4,6-ТТБФ: фенол (мольн.)	Состав конечной реакционной массы, % масс								
		Легкие	Фенол	2-ТБФ	4-ТБФ	2,6-ДТБФ	2,4-ДТБФ	2,4,6-ТТБФ	Неиден.	Тяжелые
1	2,4:1	0,16	0,02	2,36	11,40	0,43	73,63	7,46	0,39	4,14
2	1,6:1	0,13	0,09	1,11	31,89	0,15	59,87	2,50	0,50	3,76
3	1,5:0,2*	0,16	0,02	0,77	21,53	0,10	65,54	3,80	0,19	7,87

* - дополнительно использовали рецикл 4-ТБФ после синтеза №2.

Выявлено, что применение фенольной фракции в мольных соотношениях 2,4,6-ТТБФ:фенол:4-ТБФ - 2,4:1 обеспечивают выход продукта 73,63%, а при использовании рециклового потока 4-ТБФ выход составляет 65,54% (синтез №3). Продукты реакции трансалкилирования разделяли вакуумной ректификацией с получением целевых фракций.

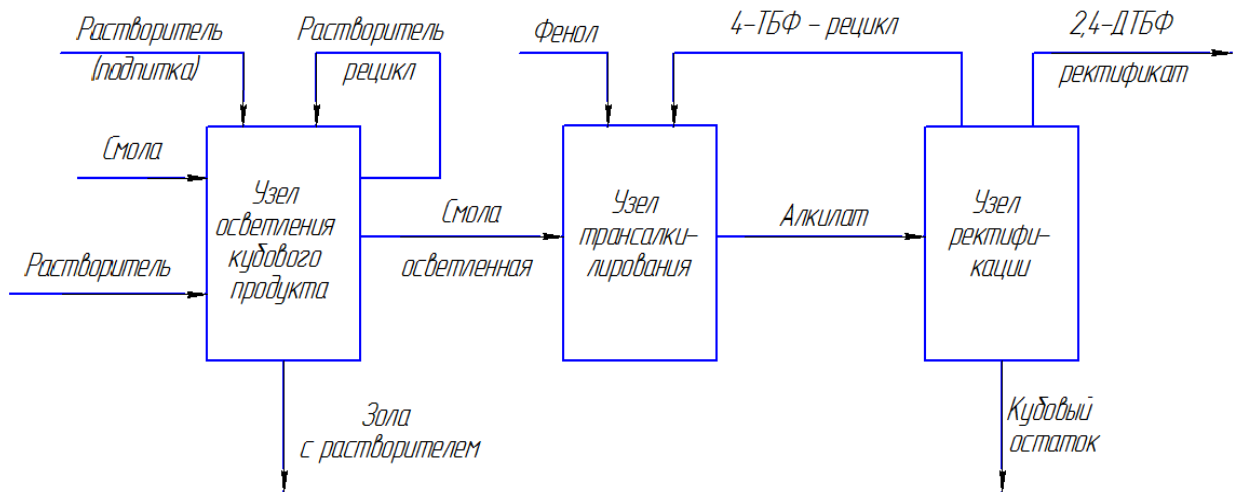


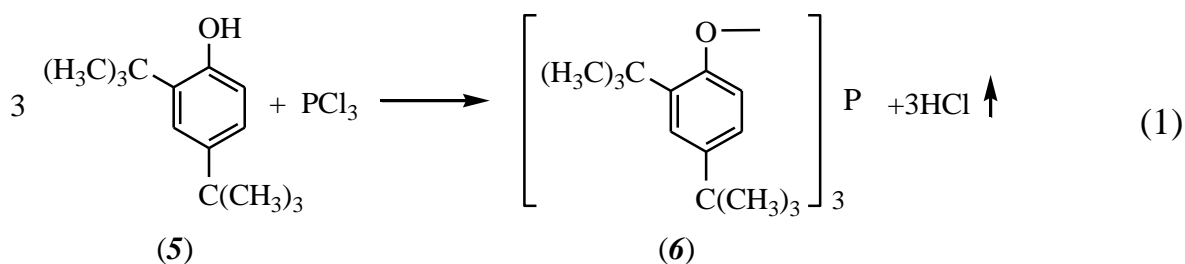
Рисунок 4 – Схема распределения потоков при получении 2,4-ДТБФ (5) из отходов производства 2,6-ДТБФ (2), фенола и 4-ТБФ (рецикла).

При этом удастся получить 2,4-ДТБФ (5) с содержанием основного вещества не ниже 99,2% масс. и с температурой плавления (55,7-56,6)°С, который без дополнительной очистки может использоваться как товарный. На основе полученных данных разработана принципиальная технологическая схема получения 2,4-ДТБФ (5) (рисунок 4) с использованием фенола, рециклового потока 4-ТБФ, а так же фенольной фракции с производства 2,6-ДТБФ (1).

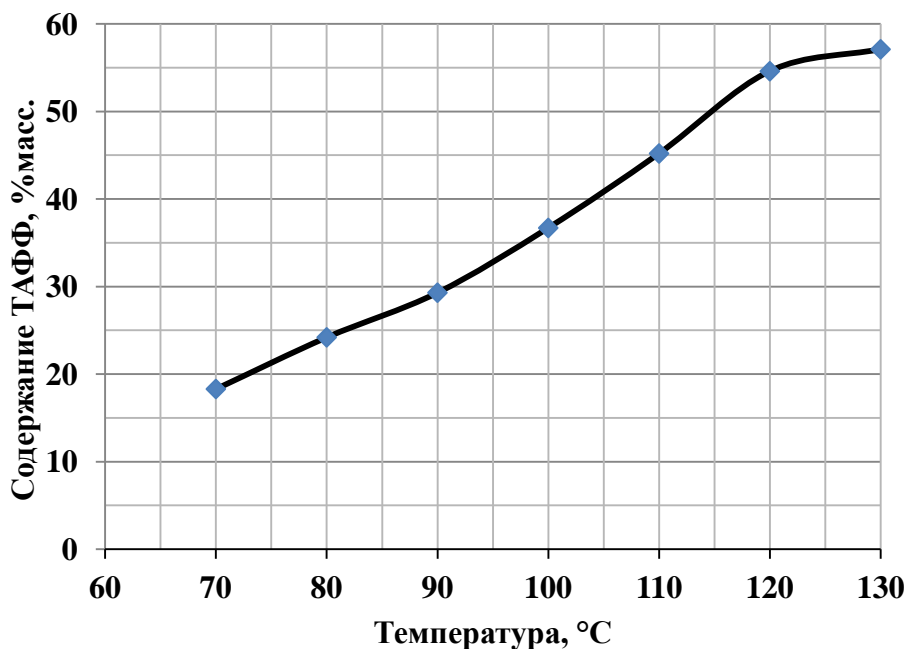
Качество полученного 2,4-ДТБФ (5) позволяет применить его в качестве исходного сырья для производства стабилизатора трис(2,4-дитретбутилфенил)фосфита (ТАФФ, 6), который является высокоэффективным твердым вторичным антиоксидантом. Применяется в смеси с другими антиоксидантами для достижения синергетического эффекта для стабилизации полиолефинов, олефиновых сополимеров, а также поликарбоната и полиамидов. Смеси также могут использоваться в полиэстере, стирольных гомо- и сополимерах, адгезивах, натуральных и синтетических смолах, эластомерах.

Получение ТАФФ (6) из 2,4-ДТБФ (5)

ТАФФ (6) получали взаимодействием 2,4-ДТБФ (5) с треххлористым фосфором по уравнению:



Для определения оптимальной температуры и мольного соотношения исходных реагентов синтеза проводили без растворителя и без катализатора.



условия: 2,4-ДТБФ : PCl_3 = 3,0:1; τ = 10ч

Рисунок 5 - Влияние температуры на образования продукта

Как видно из графика 5 при температурах менее 100°C за 10 часов образование ТАФФ (6) незначительно и составляет не более 35 %. Содержание целевого продукта увеличивается с повышением температуры. При температуре

130°C образование фосфита максимальное и составляет 57,1% масс. Оптимальная температура ведения процесса 120°C.

Таблица 4 - Зависимость конверсии и селективности реакции от соотношения исходных веществ (условия: $\tau = 20$ ч, $T=120^\circ\text{C}$)

Соотношение 2,4-ДТБФ: PCl ₃ , (мольное)	Состав конечной реакционной массы, % масс.			Конверсия, %	Селективность, %
	2,4-ДТБФ	Промеж. продукт	ТАФФ		
3,0 : 1,0	25,1	14,7	60,2	69,6	80,4
3,0 : 1,05	19,2	15,4	65,4	76,5	80,9
3,0 : 1,1	15,6	15,7	68,7	80,8	81,4
3,0 : 1,15	15,5	14,5	70,0	81,2	82,8
3,0 : 1,2	13,3	17,9	68,8	83,2	79,4
3,0 : 1,25	11,6	18,2	70,2	85,3	79,4
3,0 : 1,3	9,5	18,5	72,0	87,9	79,6
3,0 : 1,35	7,6	20	72,4	90,1	78,4

Из данных таблицы 4 видно, что при увеличении количества подаваемого PCl₃ выше стехиометрической пропорции повышается конверсия (по 2,4-ДТБФ). В то же время большой избыток треххлористого фосфора (более 1,15 моля) оказывает отрицательное влияние на этерификацию. В этом случае снижается селективность процесса вследствие накопления промежуточного продукта.

В качестве катализатора этерификации треххлористого фосфора использовали диметилформаид (ДМФА). Результаты опытов по оптимизации его количества представлены в таблице 5 (условия синтеза: $T = 120^\circ\text{C}$, $\tau=15$ ч).

Таблица 5 - Синтез ТАФФ (6) при различном содержании ДМФА

№ п/п	Количество катализатора, %, масс. к 2,4-ДТБФ	Состав конечной реакционной массы, % масс.			Цвет реакционной массы	Конверсия, %
		2,4-ДТБФ	Промеж. продукт	ТАФФ		
1	2,00	3,6	0,3	96,1	Ярко желто- зеленый	96,2
2	0,50	4,1	0,1	95,9	Белый	95,7
3	0,33	4,6	-	95,4	Белый	95,2
4	0,28	9,3	-	90,7	Белый	90,3

Рекомендуется использовать дозировку катализатора 0,5% к 2,4-ДТБФ (5). Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к незначительному увеличению выхода продукта, однако приводит к ухудшению его качества.

Как видно из таблицы 4 реакция без растворителя протекает с высокой конверсией до 90,10% и селективностью 82,84%. Однако ведение процесса в таких условиях приводит к технологическим сложностям – реакционная масса к концу процесса полностью застывает без возможности перемешивания и транспортировки. Поэтому необходимо было предусмотреть использование при синтезе ТАФФ (6) минимального количества растворителя – 10-30% от массы алкилфенола. Для этого были исследованы следующие растворители: *толуол* и *нефрас*.

Таблица 6 - Кинетика синтеза ТАФФ (6) в присутствии *толуола* в количестве 15% к диалкилфенолу

Общее время синтеза, ч	Состав конечной реакционной массы, % масс.			Конверсия, %	Селективность, %
	2,4-ДТБФ	Промеж. продукт	ТАФФ		
19	19,2	6,6	74,2	78,7	91,8
25	7,6	10,1	82,3	91,2	89,1
34	6,5	1,0	92,5	93,2	98,9
40	5,1	0,2	94,7	94,7	99,8
46	5,0	0,4	94,6	94,8	99,6

Как видно из таблицы 6 при проведении реакции в среде толуола выход фосфита (6) достигает 94,6%, а алкилфенол срабатывается до остаточного содержания 5,0% масс.

Высокая растворимость в толуоле (25г/100г) осложняет последующее выделение ТАФФ (6). Поэтому мы рассмотрели возможность его синтеза в присутствии нефраса (таблица 7) с целью дальнейшего получения продукта кристаллизацией из этого же растворителя (экспериментально найденная растворимость в нефрасе 6г/100г при 20°C).

Таблица 7 - Кинетика синтеза ТАФФ (6) в среде *нефраса* в количестве 15% к алкилфенолу

Общее время синтеза, ч	Состав конечной реакционной массы, % масс.			Конверсия, %	Селективность, %
	2,4-ДТБФ	Промеж. продукт	ТАФФ		
20	21,50	0,26	78,24	77,66	99,67
36	23,69	0,01	76,30	75,46	99,99
37	18,80	0,23	80,97	80,45	99,72
40	20,88	0,01	79,12	78,35	99,99
44	14,03	0,02	85,97	85,41	99,98
46	11,85	0,01	88,15	87,66	99,99

Селективность реакции составила 99,9%, конверсия 2,4-ДТБФ (5) – 87,66%. Выход продукта при использовании в качестве растворителя нефраса несколько ниже.

Т.к. товарный ТАФФ (6) получают кристаллизацией из растворителя, на стадии его регенерации будут неизбежно образовываться кубовые остатки. С целью минимизации их количества и увеличения степени использования сырья мы изучили влияние кубовых остатков на процесс получения ТАФФ (6). Состав рецикловых кубовых продуктов - в таблице 8, результаты исследований представлены в таблице 9. Общий выход стабилизатора после 9 циклов составили 95,7%, а селективность – 99,9%.

Таблица 8 - Состав кубовых продуктов в рецикловых синтезах

№ синтеза	Состав кубового продукта, % масс			
	2,6-ДТБФ	2,4-ДТБФ	Промеж. продукт	ТАФФ
1	0,32	19,01	1,32	79,40
2	2,30	21,00	1,86	74,84
3	2,23	19,09	5,03	73,65
4	2,72	17,09	6,13	74,06
5	1,13	18,06	8,60	72,21
6	1,05	21,02	5,47	72,48
7	1,00	23,24	5,90	69,86
8	1,02	24,25	6,31	68,42
9	0,97	33,45	13,86	51,72

Таким образом, установлены требования, при которых возможно использование кубовых продуктов производства ТАФФ (6) для получения качественного стабилизатора:

- содержание ТАФФ (6) в кубе-рецикле не менее 60%,
- содержание 2,6-ДТБФ в кубе-рецикле не выше 3,0%,
- количество кубового продукта, загружаемого в качестве сырья до 35% от массы 2,4-ДТБФ (5).

По результатам экспериментов определили оптимальные условия ведения процесса

1. Соотношение 2,4-ДТБФ : треххлористый фосфор = (3 : 1,15) мольн.,
2. Содержание растворителя нефраса 15% (масс.),
3. Содержание катализатора ДМФА 0,5% к массе 2,4-ДТБФ (5),
4. Соотношение нефрас/2,4-ДТБФ (5) при кристаллизации 1,5 : 1 (масс.).
5. Температурный режим ведения процесса:
 - 50°C в течение 4-5 часов,
 - 120°C в течение 8-12 часов.

Таблица 9 - Сводная таблица рецикловых синтезов по получению ТАФФ (6)

№ синтеза	Синтез и кристаллизация ТАФФ (г)						Выделение, промывка растворителем ТАФФ и рецикл кубовых (г)			Т _{пл.} продукта, °С	Общий рецикловый выход, %
	2,4-ДТБФ	кубовый остаток - рецикл	PCl ₃	ДМФА	нефрас	Общая масса	масса фильтрата и фугата	кубовый остаток	ТАФФ		
1	100,0	-	26,63	0,51	165	292,1	220,5	13,46	90,19	180,2-182,0	
2	97,0	13,46	22,92	0,51	165	298,9	236,0	28,99	90,00	178,1-181,5	
3	98,6	28,99	22,61	0,52	172	322,7	237,4	23,41	100,16	180,4-182,1	
4	96,0	23,41	22,61	0,51	166	308,5	227,4	19,42	99,49	179,3-180,8	
5	96,0	19,42	22,92	0,51	164	302,9	239,3	33,26	91,27	180,4-181,8	95,70
6	94,5	33,26	23,55	0,50	167	318,8	235,1	26,10	93,2	179,3-182,8	
7	96,0	26,10	22,92	0,51	167	312,5	243,6	34,63	88,7	179,8-182,4	
8	92,0	34,63	22,61	0,49	163	312,8	241,7	36,72	90,07	178,2-181,5	
9	88,0	36,72	22,61	0,49	157	304,8	271,2	72,17	82,04	175,7-180,7	95,70

Получение 4,4-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола)

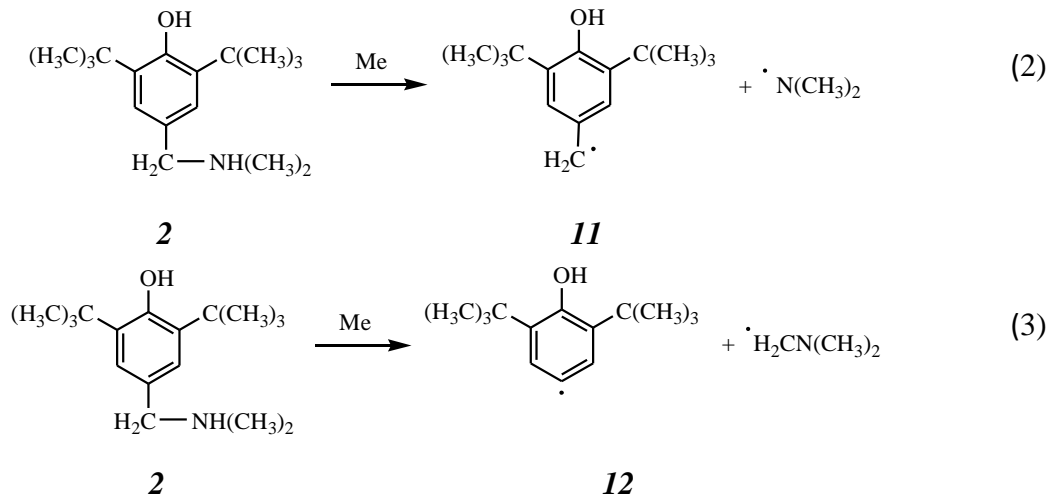
С целью установления состава кубового продукта (7) были рассчитаны суммарные тепловые эффекты образования возможных побочных соединений 8-10 в условиях реакции гидрогенолиза основания Манниха (2) методами квантово-химического моделирования. С точки зрения термодинамики процесса наиболее выгодной является реакцией образования ионола (3) как целевого продукта (реакция 1, $\Delta_r G^\circ_{298} = -32,7$ кДж/моль). Кроме того возможно протекание реакции образования димера ионола (8) (реакция 2, $\Delta_r G^\circ_{298} = -26,2$ кДж/моль). Продукты дегидрирования бисфенола (8) (соединения 9 и 10), обладают высокой энтальпией образования, а сами реакции (3) и (4) - положительными значениями энергии Гиббса, поэтому, с термодинамической точки зрения, самопроизвольно в прямом направлении протекать не могут, и, следовательно, невыгодны. При изучении результатов расчетов видно (таблица 10), что наименее вероятно образование стельбенхинона (10) по реакции (4).

Таблица 10 - Энтальпии образования и свободные энергии Гиббса реакций (кДж/моль)

№ реак.	Реакция	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r G^\circ_{298}$
1		-13,3	-32,7
2		-19,3	-26,5
3		86,2	95,2
4		164,4	106,9

Образование всех рассматриваемых соединений происходит в результате обрыва связей основания Манниха (2), представленное схемами (2) и (3), которые являются лимитирующими стадиями процесса. Остальные превращения представляют собой реакции рекомбинации с участием радикалов, образующихся при разрыве связи, которые протекают практически без энергетических барьеров.

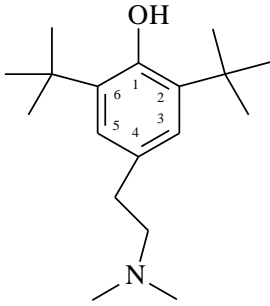
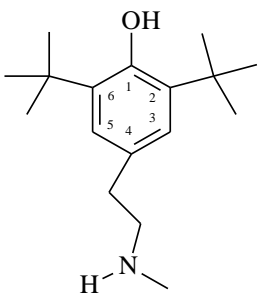
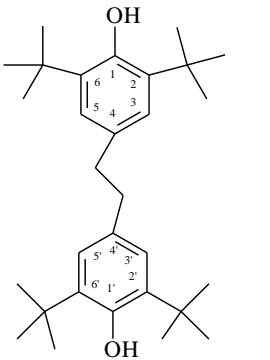
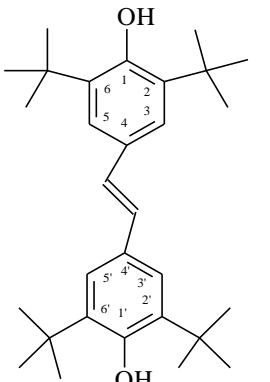
Об особенностях протекания данных процессов (реакции 2 и 3) можно судить по потенциальным кривым разрыва связи.



При поиске поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с применением метода PBE/SP(V) выявлено, что энергии активации для реакций (2) и (3) составляют 262,6 и 315 кДж/моль соответственно. Разница между энергиями является существенной (50 кДж/моль). Следовательно, будет происходить разрыв связи C-N по механизму (2), имеющему более низкий энергетический барьер, который приводит к образованию соединений (3) и (8). А разрыв связи ArC-C по механизму (3) маловероятен.

На основе полученных квантово-химических расчетов проведены исследования с целью выделения индивидуальных компонентов из кубового остатка. На первоначальном этапе были выделены функциональные составляющие – фенолы и аминафенолы, основываясь на способности последних образовывать с кислотами водорастворимые аммонийные соли. Для проб была подобрана оптимальная система элюирования с использованием тонкослойной хроматографии. Для фенольных соединений это смесь гексан-метанол в объемном соотношении 20:1, а для аминафенолов - гексан с добавлением диэтиламина (100:1). Дальнейшее разделение проводили с помощью высокоэффективной флэш-хроматографии среднего давления на силикагели и с использованием подобранных элюентов. Полученные фракции объединяли и далее анализировали спектроскопически. В таблице 11 представлены выделенные индивидуальные соединения, структуры которых установлены методом ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии на спектрометре «Bruker AVANCE-III AV-500» в CDCl_3 , (внутренний стандарт ТМС). Двумерные корреляционные ЯМР спектры (COSY, HSQC, HMBC) сняты с применением стандартных импульсных последовательностей.

Таблица 11 – Идентифицированные соединения

№ п/п	Название соединения	Формула	Rf	ЯМР спектры
1	2,6-ди-трет-бутил-4-диметиламино-этилфенол		0,21*	ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1.43 с (18H, t-Bu), 2.31 с (6H, N- <u>Me</u>), 2.50 дд (2H, $J=9.3$, $J=7.0$, Ar <u>CH</u> ₂), 2.69 дд (2H, $J=9.3$, $J=7.0$, N- <u>CH</u> ₂), 5.06 с (1H, OH), 7.0 с (2H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.31 (t-Bu), 34.27 (t-Bu), 34.47 (Ar <u>CH</u> ₂), 45.52 (N- <u>Me</u>), 62.08 (N- <u>CH</u> ₂), 125.13 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅), 130.79 (Ar-C ₄), 135.76 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆), 151.99 (Ar-C ₁).
2	2,6-ди-трет-бутил-4-метиламино-этилфенол		0,36*	ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1.48 с (18H, t-Bu), 2.48 с (3H, N- <u>CH</u> ₃), 2.75 дд (2H, $J=9.3$, $J=7.0$, Ar- <u>CH</u> ₂), 2.85 дд (2H, $J=9.3$, $J=7.0$, N- <u>CH</u> ₂), 5.18 с (1H, OH), 7.05 с (2H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.38 (t-Bu), 34.35 (t-Bu), 36.22 (Ar- <u>CH</u> ₂), 36.48 (N- <u>CH</u> ₃), 53.74 (N- <u>CH</u> ₂), 125.21 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅), 130.59 (Ar-C ₄), 136.09 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆), 152.17 (Ar-C ₁).
3	4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол)		0,33**	ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1.51 с (36H, t-Bu), 2.93 с (4H, Ar- <u>CH</u> ₂), 5.12 с (2H, OH), 7.08 с (4H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅ , Ar-H _{3'} , Ar-H _{5'}). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.31 (t-Bu), 34.38 (t-Bu), 38.18 (Ar- <u>CH</u> ₂), 125.01 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅ , Ar-C _{3'} , Ar-C _{5'}), 132.83 (Ar-C ₄ , Ar-C _{4'}), 135.72 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆ , Ar-C _{2'} , Ar-C _{6'}), 151.90 (Ar-C ₁ , Ar-C _{1'}).
4	4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол)		0,48**	ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1.51 с (36H, t-Bu), 6.92 с (2H, Ar= <u>CH</u>), 5.13 с (2H, OH), 7.16 с (4H, Ar-H ₃ , Ar-H ₅ , Ar-H _{3'} , Ar-H _{5'}). ЯМР ^{13}C (δ м.д.): 30.35 (t-Bu), 34.39 (t-Bu), 125.06 (Ar-C ₃ , Ar-C ₅ , Ar-C _{3'} , Ar-C _{5'}), 129.46 (Ar-C ₄ , Ar-C _{4'}), 133.75 (Ar= <u>CH</u> ₂), 135.63 (Ar-C ₂ , Ar-C ₆ , Ar-C _{2'} , Ar-C _{6'}), 151.94 (Ar-C ₁ , Ar-C _{1'}).

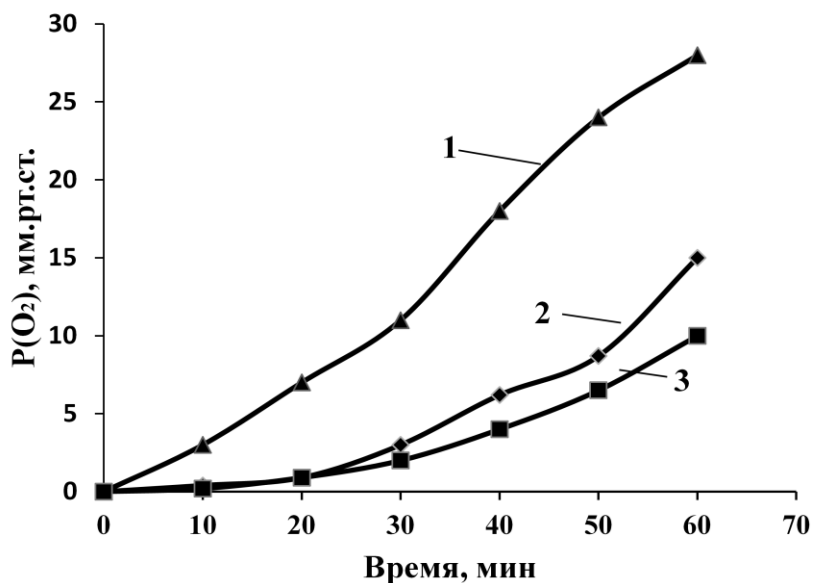
Рассчитанные теоретически с помощью методов квантовой химии результаты подтвердились полученными экспериментальными данными: основным соединением, содержащимся в отходе производства 2,6-ДТБ-4МФ (3), является 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол) (БФ, 8). Для поиска возможных путей применения данного вещества нами предложено его выделение из кубового остатка (7) (таблица 12).

Таблица 12 - Условия выделения 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) с применением различных растворителей

№ п/п	Соотношение куб.остаток: растворитель	Наименование растворителя	Температура процесса, °С	Температура начала плавления продукта, °С*	Выход, %
1	2:1	Метанол	50	168	43,4
2	2:1	Этанол	50	167	41,3
3	2:1	Пропанол	60	167	43,0
4	3,3:1	Гексан	55	163	45,4
5	2:1	Гексан	60	169	42,9
6	2:1	Октан	70	168	41,4

* - температура начала плавления чистого продукта 172°С

Полученный продукт испытали в качестве стабилизатора каучука марки СКИ-3. Качественной экспресс-характеристикой, оценивающей эффективность антиокислительного действия стабилизатора при термическом окислении полиолефинов в жестких температурных условиях и в присутствии кислорода является время до начала его поглощения. Для сравнения стабилизирующей способности БФ (8) использовали антиоксидант того же класса пространственно-затрудненных фенолов - Агидол-2 (2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-третбутилфенол)), широко применяемый в промышленности.

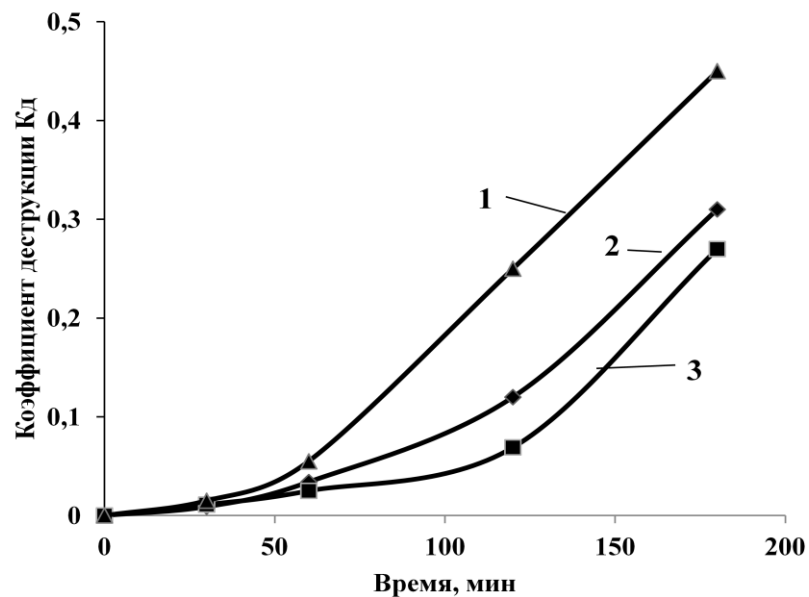


1 – без стабилизатора, 2 - 4,4'-этиленбис-(2,6-ди-трет-бутилфенол),
3 – 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-третбутилфенол)
условия: термоокисление в присутствии кислорода при 130-140°С, $C_{AO} = 0,3\%$ масс

Рисунок 6 – Оценка эффективности различных стабилизаторов

Как видно из данных (рисунок 6) модельного термоокисления каучука марки СКИ-3 введение полученного стабилизатора способствует резкому увеличению индукционного периода до начала окислительных процессов.

Индукционный период окисления высокомолекулярных соединений позволяет оценить лишь первоначальную стадию деструкции. А для оценки более глубоких изменений применяли коэффициент деструкции, непосредственно отвечающий за физико-механические свойства полимерного материала. Из графика видно, что БФ (8) и Агидол-2 находятся на одном уровне по значениям коэффициентов деструкции (рисунок 7).



1 – без стабилизатора, 2 - 4,4'-этиленбис-(2,6-ди-трет-бутилфенол),
3 – 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-третбутилфенол)
условия: термоокисление в присутствии воздуха при 130-140°C, $C_{AO} = 0,3\%$ масс

Рисунок 7 - Изменение коэффициента деструкции каучука марки СКИ-3 Кд при добавление различных стабилизаторов.

БФ (8) так же испытали в качестве антиокислительной присадки к биодизельным топливам. Тестирование образцов проводили методом активного кислорода при 110°C. Для поддержания антиокислительной способности топлив на одинаковом уровне, при добавлении различных присадок, варьировалось их количество. Сравнительные данные по проведенным испытаниям представлены в таблице 13, из которых видно, что при введении в биодизельные топлива присадок любого типа резко возрастает их стабилизирующая способность. Но для достижения примерно одинакового антиокислительного эффекта испытуемых топлив требуется добавлять меньшее количество, в сравнении с 2,6-ДТБ-4МФ (3), полученной присадки БФ (8).

Таблица 13 – Результаты испытаний различных присадок

Вид сырья для получения биодизеля	Присадка, добавляемая в биодизель	Концентрация присадки, ppm (% масс.)	Антиокислительная стабильность по окислительному методу при 110°C, ч
Рапсовое масло	Без присадки	-	5,1
	2,6-дитретбутил-паракрезол	500(0,05)	7,1
	4,4'-этиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол)	400(0,04)	7,2
Столовый жир	Без присадки	-	2,1
	2,6-дитретбутил-паракрезол	1500(0,15)	7,4
	4,4'-этиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол)	1350(0,135)	7,6
Соевое масло	Без присадки	-	3,6
	2,6-дитретбутил-паракрезол	2000(0,2)	8,9
	4,4'-этиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол)	1750(0,175)	8,8
Подсолнечное масло	Без присадки	-	1,6
	2,6-дитретбутил-паракрезол	4000(0,4)	9,0
	4,4'-этиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол)	3300(0,33)	9,3

Таким образом, реализация технологии выделения 4,4'-этиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол) по предложенной схеме (рисунок 8) из отходов производства 2,6-ДТБ-4МФ (3), позволяет получить перспективный продукт органической химии, обладающий полезными свойствами.

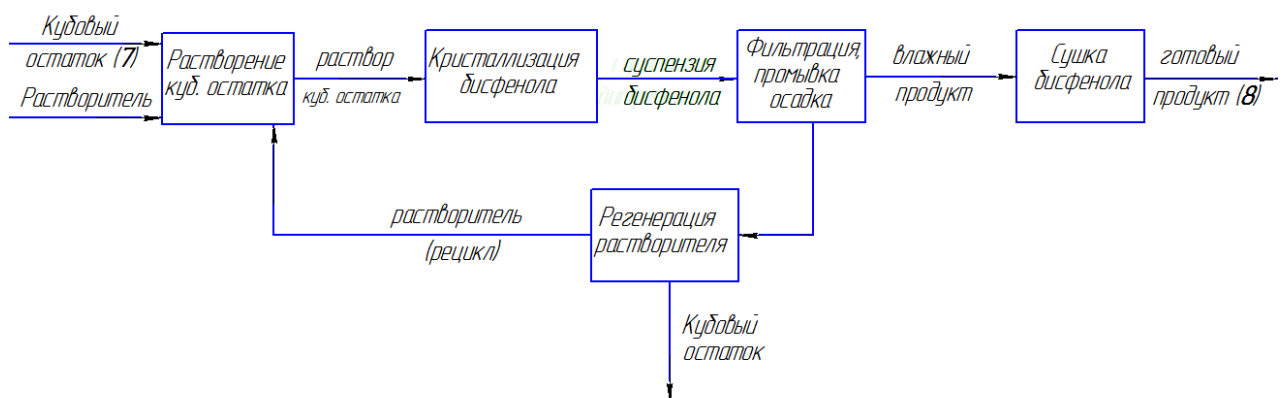


Рисунок 7 – Схема распределения потоков при получении 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) из отходов производства 2,6-ДТБ-4МФ (3)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Проведено исследование компонентного состава кубовых остатков производства 2,6-дитретбутил-пара-крезола, которое показало преимущественное содержание 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (до 70 %). Выделение при этом индивидуальных соединений таких, как 2,6-ди-трет-бутил-4-диметиламино-этилфенол и 2,6-ди-трет-бутил-4-метиламино-этилфенол позволило установить их негативное влияние на качество производимого продукта. На основе полученных данных разработана методика определения микропримесей в пробах производства Агидола-1.

2 Разработан способ получения 2,4-дитретбутилфенола из побочных продуктов производства 2,6-дитретбутилфенола с использованием гетерогенных каталитических систем. Предложена технология кислотно-катализируемого процесса трансалкилирования 2,4,6-третретбутилфенола в присутствии сульфокатионита КСМ-2, которая позволяет получить 2,4-дитретбутилфенол с чистотой не менее 99,2%масс.

3 С целью дальнейшего применения полученного 2,4-дитретбутилфенола выявлены оптимальные условия синтеза и выделения широко используемого в промышленности фосфитного антиоксиданта трис(2,4-дитретбутилфенил)фосфита и разработана технология его получения с применением рецикла образующихся кубовых остатков с общим выходом продукта 95,7%.

4 На основе квантово-химического моделирования изучены наиболее возможные пути превращений в процессе восстановления 4-[(диметиламино)метил]-2,6-ди-трет-бутил-фенола с образованием ионола как целевого продукта. При этом обнаружено, что образование стильбенхинонов при этом не происходит, а основным побочным соединением является 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол).

5 Предложена технология получения 4,4'-этиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенола) из кубового продукта производства 2,6-дитретбутил-пара-крезола с температурой начала плавления не менее 169°C. По результатам лабораторных испытаний показана высокая эффективность данного продукта как стабилизатора биодизельных топлив и каучуков.

6 Тестирование биодизеля окислительным методом показало, что для достижения необходимого значения стабильности топлив расходуется на 10-20% меньшее количество стабилизатора в сравнении с Агидолом-1. А на примере термоокисления каучуков показано, что введение данного соединения приводит к возрастанию времени стабильности (индукционных периодов) полимера и как следствие к уменьшению скорости накопления карбонильных групп.

Список основных публикаций

Публикации в рекомендуемых журналах из списка ВАК

1. Хабибуллина, Г.А. Образование и основные пути переработки отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола / Г.А. Хабибуллина, А.С. Беляева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Батталова // Вестник Башкирского государственного аграрного университета. – 2014. - №2.(30). С.112-115.

2. Хабибуллина, Г.А. Получение 2,4-дитретбутилфенола трансалкилированием на слабокислотном катионите из отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола / Г.А. Хабибуллина, А.С. Беляева, Н.А. Ниязов, Э.М. Мовсумзаде // Нефтехимия и нефтепереработка. 2014. - №5. - С. 28-33.

3. Хабибуллина, Г.А. Простой и малозатратный метод переработки отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола с получением высокоэффективного стабилизатора каучуков и биодизельного топлива / Г.А. Хабибуллина, А.С. Беляева, Н.А. Ниязов, Э.М. Мовсумзаде // Журнал прикладной химии. - 2014. - № 11. - С. 1642-1648.

4. Хабибуллина, Г.А. Выделение, идентификация побочных оснований Манниха и оценка их негативного влияния на качество Агидола-1/ Г.А. Хабибуллина, А.С. Беляева, Э.М. Мовсумзаде, Гайнуллин Х.Х. // Нефтехимия и нефтепереработка. - №4.2015. С. 26-28.

5. Хабибуллина, Г.А. Исследование компонентного состава кубового остатка производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола / Г.А. Хабибуллина, А.С. Беляева, Э.М. Мовсумзаде, А.А. Никитина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2015 - №6. - С. 52-57.

Патент на изобретение

6. Способ переработки отходов производства 2,6-дитретбутил-4-метилфенола с получением 4,4'-этиленбис-(2,6-дитретбутилфенола): пат. №2544998 Рос. Федерации: МПК С07С 39/215, С07С 37/68, С07С 37/50. / Г.А. Хабибуллина, А.С. Беляева, Э.М. Мовсумзаде; заявитель и патентообладатель Э.М. Мовсумзаде 2013511897/04; заявл. 21.11.2013, опубл. 20.03.2015, Бюл. №36.

Другие публикации

7. Хабибуллина, Г.А. A theoretical determination of the composition of by-products obtained in the production of butylated hydroxytoluene from 2,6-di-tert-butylphenol G. A. Khabibullina, R. R. Syrlybaeva, A. S. Belyaeva //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2015. - №1. - V.41-53.

8. Хабибуллина, Г.А. Технология образования кубовых продуктов в процессе получения 2,6-дитретбутил-4-метилфенола / Хабибуллина Г.А., Беляева А.С.// Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». - Уфа, 2016. - С.109-112.

9. Хабибуллина, Г.А. Применение 2,4,6-тритретбутилфенола в составе отходов производства 2,6-дитретбутилфенола / Хабибуллина Г.А., Беляева А.С.//

Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». - Уфа, 2016. - С.115-117.

10. Хабибуллина, Г.А. Развитие методов получения бисфенола - 2,2'-метилденбис(6-третбутил-4-метилфенола) / Хабибуллина Г.А., Беляева А.С. // Материалы XXX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». - Уфа, 2016. - С.153-155.

11. Хабибуллина, Г.А. Агидол-2 – эффективный стабилизатор промышленности / Г.А. Хабибуллина, Гайнуллин Х.Х. // Материалы Международной научно-технической конференции «Наука. Технологии. Производство – 2017. Прикладная наука как инструмент развития нефтехимических производств». - Уфа, 2017. - С.124-125.