

УДК 542.943:661.882:661.491

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-*трет*-БУТИЛФЕНОЛА В РАСТВОРАХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИТАНА И ТИТАНОСИЛИКАТАХ

© 2017 г. Р. Р. Талипова¹, Р. У. Харрасов¹, В. А. Веклов¹, А. Д. Бадикова², Б. И. Кутепов^{1,*}

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Томск, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

*E-mail: kuteroff@inbox.ru

Поступила в редакцию 04.10.2016 г.

Изучены каталитические превращения 4-*трет*-бутилфенола (ТБФ) в растворах пероксида водорода в присутствии образцов оксида титана различного фазового состава, а также образцов кристаллического и аморфных титаносиликатов. Показано, что микропористый кристаллический титаносиликат TS-1 малоактивен в превращении ТБФ из-за пространственных ограничений для диффузии молекул субстрата к каталитически активным центрам. Образцы оксидных соединений титана и мезопористых титаносиликатов по активности близки, при этом последние более селективны в образовании 4-*трет*-бутилпирокатехина (ТБПК). Установлено влияние содержания мезопористого титаносиликата в реакционной смеси, температуры и продолжительности эксперимента на конверсию ТБФ и селективность образования ТБПК.

Ключевые слова: *трет*-бутилфенол, оксидные соединения титана, титаносиликаты, пероксид водорода.

DOI: 10.7868/S002824211703011X

4-*трет*-Бутилпирокатехин (ТБПК) находит широкое применение в качестве ингибитора полимеризации диеновых углеводородов, стабилизатора полимерных материалов и непределельных альдегидов, этилцеллюлозных искусственных смол, антиоксиданта животных жиров, масел и восков [1–4].

Известные способы синтеза ТБПК основаны на алкилировании пирокатехина олефинами или спиртами в присутствии неорганических кислот (преимущественно, серной). Промышленный процесс получения ТБПК осуществляют в две стадии: щелочным плавлением *о*-хлорфенола или *о*-фенилсульфокислоты получают пирокатехин, который затем алкилируют на катионите КУ-2 с изобутиловым спиртом. Недостатки описанного процесса – образование ди- и триалкилпроизводных пирокатехина, образование нежелательных сточных вод и сложная технология производства [3, 4].

Альтернативным способом получения ТБПК может стать селективное окисление 4-*трет*-бутилфенола (ТБФ) растворами H₂O₂ в присутствии титаносиликатных катализаторов. Однако такие сведения в литературе отсутствуют.

На сегодняшний день лучшим гетерогенным катализатором жидкофазного окисления различных органических субстратов водным раствором

пероксида водорода и единственным, используемым в промышленном масштабе, является титаносиликат TS-1 [5, 6], представляющий собой кристаллический микропористый материал со структурой цеолита ZSM-5, в котором часть атомов кремния в решетке изоморфно замещена на атомы титана. Однако можно предположить, что для объемных молекул ТБФ этот катализатор малоэффективен из-за пространственных ограничений.

Настоящая работа посвящена изучению реакции окисления ТБФ растворами пероксида водорода в присутствии кристаллического и аморфных титаносиликатов, а также оксидов титана, отличающихся фазовым составом и характеристиками пористой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращения ТБФ изучали в присутствии образцов оксида титана различного фазового состава, а также образцов мезопористых аморфных и кристаллического микропористого титаносиликатов. Образцы TiO₂ · *n*H₂O, обозначенные как TiO₂¹⁰⁰, TiO₂²⁵⁰, TiO₂³⁵⁰, TiO₂⁴⁵⁰ и TiO₂⁵⁵⁰, получены гидролизом TiCl₄ с итоговой прокалкой при 100–550°C. Образцы мезопористых аморфных титаносиликатных катализаторов (серия TSm) и

образец SiO_2 приготовлены золь-гель способом с использованием доступной смеси олигомерных олигоэтоксисилоксанов марки этилсиликат-40 (ТУ 2435-427-05763441-2004) и спиртовых растворов TiCl_4 [7, 8]. Образец кристаллического титаносиликата TS-1 с 1.9 мас. % титана синтезирован по методике [5].

Составы полученных образцов анализировали на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) (родиевый анод, 15–50 кВ, 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (МоК α , 35 кВ, 30 мА; шаг сканирования 0.02°, время экспозиции 5 с). Для оценки внедрения атомов титана в силикатный каркас использовали ИК-Фурье-спектрометр Advance BRUKER Vertex 70V (KBr, 4000–400 cm^{-1}). Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics).

Эксперименты осуществляли на лабораторной установке с изотермическим реактором периодического действия, снабженным мешалкой (200 об/мин), обратным холодильником и термометром. В реактор загружали 5 мл ацетонитрила, 0.09 г ТБФ, расчетное количество катализатора (0.10–0.66 г), при перемешивании термостатировали до заданной температуры, затем в реактор дозировали требуемое количество 35%-го водного раствора H_2O_2 (0.12–0.36 мл) и фиксировали время начала реакции. Исходная концентрация ТБФ составляла 0.12 моль/л, мольное соотношение начальных концентраций ТБФ и H_2O_2 ($C_{\text{ТБФ}}^0/C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$) – 1/2 и 1/6. Эксперименты проводили при 35, 50 и 75°C в присутствии 2.5–15.0% катализатора от массы реакционной смеси. Продолжительность опытов – от 20 до 60 мин. Использовали фракцию катализатора 80–100 мкм. Предварительными экспериментами показано, что в указанных условиях реакция протекает в кинетической области. Полученную в результате опыта реакционную массу отфильтровывали от катализатора и определяли остаточное количество H_2O_2 в пробе методом йодометрического титрования [9]. Для удаления высокомолекулярных продуктов окислительной конденсации ТБФ реакционную массу пропускали через колонку с силикагелем (фракция 100–200 мкм), затем анализировали методом ВЭЖХ на хроматографе HP 1050 (обращенно-фазная колонка № K20050133, фаза Zorbax C18, элюент 70CH $_3$ CN/30H $_2$ O + 0.01CH $_3$ COOH, скорость элюента 0.7 мл/мин, давление 60 бар, УФ-детектор, $\lambda = 275$ нм). Расчет состава реакционной массы проводили с учетом калибровочных коэффициентов. В качестве внутреннего стандарта ис-

пользовали бифенил. У высокомолекулярных продуктов окислительной конденсации ТБФ определяли элементный состав [10].

Реакцию разложения раствора пероксида водорода осуществляли на той же лабораторной установке. В большинстве экспериментов изучали разложение пероксида водорода, содержащегося в водно-ацетонитрильном растворе (исходная концентрация $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.24$ моль/л). Кроме того, проводили эксперименты, в которых ацетонитрил заменяли на тот же объем воды при неизменной концентрации H_2O_2 . Эксперименты проводили в присутствии 10% катализатора от массы реакционной смеси при 35°C в течение 20 мин. Остаточное количество H_2O_2 в пробе определяли методом йодометрического титрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА образец TiO_2^{100} является гидратированным оксидом титана. Образец TiO_2^{250} рентгеноаморфен, тогда как образцы TiO_2^{350} , TiO_2^{450} и TiO_2^{550} представляют собой анатаз.

На дифрактограмме аналога TS-1 присутствуют рефлексы, характерные для кристаллического микропористого титаносиликата [11].

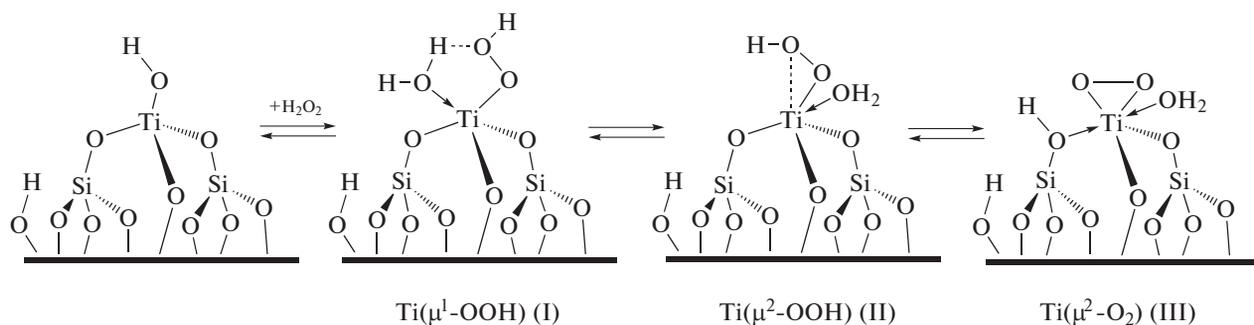
Все образцы титаносиликатов (серия TSm), приготовленные золь-гель синтезом, аморфны.

В ИК-спектрах TS-1 и образцов серии TSm присутствует полоса поглощения при ~ 960 cm^{-1} , которая свидетельствует об образовании связи Ti–O–Si [12].

Характеристики пористой структуры образцов, исследованных в данной работе в качестве катализаторов в реакции окисления ТБФ водными растворами H_2O_2 , представлены в табл. 1. Все синтезированные титаносиликаты серии TSm имеют мезопористую структуру с весьма узким распределением пор по размеру.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что с ростом содержания Ti в мезопористых аморфных титаносиликатах происходит незначительное уменьшение удельной поверхности и суммарного объема пор. Такое изменение характеристик пористой структуры в [13] объясняется тем, что с увеличением в титаносиликате содержания Ti часть его может находиться в виде отдельной фазы оксида, которая приводит к изменениям в пористой структуре.

Согласно современным представлениям [14, 15], окисление органических соединений водными растворами H_2O_2 в присутствии титаносиликатных катализаторов осуществляется на их поверхности через стадию взаимодействия молекул окислителя с атомами титана с образованием трех устойчивых типов гидропероксокомплексов титана:



Последующее взаимодействие гидропероксо-комплексов титана $\text{Ti}(\mu^1\text{-OOH})$ и $\text{Ti}(\mu^2\text{-OOH})$ с молекулами субстрата приводит к селективному окислению органических соединений. Кроме того, активные в окислении комплексы I и II участвуют также в окислительном разложении H_2O_2 , тогда как оксо-комплекс $\text{Ti}(\mu^2\text{-O}_2)$ инертен как в окислении H_2O_2 , так и в окислении органических субстратов [16].

Поэтому первоначально была исследована активность указанных в табл. 1 образцов в разложении H_2O_2 . Установлено, что в присутствии образца SiO_2 разложения H_2O_2 не наблюдается. Полученный результат подтверждает тот факт, что за активацию и разложение H_2O_2 отвечают титаносодержащие центры. В табл. 2 представлены результаты изучения реакции разложения H_2O_2 в присутствии синтезированных титаносодержащих образцов. Видно, что максимальная конверсия H_2O_2 ($X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 72\%$) в присутствии образцов TiO_2 , прокаленных при разных температурах, приходится на образец TiO_2^{250} , для которого характерно максимальное значение удельной поверхности (230 $\text{м}^2/\text{г}$). В то же время количество H_2O_2 , пре-

вращенное на 1 м^2 поверхности ($A_{\text{H}_2\text{O}_2}$), выше у образцов, прокаленных при 350–550°C. Следовательно, переход от аморфной фазы TiO_2 к фазе анатаза приводит к увеличению концентрации центров, каталитически активных в разложении пероксида водорода.

Необходимо отметить, что величины $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $A_{\text{H}_2\text{O}_2}$ на образцах аморфного и кристаллического титаносиликатов, содержащих одно и то же количество титана (1.9 мас. % Ti), отличаются друг от друга (табл. 2). В присутствии кристаллического титаносиликата TS-1 они ниже (7% или 0.6 $\text{мкмоль H}_2\text{O}_2/\text{м}^2$), чем в присутствии аморфного TSm-2 (19% или 1.1 $\text{мкмоль H}_2\text{O}_2/\text{м}^2$). При увеличении содержания Ti в аморфных образцах TSm с 1.0 до 3.7 мас. % значение $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ возрастает с 14 до 27%, а $A_{\text{H}_2\text{O}_2}$ с 0.8 до 1.7 $\text{мкмоль}/\text{м}^2$.

Согласно приведенным в [17] данным, атомы Ti(IV), которые частично замещают атомы кремния в кремнекислородной матрице кристаллического титаносиликата TS-1 и находятся в тетраэдрическом окружении –SiO–групп, менее активны в разложении H_2O_2 по сравнению с формами

Таблица 1. Характеристики пористой структуры синтезированных образцов

Образец	C(Ti), мас. %	Удельная поверхность (БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
SiO_2	0	557	0.99	0.03
TiO_2^{100}	59.9	35	0	0
TiO_2^{250}	59.9	230	0.27	0.07
TiO_2^{350}	59.9	90	0.27	0.02
TiO_2^{450}	59.9	59	0.27	0.02
TiO_2^{550}	59.9	50	0.26	0.02
TS-1	1.9	360	–	0.21
TSm-1	1.0	560	0.99	0.04
TSm-2	1.9	505	0.92	0.05
TSm-3	3.7	495	0.89	0.05

Таблица 2. Каталитические свойства титаносодержащих материалов в разложении H_2O_2 (10 мас. % кат-ра, $C_{H_2O_2} = 0.24$ моль/л, $C_{CH_3CN} = 19$ моль/л, $35^\circ C$, 20 мин)

Образец	C(Ti), мас. %	$X_{H_2O_2}$, %	$A_{H_2O_2}$, мкмоль / м ²
TiO ₂ ¹⁰⁰	59.9	67	57.4
TiO ₂ ²⁵⁰	59.9	72	9.3
TiO ₂ ³⁵⁰	59.9	54	18.0
TiO ₂ ⁴⁵⁰	59.9	41	20.8
TiO ₂ ⁵⁵⁰	59.9	43	25.8
TS-1	1.9	7	0.6
TSm-1	1.0	14	0.8
TSm-2	1.9	19	1.1
TSm-3	3.7	27	1.7

Ti(Ti–OH, Ti–O(H)–Ti), присутствующими в оксиде титана. Полученные нами результаты подтверждают такой вывод.

При синтезе аморфных титаносиликатов на стадии конденсации в результате взаимодействия гидроксильных групп комплексов металла с гидроксильными группами комплексов кремния также возможно внедрение атомов Ti в кремнеземную матрицу с частичной заменой атомов кремния в кремнекислородных тетраэдрах и образованием связи Ti–O–Si. В то же время комплексы титана могут осаждаться и в виде высокодисперсной фазы кристаллического гидроксида, а после его термообработки – фазы оксида, на по-

верхности которого формируются центры, активные в разложении пероксида водорода. По-видимому, с увеличением концентрации Ti в образцах серии TSm растет содержание фазы TiO₂ и как следствие повышается их активность в разложении пероксида водорода. Таким образом, изменением условий синтеза и содержания Ti можно регулировать состояние атомов титана в образцах титаносиликатов и, как следствие, каталитические свойства последних.

На рис. 1 приведены результаты влияния замены ацетонитрила тем же объемом воды на конверсию H_2O_2 в присутствии образцов TiO₂⁵⁵⁰, TSm-2 и TS-1. Видно, что конверсия H_2O_2 в ацетонитрильно-водном растворе ниже, чем в водном растворе. Можно предположить, что молекулы CH_3CN более полярные ($\eta = 3.5 D$), чем молекулы воды ($\eta = 1.8 D$), сильнее конкурируют с молекулами H_2O_2 ($\eta = 2.1 D$) за адсорбционные титаносодержащие центры на поверхности катализатора.

Как уже отмечалось, окислительные превращения ТБФ в ацетонитрильно-водных растворах H_2O_2 в присутствии титаносодержащих катализаторов в литературе не описаны, поэтому в предварительных опытах нами было показано, что в отсутствие катализатора превращений ТБФ и H_2O_2 не наблюдается. Следует отметить, что и без пероксида водорода ТБФ не претерпевает превращений ни на одном из исследованных образцов катализаторов. Состав газовой фазы (воздух или азот) не оказывает влияния на конверсию ТБФ и состав продуктов реакции. Таким образом, в исследованных условиях для окислительных превращений ТБФ в реакторе должны одновременно присутствовать, как катализатор, так и H_2O_2 .

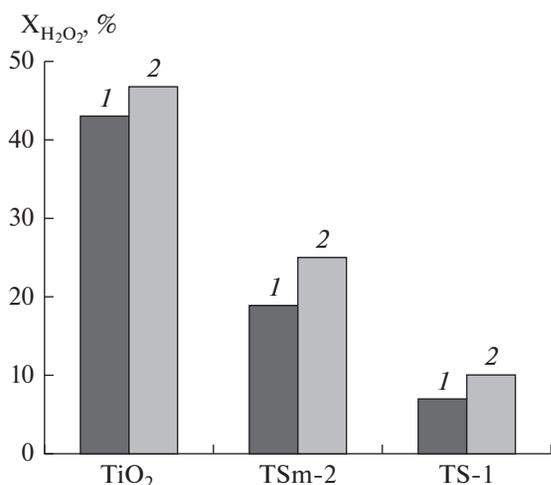


Рис. 1. Влияние растворителя (1 – (ацетонитрил + вода), 2 – вода) на конверсию H_2O_2 (10 мас. % катализатора, $C_{H_2O_2}^0 = 0.24$ моль/л, 5 мл растворителя, $35^\circ C$, 20 мин).

Таблица 3. Каталитические превращения ТБФ в присутствии образцов TiO_2 различного фазового состава (10 мас. % кат-ра, $C_{\text{ТБФ}}^0 = 0.12$ моль/л, $C_{\text{СН}_3\text{СN}} = 19$ моль/л, 75°C)

Образец	τ , мин	$C_{\text{ТБФ}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$X_{\text{ТБФ}}$, мол. %	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$, мол. %	$S_{\text{ТБПК}}$, мол. %	$S_{\text{ТБФЭ}}$, мол. %
TiO_2^{100}	20	без H_2O_2	0	–	0	0
	20	1/2	39	92	2	70
	60	1/2	57	93	2	65
	20	1/6	58	85	2	80
TiO_2^{250}	60	1/2	67	98	5	37
TiO_2^{350}	60	1/2	30	97	19	3.5
TiO_2^{450}	60	1/2	28	97	20	0.5
TiO_2^{550}	60	1/2	30	94	19	0

В табл. 3 приведены результаты исследования окислительных превращений ТБФ в присутствии оксидных соединений титана различного фазового состава. Видно, что в присутствии H_2O_2 на всех исследованных оксидах наблюдается превращение ТБФ. На образце гидратированного оксида титана (TiO_2^{100}) при увеличении продолжительности опыта с 20 до 60 мин значение конверсии ТБФ возрастает с 39 до 57 мол. %. При изменении соотношения $C_{\text{ТБФ}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ с 1/2 до 1/6 в пользу H_2O_2 конверсия ТБФ также возрастает с 39 до 58 мол. % при той же продолжительности опыта. Конверсия H_2O_2 в этих экспериментах составляет 85–93%.

Необходимо отметить, что основным продуктом превращения ТБФ в присутствии гидратированной (TiO_2^{100}) и аморфной (TiO_2^{250}) форм оксида титана является ди-4-*трет*-бутилфениловый эфир (ТБФЭ). Максимальное значение селективности последнего составляет 80 мол. %, а селективность образования ТБПК не превышает 2 мол. %. Кроме того, образуются высокомолекулярные продукты окислительной конденсации ТБФ (производные хроманов, хроменов, флованов – смолы). Их элементный состав соответствует формуле $\text{C}_{\text{H}_{2.0-2.4}\text{O}_{0.6-0.8}}$, а селективность образования изменяется от 18 до 81 мол. %.

На аморфном образце оксида титана (TiO_2^{250}) конверсия ТБФ в сопоставимых условиях выше, чем на образце TiO_2^{100} , по-видимому, из-за большей удельной поверхности (табл. 1). В то же время значение селективности образования ТБФЭ ($S_{\text{ТБФЭ}}$) существенно ниже и не превышает 37 мол. %, а основным продуктом превращения ТБФ становятся смолы.

На образцах анатаза в тех же условиях эксперимента конверсия ТБФ уменьшается до 28–30%. При этом значение $S_{\text{ТБФЭ}}$ еще ниже, чем на аморфном TiO_2 , а на образце TiO_2^{550} в продуктах реакции эфир не обнаружен. На образцах TiO_2 после термообработки в интервале температур от 350 до 550°C селективности образования ТБПК, гидрохинона и хинона составляют не более 20; 1 и 3 мол. % соответственно. Основным продуктом превращения ТБФ также являются смолы.

Расчеты показывают, что значения степеней превращения H_2O_2 , указанные в табл. 3, гораздо выше, чем необходимо для окислительных превращений ТБФ. Следовательно, параллельно происходит разложение молекул окислителя до молекул воды и кислорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при последовательном переходе от гидратированного к аморфному оксиду титана, а затем к анатазу происходит трансформация каталитически активных центров поверхности указанных материалов, приводящая к изменению каталитических свойств последних в превращении ТБФ в ацетонитрильно-водных растворах H_2O_2 . Однако, в основном формируются центры, которые каталитически активны в окислительной конденсации ТБФ и разложении пероксида водорода. При этом селективности образования ТБФЭ и смол могут достигать 80 и 81 мол. % соответственно, а максимальная селективность образования ТБПК не превышает 20 мол. %.

Результаты исследования каталитических свойств синтезированных образцов титаносиликатов в окислительных превращениях ТБФ в ацетонитрильно-водных растворах H_2O_2 представлены на рис. 2. Видно, что конверсия ТБФ в присутствии образца TS-1 не превышает 3 мол. %. Низкая активность кристаллического микропо-

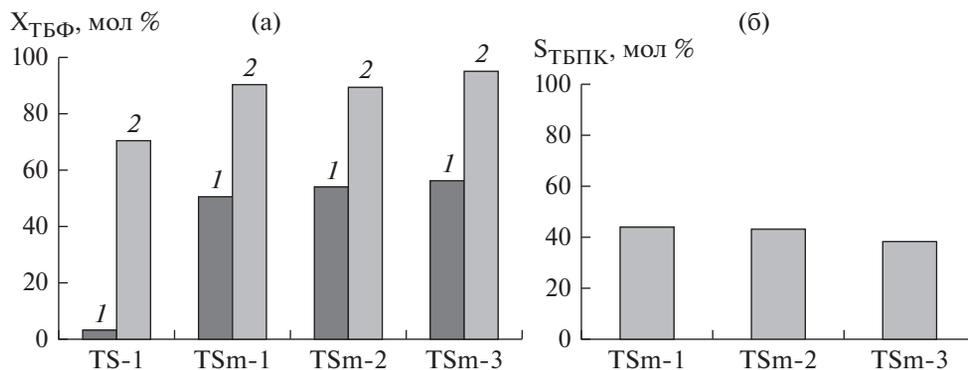


Рис. 2. Конверсии ТБФ – 1 и H₂O₂ – 2 (а), селективность образования ТБПК (б) в присутствии образцов титаносиликатов: 10 мас. % кат-ра; 75°C; 1 ч.

ристого титаносиликата в превращении ТБФ обусловлена пространственными ограничениями для диффузии молекул последнего к каталитически активным центрам. Для значительно меньших по размеру молекул H₂O₂ они остаются доступными. О чем свидетельствует весьма высокая конверсия окислителя за счет его разложения в порах образца TS-1.

На образце TSm-2 в указанных на рис. 2 условиях конверсия ТБФ составляет 55 мол. %. Следует отметить, что на образцах серии TSm ТБФЭ не образуется. Селективность образования ТБПК составляет 44 мол. %. В продуктах превращения ТБФ также присутствуют смолы. Однако селективность их образования меньше, чем на образцах анатаза при тех же степенях превращения. Меньше и вклад реакции разложения молекул окислителя до молекул воды и кислорода.

С повышением содержания титана с 1.0 до 3.7 мас. % (переход от образца TSm-1 к образцу TSm-3) значения конверсий ТБФ незначительно возрастают – с 51 до 57 мол. %, тогда как селективности образования ТБПК понижаются с 45 до 38 мол. %.

Таким образом, синтезированные в данной работе мезопористые титаносиликаты, более селективны в образовании ТБПК, чем образцы оксидных соединений титана различного фазового состава (табл. 2).

Результаты исследования влияния температуры, содержания катализатора в реакционной смеси и мольного соотношения ТБФ/H₂O₂ на конверсии ТБФ и H₂O₂, а также селективности образования ТБПК и смол при различных продолжительностях эксперимента в присутствии образца TSm-2 представлены в табл. 4.

Видно, что в присутствии 2.5% титаносиликата при 35°C конверсии ТБФ и H₂O₂ минимальные (11 и 23 мол. % соответственно, за 60 мин). Повы-

шение температуры до 75°C приводит к увеличению конверсии ТБФ и H₂O₂ более чем в 3 раза (до 38 и 76 мол. % соответственно). Повышение температуры с 35 до 75°C также приводит к увеличению селективности образования ТБПК: с 35 до 42 мол. % за 60 мин реакции при соответствующем повышении конверсии ТБФ с 11 до 38 мол. %. Максимальная селективность образования ТБПК в присутствии 2.5% катализатора составляет 42 мол. % при 38 мол. %-ной конверсии ТБФ при 75°C.

В присутствии 10% катализатора повышение температуры с 35 до 75°C приводит к повышению конверсии ТБФ с 25 до 54 мол. % и H₂O₂ с 41 до 89% за 60 мин. В аналогичных условиях реакции (температура, продолжительность) увеличение концентрации катализатора с 2.5 до 10% привело к существенному повышению выхода целевого продукта: значения селективности образования ТБПК выше при более высоких конверсиях ТБФ (максимальная S_{ТБПК} 52 мол. % при X_{ТБФ} 38 мол. %).

Увеличение содержания катализатора с 10 до 15% позволяет сохранить достаточно высокие значения селективности образования ТБПК (53 мол. %) при более высокой конверсии ТБФ (42 мол. %). Увеличение количества окислителя (повышение мольного соотношения ТБФ/H₂O₂ с 1/2 до 1/4) приводит к некоторому увеличению конверсии ТБФ (с 42 до 46 мол. %), однако селективность образования ТБПК при этом значительно падает (с 53 до 43 мол. %).

Известно [14], что для уменьшения степени гомолитического разложения H₂O₂ (что приводит к образованию радикальных оксо-интермедиатов и является причиной неселективного окисления) благоприятно использование полярного растворителя. Кроме того, по аналогии с окислением фенола водными растворами H₂O₂ на TS-1, можно предположить, что реакция селективного окисления ТБФ в ТБПК с участием гидроперок-

Таблица 4. Влияние температуры реакции и содержания катализатора TSm-2 на конверсии ТБФ и H₂O₂, селективность образования ТБПК ($C_{\text{ТБФ}}^0 = 0.12$ моль/л, $C_{\text{СН}_3\text{CN}} = 19$ моль/л)

$C_{\text{cat}}, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	ТБФ/H ₂ O ₂ , мол.	τ , мин	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$, мол. %	$X_{\text{ТБФ}}$, мол. %	$S_{\text{ТБПК}}$, мол. %
2.5	35	1/2	20	10	8	10
			60	23	11	35
	50	1/2	20	16	9	16
			60	35	16	36
	75	1/2	20	43	16	27
			60	76	38	42
10	35	1/2	20	22	15	31
			60	41	25	47
	50	1/2	20	39	28	38
			60	79	38	52
	75	1/2	20	51	35	38
			60	89	54	43
15	50	1/2	20	58	36	53
			60	92	42	53
		1/4	20	52	37	39
			60	79	46	43

сокомплексов титана также протекает по механизму электрофильного замещения, для которого существует ряд рекомендованных растворителей: вода, метанол, этанол, уксусная кислота, ацетон, ацетонитрил, ДМСО, ДМФА, нитрометан, сульфолан [18]. На рис. 3 представлены результаты по изучению реакции окисления ТБФ водными растворами H₂O₂ в присутствии образца TSm-2 в среде различных растворителей (ацетонитрил, ацетон, этанол). В среде таких растворителей как ацетон и этанол конверсии ТБФ близки, селективность образования ТБПК в ацетоне выше, чем в этаноле. С наибольшей конверсией ТБФ (54 мол. %) и наибольшей селективностью образования ТБПК (43 мол. %) реакция протекает в среде ацетонитрила.

На основании полученных экспериментальных данных была предложена последовательно-параллельная схема химических превращений при гетерогенно-каталитическом окислении

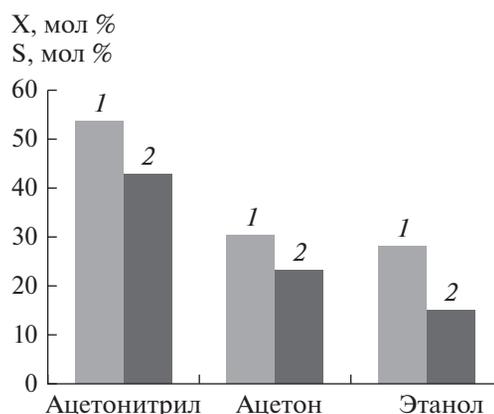
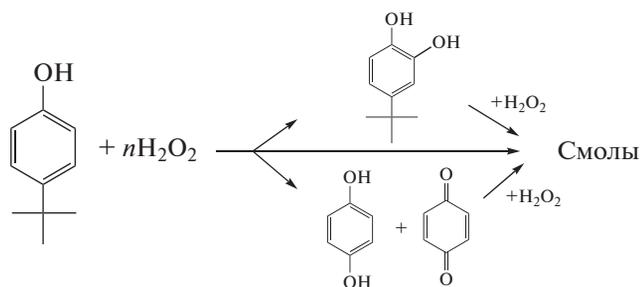


Рис. 3. Влияние типа растворителя на конверсию ТБФ (1) и селективность образования ТБПК (2) в присутствии образца TSm-2 (10 мас. % кат-ра, $C_{\text{ТБФ}}^0 = 0.12$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.24$ моль/л; 75°C, 60 мин.)

ТБФ водными растворами H_2O_2 в присутствии титаносиликатных катализаторов.



Окисление ТБФ водными растворами пероксида водорода на титаносиликатах.

В результате исследования влияния химического и фазового состава титаносодержащих пористых материалов на их каталитическую активность в разложении H_2O_2 и окислении 4-*трет*-бутилфенола в ацетонитрильно-водных растворах показано, что мезопористые титаносиликаты, содержащие от 1.0 до 3.7 мас. % Ti, по своей активности уступают оксидным соединениям титана, а по селективности образования 4-*трет*-бутилпирокатехина превосходят. Установлено, что в исследованных условиях максимальная селективность образования 4-*трет*-бутилпирокатехина не превышает 53 мол. %, и достигается в присутствии 15 мас. % мезопористого титаносиликата (1.9 мас. % Ti) при $50^\circ C$ в течение 1 часа при конверсии 4-*трет*-бутилфенола равной 42 мол. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФ – DSF № 16-43-02010 “Разработка новых гетерогенно-каталитических способов синтеза важнейших N-гетероциклических соединений”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гоготов А.Ф., Амосов В.В., Таюрский В.А., Иванова А.В., Войтик В.С., Станкевич В.К. // Производство и использование эластомеров. 2002. № 1. С. 3.
2. Гоготов А.Ф., Амосов В.В., Иванова А.В., Баранов О.И., Пученин Е.В., Вавилов А.В., Станкевич В.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 3. С. 31.
3. Пономаренко В.И., Толстикова Г.А., Чаусов С.А., Ирхин Б.Л., Левандовский Б.Т. // Пат. 2178446 СССР. 1978
4. Xamis J., Nasek J. // Chem. prumysl. 1964. № 14. P. 245.
5. Taramasso M., Perego G., Notari B. // Пат. 4410501 США. 1983
6. Clerici M.G., Kholdeeva O.A. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. Canada, New Jersey: Wiley, 2013. p. 546.
7. Веклов В.А., Кутенов Б.И., Талипова Р.Р., Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Дроздов В.А. // Пат. 2420455 РФ. 2009.
8. Веклов В.А., Кутенов Б.И., Талипова Р.Р., Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Дроздов В.А. // Пат. 2422361 РФ. 2009.
9. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения М.: Госхимиздат, 1951. 477 с.
10. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В двух книгах: кн. 2. М.: Химия, 1990. с. 480.
11. Biz S., Occelli M.L. // Catal. Rev. – Sci. Eng. 1998. V. 40. № 3. P. 329.
12. Beck C., Mallat T., Burgi T. // J. of Catalysis. 2001. V. 204. P. 428.
13. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. U.K., L.: Academic Press, 1990. P. 908.
14. Ratnasamy P., Srinivas D., Knozinger H. // Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 169.
15. Yoon C.W., Hirsekorn K.F., Neidig M.L., Yang X., Tilley T.D. // ACS Catal. 2011. P. 1665.
16. Notari B. // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 253.
17. Ratnasamy P., Srinivas D., Knozinger H. // Adv. Catal. 2004. V. 48. P. 1.
18. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991, 763 с.