

УДК 542.943-92:661.882

ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА В РАСТВОРАХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ© Р. Р. Талипова¹, Р. У. Харрасов^{1*}, И. Е. Алехина², О. В. Магаев³¹Институт нефтехимии и катализа Уфимского научного центра РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.²Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.³Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 36.

E-mail: xarrasov2010@yandex.ru

Изучено окисление 4-трет-бутилфенола в 4-трет-бутилпирокатехин 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 4-трет-бутилфенола из-за пространственных ограничений для диффузии молекул субстрата к каталитически активным центрам. Мезопористые титаносиликаты более селективны в образовании 4-трет-бутилпирокатехина, чем образцы оксидных соединений титана. Установлено влияние содержания мезопористого титаносиликата в реакционной смеси, температуры и продолжительности эксперимента на конверсию 4-трет-бутилфенола и селективность образования 4-трет-бутилпирокатехина.

Ключевые слова: 4-трет-бутилфенол, окисление, гетерогенный катализ, 4-трет-бутилпирокатехин, титаносиликаты.

Введение

4-трет-бутилпирокатехин (ТБПК) находит широкое применение в качестве ингибитора полимеризации диеновых углеводородов, стабилизатора полимерных материалов и непредельных 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: сначала щелочным плавлением о-хлорфенола или о-фенилсульфокислоты получают пирокатехин, который затем алкилируют на катионите КУ-2 с изобутиловым спиртом. Недостатками описанного процесса являются: 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 H_2O_2 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. Данная 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

Превращение ТБФ в растворах пероксида водорода изучали в присутствии образцов оксида титана различного фазового состава, а также образцов мезопористых аморфных и кристаллического микропористого титаносиликатов. Образцы $TiO_2 \cdot nH_2O$, обозначенные как TiO_2^{100} , TiO_2^{250} , TiO_2^{350} , TiO_2^{450} и TiO_2^{550} , получены гидролизом $TiCl_4$ в аммиачно-спиртовом растворе с последующими стадиями отмывки от NH_4Cl и термообработки при различных температурах (100–550 °С). Образцы мезопористых аморфных титаносиликатных катализаторов приготовлены золь-гель способом с использованием доступных смесей олигоэтоксисилоксанов и спиртовых растворов солей титана [7, 8]. Полученные образцы подвергали термообработке при 550 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Содержание титана в образцах составляло 1.0; 1.9 и 3.7 мас.% (серия TSm). По той же методике из смеси олигоэтоксисилоксанов получен образец SiO_2 . Образец кристаллического титаносиликата TS-1 с 1.9 мас.% титана синтезирован по методике, описанной в работе [5].

Составы полученных титаносиликатов анализировали на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

* автор, ответственный за переписку

Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 с фокусировкой гониометра по методу Брэгга-Брентано с использованием MoK_α – излучения (35 кВ, 30 мА). Общий вид рентгенограмм снимался с шагом сканирования 0.02° и временем экспозиции в каждой точке, равным 5 сек. Качественный и количественный фазовый анализ проводился с использованием пакетов программ PDWin (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) для первичной обработки данных и программы Re&Se (метод RIR) с порошковой базой данных PDF-2 ICDD 2011.

Для оценки внедрения атомов титана в силикатный каркас использовали ИК-Фурье-спектрометр Advance BRUKER Vertex 70V. Образцы пресовали в таблетку с KBr, помещали в кювету и прокачивали при 500°C после чего снимали ИК-спектры поглощения в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 K) на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350°C . Удельная поверхность рассчитана по BET при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВЖН, общий объем пор определен по ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор в присутствии мезопор определяли методом Хэлси [9].

Эксперименты по превращению ТБФ 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, после чего 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 ($C^0_{\text{ТБФ}}/C^0_{\text{H}_2\text{O}_2}$) – 1/2 и 1/6. Эксперименты проводили при 35, 50 и 75°C в присутствии 2.5–15% катализатора от массы реакционной смеси. Продолжительность опытов составляла 20–60 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 [10]. 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, условия анализа: обращенно-

фазная колонка №K20050133, фаза Zorbax C18, элюент $70\text{CH}_3\text{CN}/30\text{H}_2\text{O} + 0.01\text{CH}_3\text{COOH}$, скорость элюента 0.7 мл/мин, давление 60 бар, УФ-детектор, $\lambda = 275\text{ нм}$. Расчет состава проводили с учетом калибровочных коэффициентов. В качестве внутреннего стандарта использовали бифенил. У высокомолекулярных продуктов окислительной конденсации ТБФ определяли элементный состав [11].

Результаты и их обсуждение

По данным РФА образец $\text{TiO}_2^{100^\circ}$ является гидратированным оксидом титана. Образец $\text{TiO}_2^{250^\circ}$ рентгеноаморфен, тогда как образцы $\text{TiO}_2^{350^\circ}$, $\text{TiO}_2^{450^\circ}$ и $\text{TiO}_2^{550^\circ}$ представляют собой анатаз.

На дифрактограмме аналога TS-1 присутствуют рефлексы при следующих значениях 2θ : 7.9; 8; 8.8; 8.9; 23.0; 24.4 и 29.3, которые характерны для указанного выше кристаллического микропористого титаносиликата [5].

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

В ИК-спектрах TS-1 и образцов серии TSm присутствует полоса поглощения при $\sim 960\text{ см}^{-1}$, которая свидетельствует об образовании связи Ti-O-Si [12].

В табл. 1 представлены характеристики пористой структуры образцов, исследованных в данной работе в качестве катализаторов в реакции окисления ТБФ водными растворами пероксида водорода. Видно, что у гидратированного оксида титана микро- и мезопоры отсутствуют. У образцов TiO_2 , прокаленных при 250, 350, 450 и 550°C , объемы мезопор близки и составляют $0.26\text{--}0.27\text{ см}^3/\text{г}$. Объемы микропор уменьшаются с $0.07\text{ см}^3/\text{г}$ у образца $\text{TiO}_2^{250^\circ}$ до $0.02\text{ см}^3/\text{г}$ у образца $\text{TiO}_2^{550^\circ}$. Как следствие, удельная поверхность убывает в ряду образцов $\text{TiO}_2^{250^\circ}$, $\text{TiO}_2^{350^\circ}$, $\text{TiO}_2^{450^\circ}$, $\text{TiO}_2^{550^\circ}$ от 230 до $50\text{ м}^2/\text{г}$. Изменение характеристик пористой структуры происходит как за счет фазового перехода, так и частичного спекания структуры пористого материала.

Таблица 1

Характеристики пористой структуры синтезированных образцов

Образец	Содержание 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
$\text{TiO}_2^{100^\circ}$	59.9	35	0	0
$\text{TiO}_2^{250^\circ}$	59.9	230	0.27	0.07
$\text{TiO}_2^{350^\circ}$	59.9	90	0.27	0.02
$\text{TiO}_2^{450^\circ}$	59.9	59	0.27	0.02
$\text{TiO}_2^{550^\circ}$	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

Для образца TS-1 характерна изотерма адсорбции-десорбции азота типа I по классификации Брунауэра [9] без петли гистерезиса. Такая изотерма свойственна микропористым материалам. Изотермы образцов TSm имеют петлю гистерезиса H1 по классификации ИЮПАК [9]. Такие петли характерны для пористых систем, сочетающих мезо- и макропоры.

Размер пор полученных мезопористых материалов, определенный по ВЖН, лежит в области от 2 до 7 нм. Объем микропор, определенный t -методом, близок к нулю. Таким образом, 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 TiO_2 в мезопористых аморфных титаносиликатах происходит незначительное уменьшение удельной поверхности и суммарного объема пор. Такое изменение характеристик пористой структуры в работе [13] объясняется тем, что с увеличением в титаносиликате содержания металла часть последнего может находиться в виде отдельной фазы оксида, которая приводит к изменениям в пористой структуре.

Как уже отмечалось, окисление ТБФ водными растворами пероксида водорода в присутствии титаносодержащих катализаторов в литературе не описано, поэтому в предварительных опытах было показано, что в отсутствие катализатора превращения 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 превращения последнего в реакторе должны одновременно присутствовать, как катализатор, так и H_2O_2 .

Как и в разложении пероксида водорода, так в окислении ТБФ оксид кремния не активен.

В *табл. 2* приведены результаты исследования окисления 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 $X_{ТБФ}$ возрастает с 39 до 57%. При изменении соотношения $C_{ТБФ}/C_{H_2O_2}$ с 1/2 до 1/6 в пользу H_2O_2 $X_{ТБФ}$ также возрастает с 39 до 58% при той же продолжительности опыта. Конверсия пероксида водорода в этих экспериментах составляет 85–93%.

Необходимо отметить, что основным продуктом превращения ТБФ является 4-*трет*-бутилфениловый эфир (ТБФЭ). Максимальное значение селективности последнего составляет 80%, а селективность образования ТБПК не превышает 2%. Кроме того, образуются высокомолекулярные про-

дукты окислительной конденсации ТБФ (производные хроманов, хроменов, флованов – смолы). Их элементный состав соответствует формуле $CH_{2.2}O_{0.8}$, а селективность образования изменяется от 18 до 81%.

Таблица 2

Каталитические превращения ТБФ в присутствии образцов TiO_2

Образец	τ , мин	$C_{ТБФ} / C_{H_2O_2}$	$X_{ТБФ}$, мол. %	$X_{H_2O_2}$, мол. %	S _{ТБПК} , мол. %	S _{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

(10 мас. % кат-ра, $C_{ТБФ}^0=0.12$ моль/л, $C_{CH_3CN}=19$ моль/л, 75 °С)

На аморфном образце оксида титана (TiO_2^{250}) конверсия 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 ($S_{ТБФЭ}$) существенно ниже и не превышает 37%, а основным продуктом превращения ТБФ становятся смолы.

На образцах анатаза в тех же условиях эксперимента конверсия ТБФ уменьшается до 28–30%. При этом резко снижается значение $S_{ТБФЭ}$ и на образце TiO_2^{550} в продуктах реакции его не обнаружено. На образцах TiO_2 после термообработки в интервале температур от 350 до 550 °С селективности образования ТБПК, гидрохинона и хинона составляют не более 20; 1 и 3%, соответственно. Основным продуктом превращения ТБФ также являются смолы.

Расчеты показывают, что значения степеней превращения H_2O_2 , указанные в *табл. 2*, 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, которая приводит 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%, соответственно, а максимальная селективность образования ТБПК не превышает 20%.

Результаты исследования каталитических свойств синтезированных образцов титаносиликатов в окислении ТБФ водными растворами H_2O_2 представлены на *рис. 1*. Видно, что конверсия ТБФ в присутствии образца TS-1 не превышает 3 мол.%. Низкая активность кристаллического микропористого титаносиликата в превращении ТБФ обусловлена пространственными ограничениями для диффузии молекул последнего к каталитически активным центрам. Для значительно меньших по размеру молекул H_2O_2 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. 1* условиях конверсия ТБФ составляет 54 мол.%. Следует отметить, что на образцах серии TSm ТБФЭ не образуется. Селективность образования ТБПК составляет 43 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 56 мол.%, тогда как селективности образования ТБПК понижаются с 44 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*).

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 (*рис. 2*).

Последующее взаимодействие гидропероксокомплексов титана I и II с молекулами субстрата приводит к селективному окислению органических соединений [16]. Комплексы III, в основном, разлагаются до O_2 и H_2O . По-видимому, при взаимодействии молекул H_2O_2 с поверхностью анатаза преимущественно образуются комплексы III, а не комплексы типа I и II. В результате основная часть окислителя разлагается, а не участвует в селективном окислении ТБФ.

Последующее взаимодействие гидропероксокомплексов титана I и II с молекулами субстрата приводит к селективному окислению органических соединений [16]. Комплексы III, в основном, разлагаются до O_2 и H_2O . По-видимому, при взаимодействии молекул H_2O_2 с поверхностью анатаза преимущественно образуются комплексы III, а не комплексы типа I и II. В результате основная часть окислителя разлагается, а не участвует в селективном окислении ТБФ.

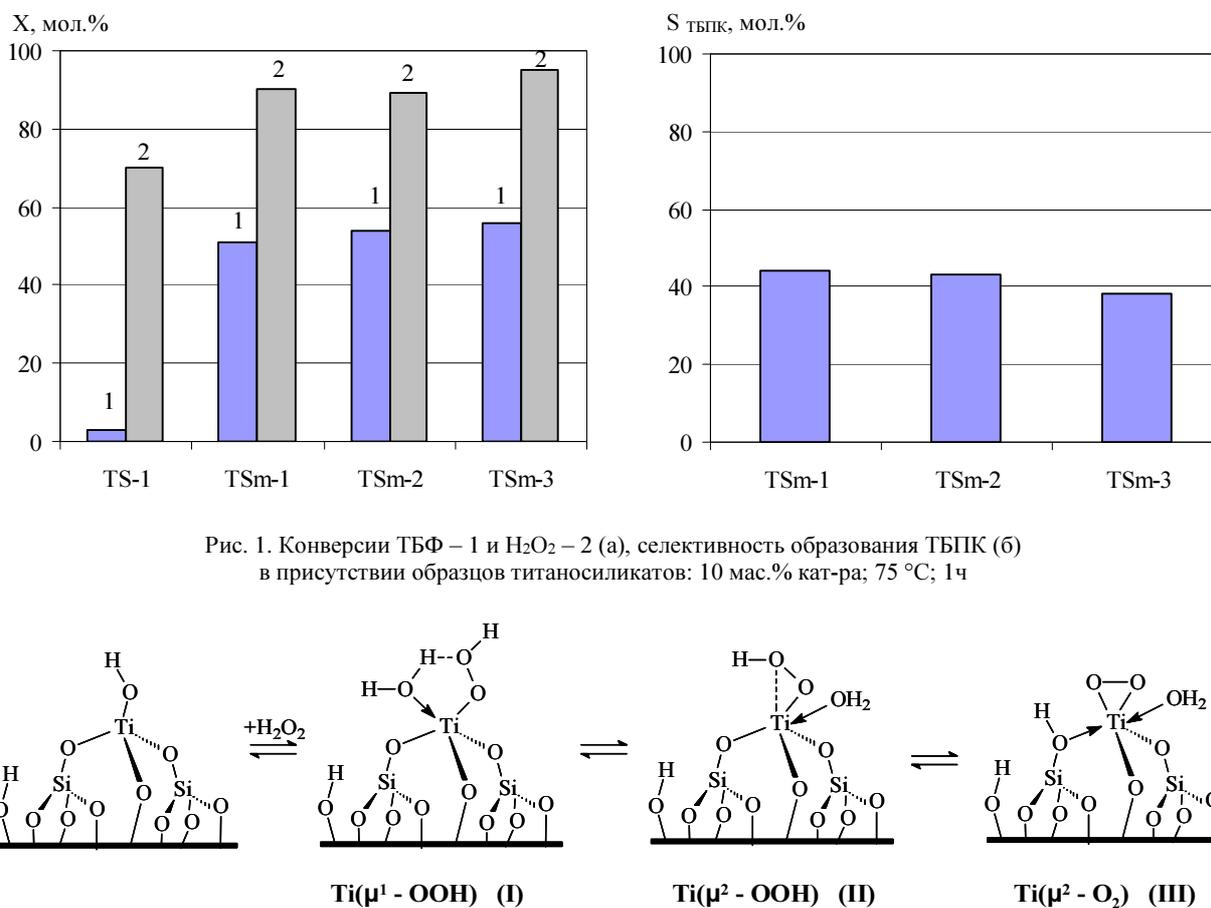


Рис. 1. Конверсии ТБФ – 1 и H_2O_2 – 2 (а), селективность образования ТБПК (б) в присутствии образцов титаносиликатов: 10 мас.% кат-ра; 75 °С; 1ч

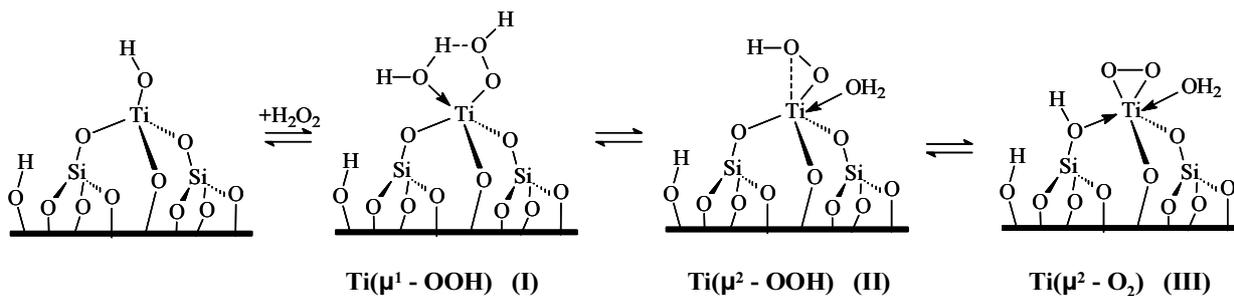


Рис. 2. Схема реакции окисления органических соединений водными растворами H_2O_2 в присутствии титаносиликатных катализаторов.

В работе [14] утверждается, что в кристаллическом микропористом титаносиликате TS-1 центрами, с которыми молекулы H_2O_2 образуют гидропероксокомплексы титана типа I и II, являются атомы Ti(IV), изоморфно замещающие атомы кремния в кристаллической решетке титаносиликата. При золь-гель синтезе аморфных мезопористых титаносиликатов также возможно внедрение атомов металла в кремнеземную матрицу с частичной заменой атомов кремния в кремнекислородных тетраэдрах и образованием связей $-Ti-O-Si-$ в результате взаимодействия гидроксильных групп комплексов металла с гидроксильными группами комплексов кремния на стадии конденсации. В то же время комплексы титана могут осаждаться и в виде высокодисперсной фазы кристаллического гидроксида, а после его термообработки – фазы оксида, на поверхности которого формируются центры, активные в разложении пероксида водорода. По-видимому, с увеличением концентрации Ti в образцах серии TSm растет содержание фазы TiO_2 и как следствие снижается селективность образования ТБПК.

Результаты исследования влияния температуры и содержания образца катализатора TSm-2 в реакционной смеси на конверсии ТБФ и H_2O_2 , а также селективности образования ТБПК и смол при

различных продолжительностях эксперимента представлены в *табл. 3*.

Видно, что в присутствии 2.5% титаносиликата при 35 °С конверсии ТБФ и H_2O_2 минимальные (11 и 23%, соответственно, за 60 мин.). Повышение температуры до 75 °С приводит к увеличению конверсии ТБФ и H_2O_2 более чем в 3 раза (до 38 и 76%, соответственно). Повышение температуры с 35 до 75 °С также приводит к увеличению селективности образования ТБПК: с 35 до 42% за 60 мин. реакции при соответствующем повышении конверсии ТБФ с 11 до 38%. Максимальная селективность образования ТБПК в присутствии 2.5% катализатора составляет 42% при 38%-ной конверсии ТБФ при 75 °С.

В присутствии 10% катализатора повышение температуры с 35 до 75 °С приводит к повышению конверсии ТБФ и H_2O_2 с 25 до 54 и с 58 до 89% за 60 мин., соответственно. 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% при $X_{ТБФ}$ 38%).

Увеличение содержания катализатора с 10 до 15% позволяет сохранить достаточно высокие зна-

Таблица 3

Влияние температуры реакции и содержания катализатора на конверсии ТБФ и H_2O_2 , селективность образования ТБПК

S_{cat} , %	T , °С	τ , мин	$X(H_2O_2)$, %	$X_{ТБФ}$, %	$S_{ТБПК}$, %	$S_{смоль}$, %
2.5	35	20	10	8	10	90
		40	18	10	19	81
		60	23	11	35	65
	50	20	16	9	16	84
		40	26	14	26	74
		60	35	16	36	64
	75	20	43	16	27	73
		40	61	30	38	62
		60	76	38	42	58
10	35	20	22	15	31	69
		40	33	21	40	60
		60	41	25	47	53
	50	20	39	28	38	62
		40	61	35	45	55
		60	79	38	52	48
	75	20	51	35	38	62
		40	74	48	40	60
		60	89	54	43	57
15	35	20	21	21	43	57
		40	40	29	43	57
		60	58	32	48	52
	50	20	58	36	53	47
		40	75	40	53	47
		60	92	42	53	47

($C^0_{ТБФ}=0.12$ моль/л, $C^0(H_2O_2)=0.24$ моль/л; $C_{CH_3CN}=19$ моль/л)

чения селективности образования ТБПК (48 и 53% при 35 и 50 °С, соответственно) при более высокой конверсии ТБФ (32 и 42% при 35 и 50 °С, соответственно).

В изученных условиях конверсия H_2O_2 изменяется от 10 до 92%.

Выводы

Таким образом:

1. Обнаружено, что изменением фазового состава оксидных соединений титана можно регулировать каталитические свойства последних в превращении 4-трет-бутилфенола в ацетонитрильно-водных растворах H_2O_2 . При этом максимальная селективность образования 4-трет-бутилфенилового эфира достигает 80%, а максимальная селективность образования 4-трет-бутилпирокатехина не превышает 20%.

2. Установлено, что кристаллический микропористый титаносиликат малоактивен в превращении 4-трет-бутилфенола в ацетонитрильно-водных растворах H_2O_2 из-за пространственных ограничений для диффузии молекул субстрата в каналы указанного катализатора.

3. Показано, что синтезированные в данной работе мезопористые титаносиликаты, содержащие от 1.0 до 3.7 мас.% титана, по своей активности в указанных выше превращениях не уступают оксидным соединениям титана, а по селективности образования 4-трет-бутилпирокатехина превосходят в несколько раз.

4. Установлено, что максимальная селективность образования 4-трет-бутилпирокатехина (53 мол.%) достигается в присутствии 15 мас.% мезопористого титаносиликата (1.9 мас.% Ti) при температуре 50 °С за 60 мин. реакции при конверсии 4-трет-бутилфенола равной 42 мол.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гоготов А. Ф., Амосов В. В., Таюрский В. А., Иванова А. В., Войтик В. С., Станкевич В. К. Опыт-промышленные испытания третбутилпирокатехина в качестве ингибитора полимерообразования в пироконденсатах // Производство и использование эластомеров. 2002. №1. С. 3–9.
2. Гоготов А. Ф., Амосов В. В., Иванова А. В., Баранов О. И., Пученин Е. В., Вавилов А. В., Станкевич В. К. Промышленные испытания третбутилпирокатехина в качестве ингибитора в производствах ЭП-300 и «Пиротол» Ангарского завода полимеров // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №3. С. 31–33.
3. Пат. 2178446 СССР. Способ получения 4-трет-бутилпирокатехина / Пономаренко В. И., Толстиков Г. А. Заявлено 07.10.1975. Оpubл. 15.02.1978.
4. Xamis J., Nasek J. Алкилирование пирокатехина // Chem. prumyst. 1964. No. 14. P. 245.
5. Патент 4410501 США // М. Taramasso, G. Perego, B. Notari. 1983.
6. Clerici M. G., Kholdeeva O. A. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. Canada, New Jersey: Wiley&Sons., 2013. 546 p.
7. Веклов В. А., Кутепов Б. И., Талипова Р. Р., Григорьева Н. Г., Джемилев У. М., Дроздов В. А. Пат. 2420455 РФ. 2009.
8. Веклов В. А., Кутепов Б. И., Талипова Р. Р., Григорьева Н. Г., Джемилев У. М., Дроздов В. А. Пат. 2422361 РФ. 2009.
9. Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. 1999.
10. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М. Е. Позина. М.: Госхимиздат, 1951. 477 с.
11. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: В двух книгах: кн. 2. М.: Химия, 1990. 480 с.
12. Beck C., Mallat T., Burgi T. // J. of Catalysis. 2001. Vol. 204. P. 428–439.
13. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. London: Academic Press, 1990. 908 p.
14. Ratnasamy P., Srinivas D., Knozinger H. Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves // Adv. Catal. 2004. No. 48. P. 1–169.
15. Chang Won Yoon, Kurt F. Hirsekorn, Michael L. Neidig, Xinzhen Yang, T. Don Tilley Mechanism of the Decomposition of Aqueous Hydrogen Peroxide over Heterogeneous TiSBA15 and TS-1 Selective Oxidation Catalysts: Insights from Spectroscopic and Density Functional Theory Studies // ACS Catal. 2011. P. 1665–1678.
16. Notari B., Microporous Crystalline Titanium Silicates // Adv. Catal. 1996. No. 41. P. 253–334.

Поступила в редакцию 10.06.2014 г.

CONVERSION OF 4-*TERT*-BUTYLPHENOL IN HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS ON TITANIUM-CONTAINING MATERIALS

© R. R. Talipova¹, R. U. Kharrasov^{1*}, I. E. Alekhina², O. V. Magaev³

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Oktyabrya ave., 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State University
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*National Research Tomsk State University
36 Lenin ave., 634050 Tomsk, Russia.*

*Phone: +7 (347) 284 27 50.
E-mail: xarrasov2010@yandex.ru*

Oxidative conversion of 4-*tert*-butylphenol into 4-*tert*-butylpyrocatechol in hydrogen peroxide solutions in the presence of titanium oxide samples with different phase contents has been studied as well as samples of crystalline and amorphous titanosilicates. We have shown that microporous titanosilicate TS-1 has low activity in the mentioned conversion due to the steric hindrances for diffusion of substrate molecules to the catalytically active centers. Mesoporous titanosilicates are more selective at 4-*tert*-butylpyrocatechol formation than titanium oxide samples. The effect of mesoporous titanosilicate, temperature and duration of the experiments on the conversion have been studied.

Keywords: 4-*tert*-butylphenol, oxidation, heterogeneous catalysis, 4-*tert*-butylpyrocatechol, titanium compounds.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Gogotov A. F., Amosov V. V., Tayurskii V. A., Ivanova A. V., Voitik B. C., Stankevich V. K. *Proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov*. 2002. No. 1. Pp. 3–9.
2. Gogotov A. F., Amosov V. V., Ivanova A. V., Baranov O. I., Puchenin E. V., Vavilov A. V., Stankevich V. K. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2004. No. 3. Pp. 31–33.
3. Pat. 2178446 SSSR. *Sposob polucheniya 4-tret-butilpirokatekhina* / Ponomarenko V. I., Tolstikov G. A. *Zayavleno* 07.10.1975. *Opubl.* 15.02.1978.
4. Xamis J., Nasek J. *Chem. prumyst.* 1964. No. 14. Pp. 245.
5. Patent 4410501 SShA M. Taramasso, G. Perego, B. Notari. 1983
6. Clerici M. G., Kholdeeva O. A. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*. Canada, New Jersey: Wiley&Sons., 2013.
7. Veklov V. A., Kutepov B. I., Talipova R. R., Grigor'eva N. G., Dzhemilev U. M., Drozdov V. A. *Pat.* 2420455 RF. 2009.
8. Veklov V. A., Kutepov B. I., Talipova R. R., Grigor'eva N. G., Dzhemilev U. M., Drozdov V. A. *Pat.* 2422361 RF. 2009.
9. Karnaukhov A. P. *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov* [Adsorption. Texture of Dispersed and Porous Materials]. Novosibirsk: Nauka. 1999.
10. *Perekis' vodoroda i perekisnye soedineniya* [Hydrogen Peroxide and Peroxide Compounds]. Ed. M. E. Pozina. Moscow: Goskhimizdat, 1951.
11. Pilipenko A. T., Pyatnitskii I. V. *Analiticheskaya khimiya: V dvukh knigakh: kn. 2* [Analytical Chemistry: In 2 Volumes: Vol. 2]. M.: Khimiya, 1990.
12. Beck C., Mallat T., Burgi T. *J. of Catalysis*. 2001. Vol. 204. Pp. 428–439.
13. Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. London: Academic Press, 1990.
14. Ratnasamy P., Srinivas D., Knozinger H. *Adv. Catal.* 2004. No. 48. Pp. 1–169.
15. Chang Won Yoon, Kurt F. *ACS Catal.* 2011. Pp. 1665–1678.
16. Notari B. *Adv. Catal.* 1996. No. 41. Pp. 253–334.

Received 10.06.2014.