ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций»

X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/405

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ ОКИСЛЕНИЕМ БЕНЗОЛА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Кудряшов С.В., А.Ю.Рябов, Петренко Т.В., Сизова Н.В., Очередько А.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Использование и хранение смазочных материалов, моторных топлив, полимеров сопровождается деградацией их свойств и сокращением срока их эксплуатации из-за протекания в их объёме и на поверхности реакций окисления. В связи с этим возникает необходимость использования ингибиторов окисления (антиоксидантов), препятствующих окислительной деструкции, приводящей к нежелательным последствиям. В качестве антиоксидантов наиболее широко используют пространственно-экранированные фенолы [0]. Однако, синтез ингибиторов – сложный и многостадийный процесс. Поэтому поиск простых методов синтеза ингибиторов, обладающих высокой антиоксидантной активностью, является актуальной задачей.

Одним из эффективных способов синтеза таких ингибиторов может являться окисление бензола воздухом до фенолов в низкотемпературной плазме разрядов атмосферного давления [2].

Целью данной работы явилось исследование продуктов, полученных при окислении бензола воздухом в условиях БР.

Окисление бензола воздухом в БР приводит к образованию смеси жидких соединений и смолистого остатка, анализ которой проведён методами ИК-спектроскопии (Nikolet 5700 с Raman модулем, Thermo Electron, США) и УФ-спектроскопии (Uvikon 943, Kontron Instrument, Италия). Антиоксидантную активность продуктов исследована методом микрокалорометрии (МКДП-2, Россия) на модельной реакции окисления кумола [0].

Установлено (рис. 1), что смолистый осадок представлен в основном фенолами различного строения. На это указывает тот факт, что при добавлении щелочи к этанольному раствору продуктов реакции в результате образования фенолят-анионов, в УФ-спектре смолистого осадка наблюдается батохромный сдвиг полосы 268 нм, характерной для самих фенолов. Кроме того, изменение окраски щелочного раствора исследуемого продукта позволяет сделать предположение, о наличие двухатомных фенолов.

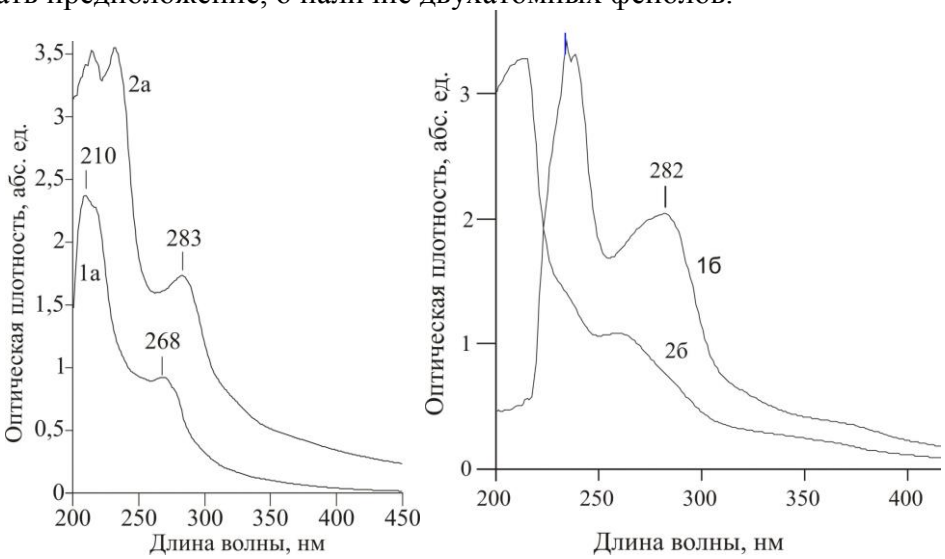

Рис.1. УФ-спектры продуктов окисления бензола воздухом вБР: 1а-смола в этаноле; 2а-смола при добавлении щёлочи; 1б- твёрдый осадок в этаноле; 2б-щелочной раствор твёрдого осадка

Результаты анализа УФ-спектра фенолов, выделенных из жидкости и смолистого осадка, полученных в результате окисления бензола воздухом в БР, указывают на их разную природу. В частности, установлено, что в смолистом образце могут присутствовать соединения типа

фенантрола, что подтверждается исчезновением полосы в области 295-300 нм после проведения гидролиза смолистого осадка.

ИК-спектр смолистого осадка (рис.2) характеризуется наличием широкой полосы в области 3389–3307 см$^{-1}$ (валентные колебания ОН-группы), полосы в области 3042–2859 см$^{-1}$, (валентные колебания концевых групп CH_3 и CH_2), полосы в области 1720 см$^{-1}$ (валентные колебания связи С=О), полосы в области 1267 см$^{-1}$ (колебания связи С-О в сложных эфирах), полос в области 1605–1472 см$^{-1}$ (валентные колебания атомов углерода ароматического кольца). Это обосновывает предположение, что в полученных продуктах реакции присутствуют как фенолы, так и сложные эфиры.

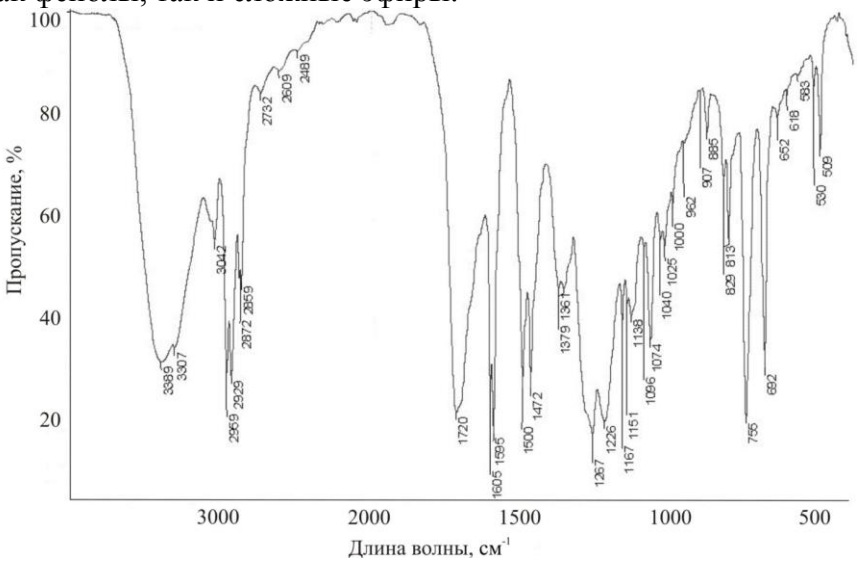

Рис. 2. ИК-спектр смолы, полученной при окислении бензола воздухом в БР

Соединения, полученные при окислении бензола воздухом в БР, демонстрируют ингибирующую свойства, установленные на модельной реакции окисления кумола кислородом (температура реакции 600 °С, скорость инициирования $6{,}8\times10^{-8}$ л/моль·с). Методом микрокалоиметрии установлено, что концентрация ингибирующих центров 4,9 моль/кг, которая превышает величину концентрации ингибирующих центров промышленных антиоксидантов (7–9 моль/кг [1]) и нефтяных смол и асфальтенов (для смол и асфальтенов, полученных из нефти Уршанского месторождения, 0,3–0,5 моль/кг [3]).

Таким образом, при окислении бензола воздухом в реакторе с БР образуется смесь соединений, содержащих фенолы и сложные эфиры. Методом микрокалорометрии на модельной реакции окисления кумола установлена их высокая антиоксислительная активность

Литература

1. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука. 1988. 247 с.

2. Ascenzi D. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. Role of radical and ionic routes. // The journal of physical chemistry. A. 2006. V. 110. № 25. P. 7841–7847.

3. Сизова Н.В. Исследование синтетических и нефтяных ингибиторов радикальных процессов методом микрокалорометрии: Автореферат дис … канд. хим. наук / ИХН СО РАН. Томск. 2000. 24 с.