

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ 4-*трет*-БУТИЛФЕНОЛА

© 2019 г. В. А. Шакун<sup>1</sup>, \*, Т. Н. Нестерова<sup>1</sup>, П. В. Наумкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>ООО «ИНКОРГАЗ», Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: ShakyH@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2017 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

В диапазоне температур 673–738 К изучена термическая стабильность 4-*трет*-бутилфенола, проведена идентификация компонентов реакционной массы термолитиза, предложена кинетическая модель процесса, рассчитаны константы скорости и параметры уравнения Аррениуса для всех рассматриваемых реакций. Установлена преобладающая роль изомеризационных превращений 4-*трет*-бутилфенола. Информация о термической стабильности 4-ТБФ позволяет более обоснованно подходить к его применению в качестве добавки, повышающей окислительную стабильность топлив и смазочных материалов, а также в качестве антиоксиданта для полимерных композиций.

**Ключевые слова:** 4-*трет*-бутилфенол, термолитиз, термическая стабильность, термическая деструкция, изомеризация, кинетика, константа скорости, параметры уравнения Аррениуса.

**DOI:** 10.1134/S0028242119010131

Алкилфенолы (АФ) имеют большое практическое значение в развитии современной промышленности. Они используются в производстве пенопластов, полимерных эмульсий, ПАВ, присадок к маслам и топливам и стабилизаторов термической деструкции полимеров. АминоАФ применяются в получении топливных эмульсий для двигателей [1–4]. Фенольные смолы используются при производстве электролитических ячеек и огнеупорных материалов [5]. Фенольные антиоксиданты обладают широким спектром применения. Тем не менее, вопросу термической стабильности фенолов и их производных уделяется внимание в довольно ограниченном объеме исследований:

- Качатряном и др. [6, 7] получены данные по кинетике образования феноксильных ( $C_6H_5O\cdot$ ) и циклопентадиенильных ( $C_5H_5\cdot$ ) радикалов при газофазном пиролизе фенола 673–1273 К при пониженных давлениях.

- Марш, Ледесма и др. [8] исследовали пиролиз пирокатехина в атмосфере азота (при 773 – 1273 К и времени контакта 0.4 с с целью получения кинетических параметров образования конденсированных полициклических ароматических углеводородов (УВ), являющихся твердым топливом.

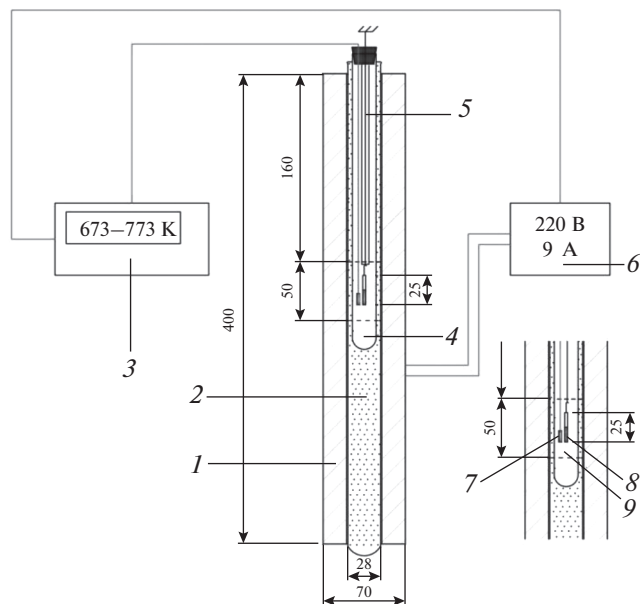
- Адоункпе и др. [9] исследована термическая стабильность гидрохинона в газовой фазе в ин-

тервале температур 623–1123 К; установлено наличие *n*-хинольного и циклопентадиенильного радикала, а также выявлено влияние температуры процесса на их концентрации.

- В работе [10] Хамама и Навар описали термический распад 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола, *n*-пропилгаллата, 2-*трет*-бутилгидрохинона и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола в среде воздуха при 458 К. Предложены вероятные механизмы распада 2-*трет*-бутил-4-метоксифенола, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 2-*трет*-бутилгидрохинона. Для 2-*трет*-бутилгидрохинона установлено, что наряду с деструкцией возможно протекание изомеризационных превращений *трет*-бутильного заместителя в изобутильный. Однако результаты данной работы ограничены одной температурой и не рассматривают кинетические параметры протекающих превращений.

- Сато и др. [11] установили факт изомеризации алкильного заместителя при пиролизе изо-пропилфенолов в среде суперкритической воды при 720–820 К; предложена модель протекающих превращений, рассчитаны константы скорости реакции.

- Репкиным [12] исследована термическая стабильность 4-*трет*-бутилфенола (4-ТБФ) в диапазоне 683–733 К; предложена модель распада. Однако, как показали наши исследования, информация о составе реакционных масс разложения 4-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – печь; 2 – реактор, заполненный кварцевым песком; 3 – измеритель-регулятор температур одноканальный ТРМ1; 4 – пробирка из кварцевого стекла; 5 – направляющая из кварцевого стекла; 6 – ЛАТР; 7 – термопара типа “платинородий–платина” тип S; 8 – капилляр с исследуемым веществом; 9 – изотермическая зона.

ТБФ, приведенная в работе, нуждается в уточнении, а кинетическая модель должна быть изменена и дополнена.

В настоящей работе более подробно рассмотрен вопрос состава реакционной массы термолитиза 4-ТБФ. Для всех превращений, включенных в кинетическую модель, произведен расчет кинетических параметров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные вещества.** 4-ТБФ синтезирован, выделен и очищен нами в соответствии с рекомендациями работы [13]. Концентрация основного вещества составила 99.9 мас. %. Получали 4-ТБФ алкилированием фенола изобутиленом при температуре 353 К, соотношении изобутилен : фенол = 0.25 моль/моль в присутствии высушенного до постоянного веса макропористого сульфокатионита Amberlyst 36 Dry; загрузка катализатора 10 мас. % в расчете на реакционную массу, время контакта 30 мин. Синтез осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной капилляром подачи изобутилена, термометром и обратным холодильником с внутренней направляющей для стеклянной мешалки. Расход изобутилена (концентрация 99.99%) регулировали с помощью калиброванного реометра.

Выделение 4-ТБФ осуществляли с помощью вакуумной ректификации ( $p_{\text{ост}} = 0.8\text{--}1.0$  кПа) на лабораторных колонках эффективностью 30 теоретических тарелок. Чистота выделенного 4-ТБФ составила 99.9 мас. %.

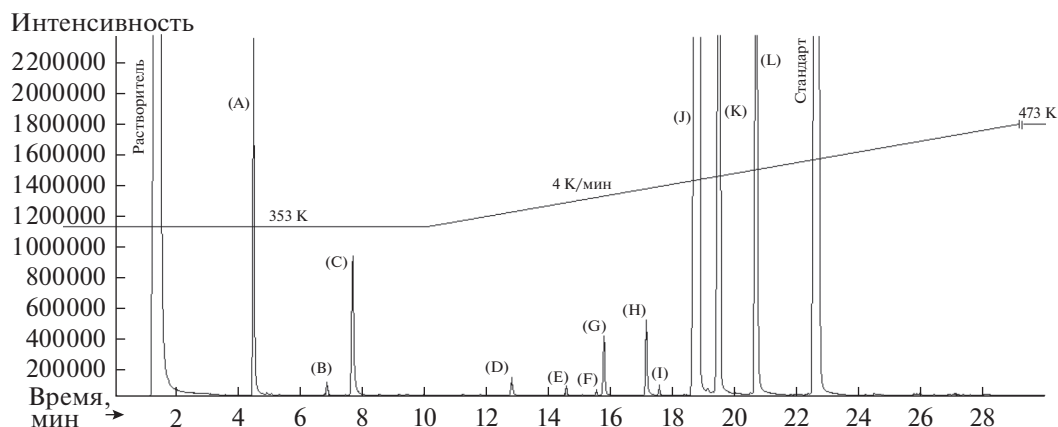
Идентификацию 4-ТБФ производили методом ГХ-МС и сравнением спектров и времени выхода полученного образца со стандартным образцом 4-ТБФ (чистота 99 мас. %) производства Sigma-Aldrich. Вероятность совпадения с данными библиотеки NIST 2011 составила 99%.

**Методика исследования термолитиза 4-ТБФ.** Термолитиз проводили в газовой фазе в кварцевых капиллярах ( $l = 20\text{--}25$  мм;  $d_n = 1.05\text{--}1.56$  мм), в которые помещали исследуемое вещество, после этого капилляр продували гелием (чистота 99.999%) и запаивали на водородной горелке. Степень заполнения веществом составляла 20–30% объема, что соответствовало массе вещества в 0.4–0.5 мг. Взвешивания производили на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с точностью  $10^{-4}$  г. Термостатирование осуществляли на специальной установке (рис. 1), обеспечивающей точность поддержания температуры в изотермической зоне  $\pm 1$  К. Время достижения изотермического режима после помещения капилляра в печь не превышало 60 с. Процесс пиролиза всегда завершали процедурой закалки, которую проводили путем незамедлительного переноса капилляра из печи в охлажденную до  $-15^\circ\text{C}$  пробирку. Для решения задачи по установлению кинетической модели термического распада 4-ТБФ была избрана индивидуальная температура – 718 К (в интервале исследования 673–738 К с шагом в 5 К).

**Анализ и идентификация продуктов.** Основной метод анализа реакционных смесей – ГЖХ. Анализ выполнен на приборе “Кристалл 2000 М” с программно-аппаратным комплексом “Хроматек-Аналитик”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, делителем потока газа-носителя и кварцевой капиллярной колонкой ( $60\text{ м} \times 250\text{ мкм} \times 0.25\text{ мкм}$ ) с привитой неподвижной фазой SE-30. В качестве газа-носителя использовали гелий; давление его на входе в колонку – 3 атм, стабильность давления обеспечивалась двойным редуцированием. Температурные профили колонки приведены на соответствующих хроматограммах (с погрешностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Температура испарителя –  $200^\circ\text{C}$ , детектора –  $280^\circ\text{C}$ .

При количественном анализе в качестве внутреннего стандарта использован *n*-тетрадекан (чистота 99.9 мас. % по ГЖХ).

Идентификация компонентов смесей включала также хромато-масс-спектрометрический анализ, выполненный на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенный капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E ( $30\text{ м} \times 250\text{ мкм} \times 0.25\text{ мкм}$ ) с неподвижной фазой HP-5MS (5% дифенилполи-



**Рис. 2.** Хроматограмма продуктов термических превращений 4-ТБФ ( $T = 718$  К,  $t_{\text{контакта}} = 20$  мин): (A) — фенол; (B) — 2-метилфенол (2-МеФ); (C) — 4-метилфенол (4-МеФ); (D) — 4-этилфенол (4-ЭФ); (E) — 2-изопропилфенол (2-ИПФ); (F) — 2-*n*-пропилфенол (2-НПФ), (G) — 4-изопропилфенол (4-ИПФ), (H) — 4-*n*-пропилфенол (4-НПФ), (I) — 2-изобутилфенол, (J) — 4-ТБФ, (K) — 4-изобутилфенол (4-ИБФ); (L) — 4-*n*-бутилфенол, добавленный к анализируемой смеси с целью установления структуры 4-ИБФ методом ГХ-МС.

силоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ.

**Реакционная масса термоллиза 4-*трет*-бутилфенола.** Типичная хроматограмма продуктов пиролиза представлена на рис. 2.

Идентификацию основных продуктов реакции проводили с использованием данных библиотеки NIST 2011 по полученным нами масс-спектрам соединений: фенол ( $m/z$  94), 2-МеФ и 4-МеФ ( $m/z$  108,  $m/z$  107), 4-ЭФ ( $m/z$  122,  $m/z$  107), 2-ИПФ и 4-ИПФ ( $m/z$  136,  $m/z$  121,  $m/z$  91,  $m/z$  77), 2-НПФ и 4-НПФ ( $m/z$  136,  $m/z$  107,  $m/z$  77), 4-ТБФ ( $m/z$  150,  $m/z$  135,  $m/z$  107).

Совпадение масс-спектра с библиотечными данными NIST 2011 для всех компонентов реакционной массы, приведенных на хроматограмме (рис. 2) составило 99%. Структуру 4-МеФ, 4-ЭФ, 4-ИПФ и 4-НПФ дополнительно определяли путем сравнения времен выхода и спектров продуктов реакции со стандартными образцами Sigma-Aldrich чистотой 99, 99, 98 и 99% соответственно.

4-ИБФ ( $m/z$  150,  $m/z$  107) был идентифицирован в результате сравнения времен выхода и масс-спектров компонента (K), образующегося в результате термических превращений 4-ТБФ, и 4-*n*-бутилфенола (4-НБФ, компонент (L)) (>98% по ГЖХ), который был добавлен к анализируемой смеси. Компоненты (K) и (L) имели разное время выхода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопреки ожидаемому распаду по  $\beta$ -C—C-связи или деалкилированию 4-ТБФ термическое воздействие приводило прежде всего к структурной изомеризации алкильного заместителя с образова-

нием 4-ИБФ (рис. 3а). За 30 мин опыта содержание его в реакционной массе достигало 22.70 мол. % (при степени превращения 4-ТБФ 40.80%). Деалкилирование 4-ТБФ при этом приводило к образованию фенола, концентрация которого за 30 мин достигала 8.13 мол. % (рис. 3г). Анализ характера кинетических кривых позволил нам сделать вывод о том, что это единственные превращения, которым подвергается исходный 4-ТБФ. Источником образования прочих компонентов реакционной массы является 4-ИБФ.

Продукты деструкции и дальнейших последовательных превращений 4-ИБФ имели значительно более низкие концентрации. 4-ИПФ, 4-НПФ (рис. 3б) и 4-ЭФ (рис. 3в) за 30 мин в сумме представляли лишь 3.96 мол. %, а 4-МеФ — 6.03 мол. % (рис. 3г).

По мере увеличения глубины процесса (15–27 мин) наблюдалась также позиционная изомеризация заместителей в ароматическом ядре фенолов с образованием 2-изомеров ИБФ, ИПФ, НПФ и МеФ. При этом концентрация 2-ИБФ была ниже 4-ИБФ в  $2.05 \times 10^3$ – $1.36 \times 10^4$  раз. Концентрации в остальных группах позиционных изомеров были представлены в следующих соотношениях: 4-ИПФ/2-ИПФ = (10–25)/1, 4-НПФ/2-НПФ = (15–35)/1, 4-МеФ/2-МеФ = (20–80)/1. 2-Изомеры ТБФ и ЭФ не были обнаружены.

Учитывая значительное преобладание изомеров с заместителем в положении 4- и возможность образования 2-изомеров вследствие *пара-орто*-изомеризации, при разработке кинетической модели мы пользовались обозначениями 4-ИБФ, 4-ИПФ, 4-НПФ, 4-МеФ для суммы 4- и 2-изомеров.

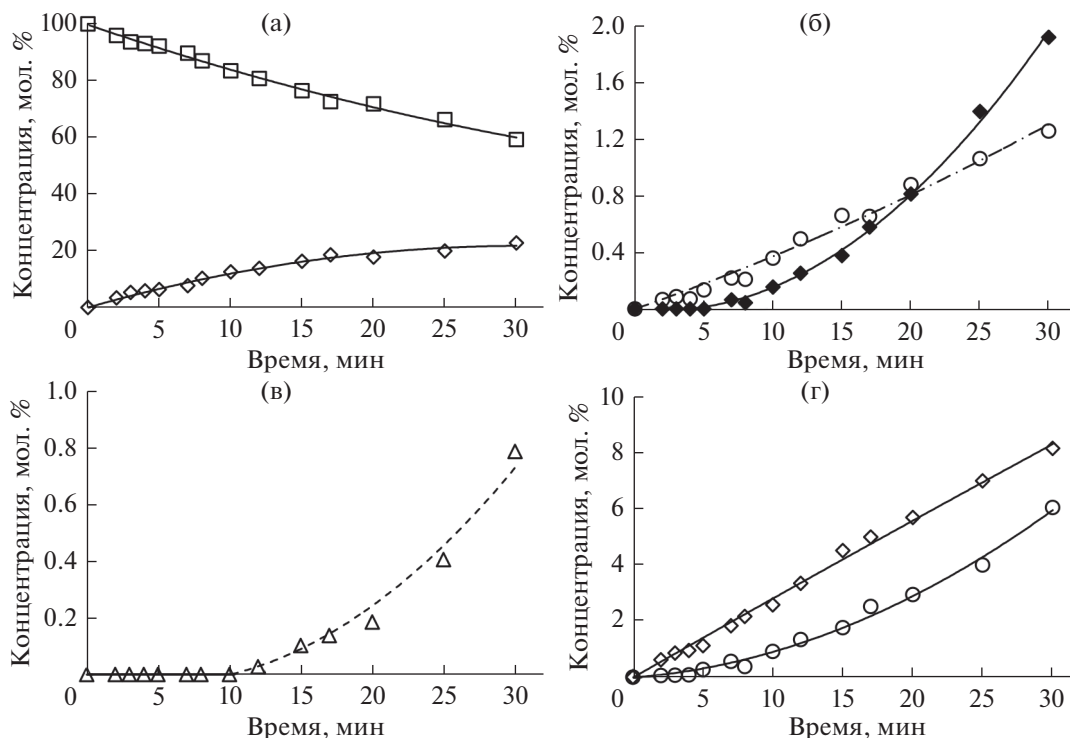


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации продуктов превращения 4-ТБФ в реакционной массе при 718 К: (а) (■, —) 4-ТБФ; (◇, —) 4-ИБФ; (б) (○, —) 4-ИПФ, (◆, —) 4-НПФ; (в) (△, —) 4-ЭФ; (г) (○, —) 4-МеФ; (◇, —) фенол.

Для установления возможных направлений протекания превращений с участием перечисленных выше компонентов был принят ряд предположений, основанных на структурных особенностях молекул и характере изменения их концентраций. Основные направления: изомеризация 4-ТБФ в 4-ИБФ; образование фенола из 4-ТБФ вследствие отщепления изобутилена; образование 4-ИПФ из 4-ИБФ вследствие отщепления метиленового фрагмента и перегруппировки; образование 4-МеФ из 4-ИБФ вследствие отщепления пропилена; изомеризация 4-ИПФ с образованием 4-НПФ; деструкция 4-НПФ с образованием 4-ЭФ.

На основе указанных выше предположений были сформированы:

- общая схема превращений в системе (рис. 4).
- кинетическая модель процесса.

$$\frac{d[4 - \text{ТБФ}]}{dt} = -k_1[4 - \text{ТБФ}] - k_2[4 - \text{ТБФ}], \quad (1)$$

$$\frac{d[4 - \text{ИБФ}]}{dt} = k_1[4 - \text{ТБФ}] - k_3[4 - \text{ИБФ}] - k_4[4 - \text{ИБФ}], \quad (2)$$

$$\frac{d[4 - \text{ИПФ}]}{dt} = k_3[4 - \text{ИБФ}] - k_5[4 - \text{ИПФ}], \quad (3)$$

$$\frac{d[4 - \text{НПФ}]}{dt} = k_5[4 - \text{ИПФ}] - k_6[4 - \text{НПФ}]. \quad (4)$$

$$\frac{d[4 - \text{ЭФ}]}{dt} = k_6[4 - \text{НПФ}]. \quad (5)$$

$$\frac{d[4 - \text{МеФ}]}{dt} = k_4[4 - \text{ИБФ}]. \quad (6)$$

Значения констант скорости индивидуальных превращений (табл. 1) были определены дифференциальным методом путем совместной обработки для каждой температуры всех экспериментальных данных с критерием оптимизации (7):

$$\sum_n \left( \left( \frac{dC_i}{dt} \right)_{\text{эксперимент}} - \left( \frac{dC_i}{dt} \right)_{\text{расчет}} \right)^2 \rightarrow \min, \quad (7)$$

где  $n$  — количество измерений.

Адекватность модели иллюстрируется на рис. 5, где экспериментальные концентрации компонентов сопоставлены с расчетными значениями концентраций, полученными методом Рунге—Кутты с использованием констант скорости, приведенных в табл. 1. Величина критерия Пирсона для сопоставления концентраций составила 0.99.

Значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ , представленных в табл. 1, свидетельствуют о том, что при термическом воздействии на 4-ТБФ изомеризация “4-ТБФ → 4-ИБФ” протекает в 4 раза быстрее деструктивных превращений.

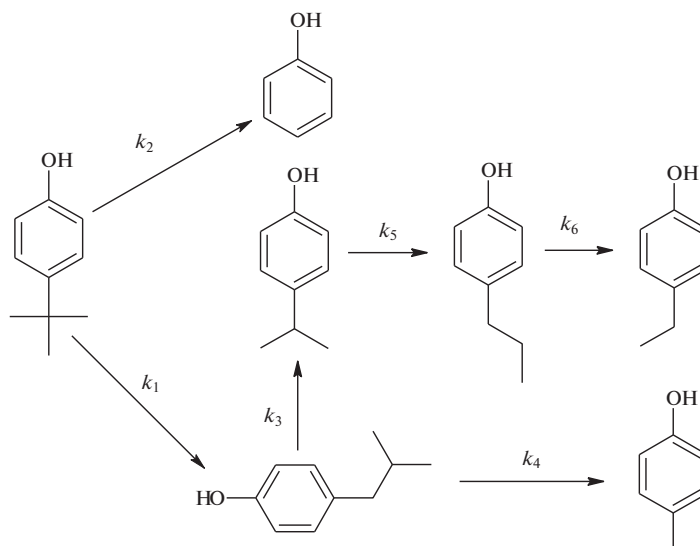


Рис. 4. Схема превращений, протекающих при термоллизе 4-ТБФ (718 К).

Таблица 1. Значения констант скорости для термических превращений, сопровождающих деструкцию 4-ТБФ в диапазоне 673–738 К

Реакция	4-ТБФ	4-ТБФ	4-ИБФ	4-ИБФ	4-ИПФ	4-НПФ
	4-ИБФ	Фенол	4-ИПФ	4-МеФ	4-НПФ	4-ЭФ
$k_i, \text{c}^{-1}$ $T, \text{K}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
673	$1.90 \times 10^{-5}$	$2.43 \times 10^{-6}$	$3.50 \times 10^{-6}$	$5.57 \times 10^{-6}$	$2.11 \times 10^{-4}$	$3.12 \times 10^{-5}$
678	$2.91 \times 10^{-5}$	$3.69 \times 10^{-6}$	$5.86 \times 10^{-6}$	$9.59 \times 10^{-6}$	$2.92 \times 10^{-4}$	$4.70 \times 10^{-5}$
683	$3.28 \times 10^{-5}$	$5.27 \times 10^{-6}$	$8.64 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-5}$	$3.86 \times 10^{-4}$	$6.59 \times 10^{-5}$
688	$5.04 \times 10^{-5}$	$7.49 \times 10^{-6}$	$1.27 \times 10^{-5}$	$2.10 \times 10^{-5}$	$5.08 \times 10^{-4}$	$9.20 \times 10^{-5}$
693	$7.27 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-5}$	$3.07 \times 10^{-5}$	$6.65 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-4}$
698	$8.18 \times 10^{-5}$	$1.49 \times 10^{-5}$	$2.68 \times 10^{-5}$	$4.48 \times 10^{-5}$	$8.68 \times 10^{-4}$	$1.77 \times 10^{-4}$
703	$1.10 \times 10^{-4}$	$2.08 \times 10^{-5}$	$3.86 \times 10^{-5}$	$6.49 \times 10^{-5}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$2.43 \times 10^{-4}$
708	$1.75 \times 10^{-4}$	$3.35 \times 10^{-5}$	$6.52 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-3}$	$3.82 \times 10^{-4}$
713	$1.76 \times 10^{-4}$	$4.02 \times 10^{-5}$	$7.91 \times 10^{-5}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$1.89 \times 10^{-3}$	$4.55 \times 10^{-4}$
718	$2.35 \times 10^{-4}$	$5.73 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-4}$	$2.37 \times 10^{-4}$	$2.44 \times 10^{-3}$	$6.42 \times 10^{-4}$
723	$3.06 \times 10^{-4}$	$7.61 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-4}$	$2.72 \times 10^{-4}$	$3.11 \times 10^{-3}$	$8.36 \times 10^{-4}$
728	$4.27 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$3.85 \times 10^{-4}$	$3.97 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$
733	$5.70 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{-4}$	$2.92 \times 10^{-4}$	$4.75 \times 10^{-4}$	$5.05 \times 10^{-3}$	$1.39 \times 10^{-3}$
738	$6.92 \times 10^{-4}$	$1.80 \times 10^{-4}$	$3.65 \times 10^{-4}$	$6.55 \times 10^{-4}$	$6.05 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$

\* Погрешность определения значений констант скорости составила не более 5%.

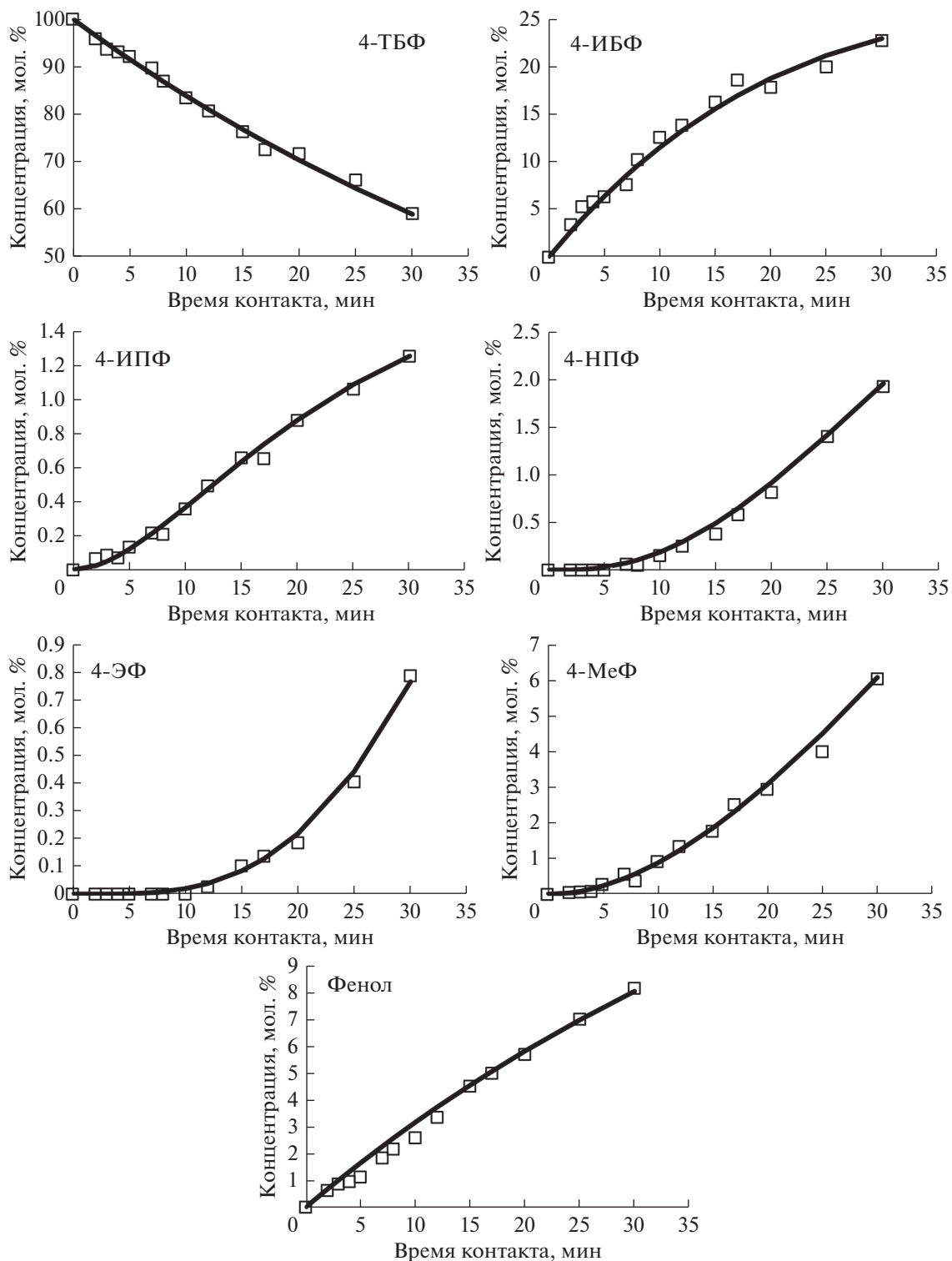


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных ( $\square$ ) и расчетных (—) данных для изменения концентраций продуктов термических превращений 4-ТБФ при 718 К.

4-ИБФ подвергается деструкции с образованием 4-ИПФ и 4-МеФ (реакция 3 и 4). При этом отщепление пропилена, приводящее к 4-МеФ в качестве продукта, протекает в 1.5 раза быстрее по

сравнению с процессом, приводящим к 4-ИПФ ( $k_3 = 1.55 \times 10^{-4}$ ,  $k_4 = 2.37 \times 10^{-4}$  для  $T = 718$  К).

Константа скорости  $k_6$  для изомеризации “4-ИПФ  $\rightarrow$  4-НПФ” имеет наибольшее значе-



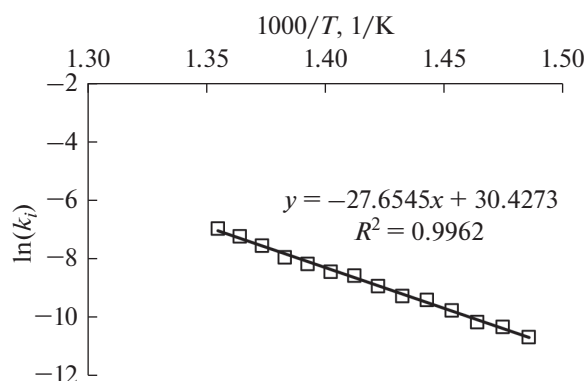
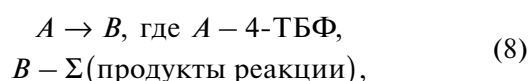
**Таблица 2.** Значения констант скорости для термических превращений “4-ТБФ → продукты”, протекающих при термоллизе 4-ТБФ в диапазоне 673–738 К

$T, K^*$	$1000/T$	$k_p, c^{-1}$	$\ln(k_i)$
673	1.4859	$2.38 \times 10^{-5}$	-10.648
678	1.4749	$3.36 \times 10^{-5}$	-10.302
683	1.4641	$3.95 \times 10^{-5}$	-10.140
688	1.4535	$5.85 \times 10^{-5}$	-9.747
693	1.4430	$8.36 \times 10^{-5}$	-9.389
698	1.4327	$9.55 \times 10^{-5}$	-9.257
703	1.4225	$1.33 \times 10^{-4}$	-8.924
708	1.4124	$1.92 \times 10^{-4}$	-8.560
713	1.4025	$2.17 \times 10^{-4}$	-8.436
718	1.3928	$2.85 \times 10^{-4}$	-8.164
723	1.3831	$3.54 \times 10^{-4}$	-7.945
728	1.3736	$5.31 \times 10^{-4}$	-7.541
733	1.3643	$7.26 \times 10^{-4}$	-7.228
738	1.3550	$9.46 \times 10^{-4}$	-6.963

\* Погрешность определения значений констант скорости составила не более 5%.

ние, что подтверждает преимущество изомеризационных превращений разветвленных заместителей в ароматическом ядре при термоллизе 4-ТБФ.

**Расчет параметров уравнения Аррениуса.** Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 673–738 К был выполнен для реакции распада “4-ТБФ → продукты” по уравнениям расчета константы скорости реакции первого порядка:



**Рис. 6.** Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры для реакций распада 4-трет-бутилфенола.

$$r = kC_A, \quad (9)$$

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = kt. \quad (10)$$

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель получены путем линейризации уравнения Аррениуса в координатах “ $\ln k_i - 1000/T$ ”:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (11)$$

Значения констант для реакции распада “4-ТБФ → продукты” приведены в табл. 2, график зависимости “ $\ln k_i$  от  $1000/T$ ” показан на рис. 6:

По экспериментальным значениям констант скоростей вычислены параметры уравнения Аррениуса: в исследуемом диапазоне температур предэкспоненциальный множитель для реакции распада “4-ТБФ → продукты” равен  $k_0 = 10^{13.2 \pm 0.3}$ , энергия активации деструкции 4-ТБФ составляет  $229.9 \pm 4.1$  кДж/моль.

Для всех реакций, включенных в кинетическую модель процесса, в диапазоне температур 673–738 К были вычислены параметры уравнения Аррениуса (табл. 3).

С целью установления допустимого температурного диапазона синтезов, выделения, эксплуатации и хранения 4-ТБФ, а также продолжительности его пребывания в заданных условиях нами произведена приближенная оценка периода стабильности 4-ТБФ. Под периодом стабильности мы подразумеваем то время, в течение которого, при заданной температуре, происходит распад 1 мол. % вещества (табл. 4). Расчет произведен на основе полученных значений энергии активации и константы скорости по формуле (12):

$$\tau = \frac{0.01}{k_0 e^{-E/RT}}. \quad (12)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования было установлено, что в диапазоне температур 673–738 К термоллиз 4-трет-бутилфенола протекает по двум направлениям: деалкилирование с образованием фенола и изомеризация в 4-изобутилфенол. При этом скорость изомеризации значительно преобладает, а 4-изобутилфенол является основным продуктом исследуемых превращений. Реакционная масса также была представлена 4-метилфенолом, 4-изопропилфенолом, 4-*n*-пропилфенолом, 4-этилфенолом.

Предложена кинетическая модель термических превращений 4-ТБФ, которая адекватно описывает экспериментальные данные в диапазоне температур исследования. Для шести реакций, составляющих кинетическую модель, полу-

**Таблица 3.** Значения параметров уравнения Аррениуса для термических превращений, сопровождающих деструкцию 4-ТБФ в диапазоне 673–738 К

Реакция		$k_i$	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$R$	$m$
4-ТБФ	4-ИБФ	$k_1$	$12.8 \pm 0.4$	$224.9 \pm 4.7$	0.99	14
4-ТБФ	Фенол	$k_2$	$15.7 \pm 0.2$	$273.7 \pm 2.8$	0.99	14
4-ИБФ	4-ИПФ	$k_3$	$17.9 \pm 0.5$	$299.7 \pm 6.7$	0.99	14
4-ИБФ	4-МеФ	$k_4$	$18.3 \pm 0.5$	$303.1 \pm 6.1$	0.99	14
4-ИПФ	4-НПФ	$k_5$	$13.0 \pm 0.1$	$214.1 \pm 1.9$	0.99	14
4-НПФ	4-ЭФ	$k_6$	$15.8 \pm 0.2$	$260.8 \pm 2.8$	0.99	14

**Таблица 4.** Период стабильности 4-ТБФ в диапазоне температур 523 – 773 К

Т, К	Время	Ед. изм.
773	2	с
723	25	с
673	428	с
623	3	ч
573	6	сут
523	2	года

чены константы скорости и значения параметров уравнения Аррениуса. В диапазоне температур 673–738 К для распада “4-ТБФ → продукты” определены константы скорости, значения энергии активации ( $E_a = 229.9 \pm 4.1$  кДж/моль) и предэкспоненциального множителя ( $k_0 = 10^{13.2 \pm 0.3}$ ). На основании полученных данных проведена приближенная оценка временных интервалов, в которых 99% 4-ТБФ сохраняет свою стабильность при заданной температуре. Для всех превращений, включенных в кинетическую модель, произведен расчет кинетических параметров.

Приведенная информация может быть использована в процессе разработки перспективных областей применения 4-ТБФ в качестве стабилизатора или антиоксиданта для смазочных материалов или полимеров, работающих в условиях повышенных температур. В целом, известная информация о термической стабильности 4-ТБФ позволяет более обоснованно подходить к его применению в качестве добавки, повышающей окисли-

тельную стабильность топлив и смазочных материалов, а также в качестве антиоксиданта для полимерных композиций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldstein J.E., Pandrazi R.J. // Patent US № 20050217788 A1. Oct. 6. 2005.
2. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. // Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., 2003. P. 545.
3. Rios M.A., Sales F.A., Mazetto S. E. // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 2517.
4. Filippini B., Forsberg J., Steckel T., Moreton D., McAtee R. // Patent US № 20020020106 A1, Feb. 21. 2002.
5. Rappoport Z. The Chemistry of Phenols. Part 1. John Wiley & Sons Ltd., 2003. P. 1506.
6. Khachatryan L., Adoukpe J., Dellinger B. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 3. P. 481.
7. Khachatryan L., Burcat A., Dellinger B. // Combust. Flame. 2003. V. 132. P. 406.
8. Ledesma E. B., Marsh N. D., Sandrowitz A. K., Wor-nat M. J. // Energy & Fuels. 2002. V. 16. № 6. P. 1331.
9. Adoukpe J., Khachatryan L., Dellinger B. // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 5. P. 2986.
10. Hamata A. A., Nawar W. W. // J. Agric. Food Chem. 1991. V. 39. P. 1063.
11. Sato T., Adschiri T., Arai K. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. V. 70. P. 735.
12. Пенкин Н.М. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: Самарский гос. технич. ун-т. 2010. 160 с.
13. Воронин И.О., Нестерова Т.Н., Стрельчик Б.С., Журавский Е.А. // Кинетика и катали. 2014. Т. 55. № 6. С. 723.