

ции конверсия изопропилбензола составляет 40—50 % при селективности образования гидропероксида 90—95 %. Учитывая масштабы производства фенола, решение проблемы интенсификации процесса окисления ИПБ с использованием N-гидроксифталамида за счет повышения скорости реакции и конверсии углеводорода при сохранении высокой селективности образования гидропероксида, может существенно повлиять на экономические показатели процесса.

Литература

1. Брагинский О.Б. // Мировая нефтехимическая промышленность / М.: Наука, 2003.
2. Ананьева Е.А., Егорова Е.В., Ларин Л.В. // Вестник МИТХТ. 2007. Т.2. № 2.
3. Ларин Л.В., Егорова Е.В., Ананьева Е.А. // Вестник МИТХТ. 2008. Т.3. № 3.
4. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. // Adv. Synth. Catal. 2001. Vol. 343. P. 393—427.
5. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. // Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology // by Taylor & Francis Group. 2005. P. 207—211.
6. Опейда И.А., Компанец М.А., Куш О.В. // Нефтехимия, 2009. Т 49. № 5. С. 409—412.
7. Пат. 2365581 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексилтолуола / Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова. 2009.
8. Пат. 2366649 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексизопропилбензола / Г.Н.Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова. 2009.
9. Пат. 2366650 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексил-о-ксилола / Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова. 2009.
10. Пат. 2370487 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексил-п-ксилола / Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова. 2009.
11. Пат. 2378253 (РФ). Способ получения гидропероксида этилбензола / Г.Н.Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова. 2009.

УДК 542.943-92

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НА СООТНОШЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ $C_{10}-C_{13}$ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ (TS-1)

© 2010 г. С.М. Данов,
А.Е. Федосов,
А.В. Лунин

Дзержинский политехнический институт Нижегородского
государственного технического университета им Р.Е. Алексеева

Введение

Известно достаточно способов каталитического окисления углеводородов с использованием энзимов [1], металлокомплексных катализаторов [2]. Процессы окисления углеводородов и других органических

соединений с использованием в качестве окислителя пероксида водорода приобретают в последнее время все более широкое распространение в качестве основного пути прямого синтеза ценных кислородсодержащих соединений. Наиболее перспективными катализаторами окисления углеводородов служат микро- и макропористые материалы — синтетические или природные титансодержащие цеолиты [3]. Одним из важнейших преимуществ использования H_2O_2 в качестве

Данов С.М. — докт. техн. наук, зав. кафедрой ТОВ. Тел.: (8313) 34-71-66.

Федосов А.Е. — канд. хим. наук, ст. преподаватель.

Тел.: (8313) 34-71-66, доб. 169. E-mail: fedosov_alex@rambler.ru.

Лунин А.В. — аспирант кафедры ТОВ. Тел.: (8313) 34-71-66, доб. 169.

окислителя является его соответствие экологическим и экономическим показателям, предъявляемым к современным химическим технологиям.

Известно, что параметры процесса окисления влияют не только на степень превращения H_2O_2 и селективность образования спиртов и кетонов, но и на их соотношение в реакционной массе [4]. Способность управлять соотношением спиртов и кетонов в реакционной массе открывает новые возможности при синтезе высших жирных спиртов [5, 6]. В данной статье представлены полученные нами экспериментальные данные по жидкофазному окислению нормальных углеводородов $C_{10}-C_{13}$ водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе — силикалите титана.

Экспериментальная часть

В работе использовались реактивы: растворитель — метанол, 30 %-ный водный раствор H_2O_2 особочистого, *n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан. Катализатор — титансодержащий силикалит (TS-1) — синтетический цеолит получали согласно [7] (содержание Ti в пересчете на TiO_2 — 3,16 %, средний размер частиц 250 ± 2 нм). Катализатор, участвующий в синтезе, после прокаливании при $550^\circ C$ сохраняет каталитические свойства свежего образца.

Эксперименты проводили при $30-60^\circ C$, массовом соотношении *n*-углеводород/метанол = 0,08. Концентрация в реакционной смеси титансодержащего силикалита (TS-1) оставалась постоянной во всех экспериментах (24,7 г/л).

Реакцию окисления *n*-углеводородов осуществляли на лабораторной установке периодического действия — стеклянном реакторе с рубашкой, обратным холодильником и термометром. Эксперименты проводились в изотермическом режиме в условиях, близких к идеальному перемешиванию в кинетической области.

Расчетные количества катализатора TS-1, метанола и углеводорода помещали в реактор, после этого включали магнитную мешалку и термостатировали реактор до заданной температуры. В момент введения в реактор расчетного количества водного раствора H_2O_2 фиксировалось время начала реакции.

Определение пероксида водорода проводили йодометрическим титрованием. Продукты окисления идентифицировали на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu GCMS QP-2010» с колонкой BP1. Ком-

поненты реакционной смеси анализировали методом ГЖХ на хроматографе типа «Хромос GX-1000» с металлической колонкой ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$), в качестве неподвижной жидкой фазы использовали «Reoplex 4000» на «Хроматон N-AW». Детектор пламенно-ионизационный. Газ-носитель — азот, скорость его потока через колонку варьировалась от 15 до 30 мл/мин в зависимости от природы окисляемого углеводорода. Температуры испарителя и термостата колонок поддерживали равными 250 и $120^\circ C$ соответственно. Хроматограмма реакционной смеси при окислении *n*-додекана представлена на рис. 1. Аналогичная картина наблюдается при окислении других *n*-углеводородов $C_{10}-C_{13}$.

Показано, что основным продуктом жидкофазного окисления нормальных углеводородов $C_{10}-C_{13}$ пероксидом водорода на титансодержащем силикалите (TS-1) являются соответствующие вторичные спирты и кетоны, в качестве побочного продукта обнаружен только кислород, образующийся в результате разложения H_2O_2 .

Дополнительная серия экспериментов свидетельствует, что количество H_2O_2 , распавшегося при $60^\circ C$ до H_2O и O_2 в метаноле в течение 3 ч по каталитическому механизму составляет 13 %, по некаталитическому — 2 %.

В литературе большое внимание уделялось исследованию механизмов протекания реакций и роли титана, находящегося в структуре цеолита [8]. Использование разных методов исследования (ИК-, УФ-спектроскопии, дифракции рентгенов-

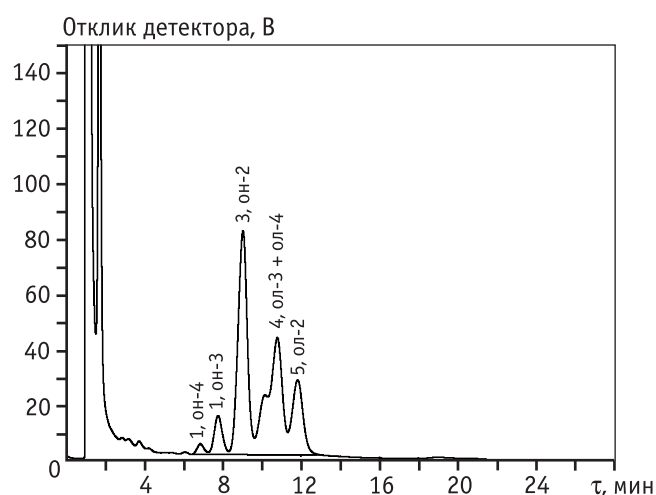


Рис. 1. Хроматограмма реакционной смеси: 1 — додеканон-4; 2 — додеканон-3; 3 — додеканон-2; 4 — додеканол-4+додеканол-3; 5 — додеканол-2

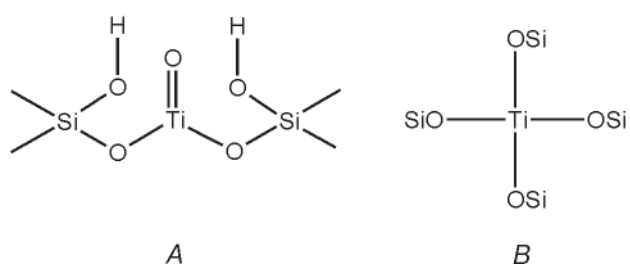


Рис. 2. Возможные формы координации титана в силикалите титана

ских лучей (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)) при изучении структуры силикалита титана позволили выявить две разные формы — структуры на основе $Ti=O$ (A) и тетракоординированного титана (B) (рис. 2).

Методами ИК-спектроскопии и изотопного обмена показано, что, в основном, в кристаллической решетке титан находится в тетракоординированном состоянии; структуры на основе $Ti=O$ могут образоваться в процессе реакции в результате гидролиза связей $Ti-O-Si$ в присутствии воды [9]. Методом УФ-спектроскопии установлено, что помимо структур на основе $Ti=O$ и тетракоординирован-

ной формы титана, возможно существование титана в виде гексаскоординированной формы и TiO_2 (анатаза) [10].

Авторами работы [11] был предложен механизм реакции, представленный на рис. 3.

Стадия I включает активацию тетразамещенного титана (T1) пероксидом водорода с образованием гидропероксокомплекса (S2). Существование гидропероксокомплекса подтверждено данными УФ-спектроскопии (полоса поглощения 26000 см^{-1} , характерная для гидропероксогрупп) [11]. Стадии 2—5 проходят через взаимодействие активного гидропероксокомплекса (S2) с образованием циклического интермедиата S6. Под действием воды циклический интермедиат S6 раскрывается с образованием соответствующего вторичного спирта и генерацией промежуточной частицы S5, которая под действием температуры превращается в исходную форму тетразамещенного титана (T1) с отщеплением воды. Другой путь реакции (стадия б) заключается во взаимодействии интермедиата S6 и пероксида водорода с образованием циклического интермедиата S8. Интермедиат S8 раскрывается с образованием промежуточной частицы S5.

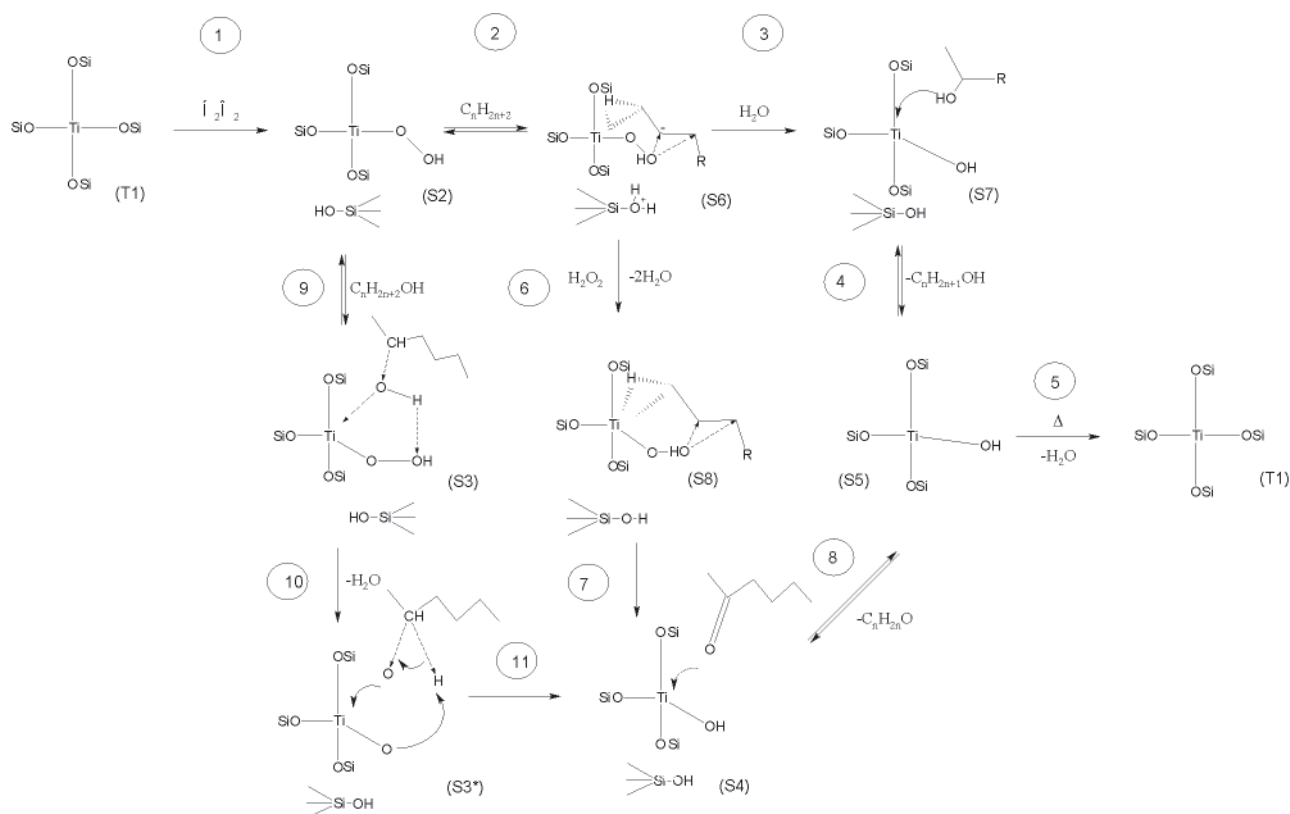


Рис. 3. Схема окисления углеводородов и спиртов пероксидом водорода на силикалите титана

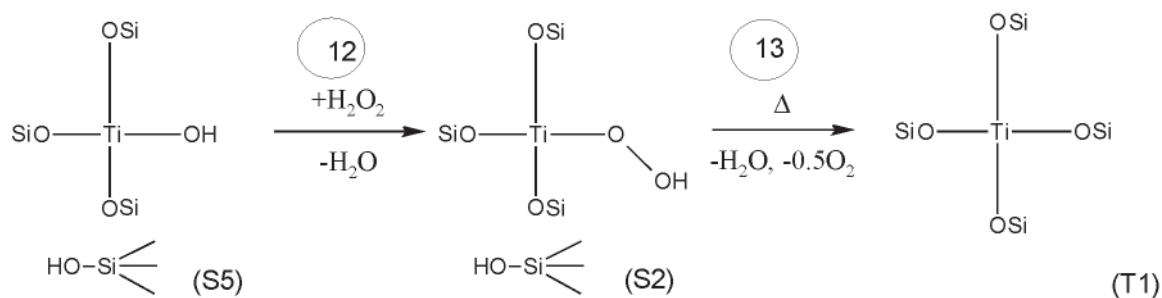


Рис. 4. Схема разложения пероксида водорода на силикалите титана

Стадия 9 протекает через диффузию молекулы спирта внутрь пор силикалита титана и образование интермедиата гидропероксиокомплекса и спирта. Координация осуществляется так, что два водородных атома взаимодействуют с гидропероксиокомплексом: один из атомов водорода принадлежит углеродному атому, непосредственно соединенному с гидроксогруппой, второй — гидроксильной группе спирта. В результате образуются молекула воды и адсорбированная форма соответствующего кетона. Десорбция кетона приводит к образованию гидропероксиокомплекса S5, через образование промежуточных частиц S3* и S4. Промежуточная частица S5 под действием температуры превращается в исходную форму тетразамещенного титана (T1).

Другой путь (стадия 12) превращения H_2O_2 (рис. 4) заключается в разложении H_2O_2 с образованием H_2O и O_2 . Он реализуется через взаимодействие промежуточной частицы S5 с H_2O_2 , в результате чего отщепляется молекула воды и образуется активный гидропероксиокомплекс (S2). Под действием температуры происходит его разложение с образованием воды, кислорода и регенерацией исходной формы тетразамещенного титана (T1).

Высокая концентрация силанольных групп в окружении тетразамещенного титана повышает скорость разложения на стадии 13.

Влияние начального мольного соотношения реагентов и температуры на распределение продуктов (спиртов и кетонов) реакции окисления n-углеводородов изучалось на примере n-декана, n-ундекана, n-додекана и n-тридекана. Данные по количественному содержанию индивидуальных соединений в общей массе спиртов и кетонов представлены в табл. 1—2 и на рис. 5.

Из представленных данных видно, что с ростом длины цепи окисляемого углеводорода в ряду C_{10} — C_{13} заметно увеличивается массовая доля спир-

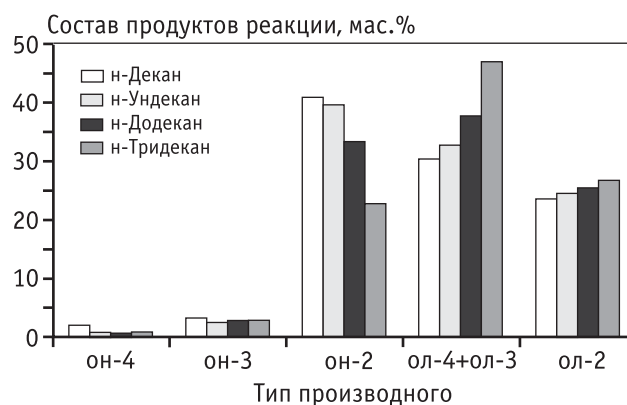


Рис. 5. Распределение продуктов жидкофазного окисления в зависимости от природы углеводорода. Содержание катализатора 24,7 г/л, температура синтеза 60 °С, мольное соотношение углеводород/пероксид водорода = 1,0, массовое соотношение углеводород/метанол = 0,08

тов с гидроксильной группой в положениях 2, 3 и 4. Одновременно снижаются массовые доли соответствующих кетонов. Так, если при окислении n-декана соотношение продуктов он-2 : ол-3+ол-4 : ол-2 = 1,00 : 0,88 : 0,62, то при окислении n-тридекана оно значительно изменяется в сторону увеличения доли спиртов и составляет 1,00 : 2,06 : 1,15.

В табл. 1 представлены данные по влиянию температуры синтеза на количественное содержание индивидуальных соединений в общей массе образовавшихся спиртов и кетонов. На основании полученных данных можно выявить следующую закономерность, которая характерна для всех исследуемых n-углеводородов в ряду C_{10} — C_{13} : при увеличении температуры реакции с 30 до 60 °С массовая доля спирта с гидроксильной группой в положении 2 уменьшается, а массовая доля соответствующего кетона растет, изменение (в случае спирта — уменьшение, а в случае кетона — увеличение) составляет 10—12 мас.%. Изменение массовой доли спиртов

Таблица 1

Влияние температуры на массовое распределение спиртов и кетонов^{*1}

Угле- водород	t, °C	Угле- водород/ H ₂ O ₂ , мол.	Степень превра- щения H ₂ O ₂ , мас. %	Селективность, мас. %		Состав продуктов, % отн. ^{*2}				
				Спирты	Кетоны	Деканон-4	Деканон-3	Деканон-2	Деканол-4 + + деканол-3	Деканол-2
н-Декан	30	1,00	32,93	46,89	40,05	1,52	1,73	28,73	32,46	35,56
	40		57,07	38,09	48,33	1,89	2,04	34,72	32,08	29,27
	50		93,28	26,36	34,78	1,71	2,23	37,64	31,69	26,73
	60		98,67	27,09	36,92	2,07	3,23	40,89	30,27	23,54
н-Ундекан	30	0,87	41,86	24,94	27,26	Унде- канон-4 0,45	Унде- канон-3 2,21	Унде- канон-2 30,30	Ундеканол-4 + + ундеканол-3 33,41	Унде- канол-2 33,63
	40		68,63	34,26	46,52	0,54	2,26	35,96	32,63	28,61
	50		96,02	30,37	52,26	0,74	2,47	39,85	32,35	24,59
	60		98,64	31,71	52,85	0,93	3,02	41,25	32,17	22,63
н-Додекан	30	0,80	43,73	45,00	41,98	Доде- канон-4 0,79	Доде- канон-3 2,62	Доде- канон-2 25,44	Додеканол-4 + + додеканол-3 38,75	Доде- канол-2 32,40
	40		74,45	44,43	41,07	0,82	2,73	28,45	38,58	29,42
	50		96,58	38,31	51,58	0,88	2,97	33,35	38,38	24,42
	60		98,18	38,48	53,16	0,91	3,62	36,08	37,08	22,31
н-Тридекан	30	0,77	33,87	28,31	16,74	Триде- канон-4 0,80	Триде- канон-3 1,75	Триде- канон-2 14,75	Тридеканол-4 + + тридеканол-3 48,48	Триде- канол-2 34,22
	40		54,27	44,32	27,90	1,10	2,56	18,51	47,51	30,32
	50		81,93	41,21	33,21	1,25	3,41	21,27	46,58	27,49
	60		98,49	39,19	34,31	1,73	3,71	25,09	45,71	23,76

^{*1} Содержание катализатора 24,7г/л, массовое соотношение углеводород /метанол = 0,08, общее время реакции 3 ч.
^{*2} Сумма продуктов окисления принята за 100 %.

с гидроксильной группой при 3-м и 4-м атомах, а также соответствующих им кетонов незначительно и составляет 1—2 %, поэтому можно сделать вывод о том, что повышение температуры синтеза практически не влияет на их содержание в общей массе образовавшихся спиртов и кетонов.

В табл. 2 приведены данные по влиянию начального мольного соотношения н-углеводород/пероксид водорода на количественное содержание индивидуальных соединений в общей массе образовавшихся спиртов и кетонов. На основании представленных данных можно выявить следующую

закономерность, которая характерна для всех исследуемых н-углеводородов в ряду C₁₀—C₁₃: при увеличении начального мольного соотношения н-углеводород/пероксид водорода с 0,5 до 1,5 массовая доля спирта с гидроксильной группой в положении 2 увеличивается, а массовая доля соответствующего кетона уменьшается, изменение составляет 10—15 мас.%. Таким образом, наблюдается обратная закономерность влияния температуры. Изменение массовой доли спиртов с гидроксильной группой при 3-м и 4-м атомах, а также соответствующих им кетонов незначительно и составляет 3—5 %.

Таблица 2

Влияние начального мольного соотношения реагентов на массовое распределение спиртов и кетонов *1

Угле- водород	Угле- водород/ H ₂ O ₂ , мол.	Степень превра- щения H ₂ O ₂ , мас. %	Селективность, мас. %		Состав продуктов, % отн. *2				
			Спирты	Кетоны	Деканон-4	Деканон-3	Деканон-2	Деканол-4 + + деканол-3	Деканол-2
н-Декан	0,50	80,92	18,86	33,82	2,14	4,15	42,24	29,39	18,08
	1,00	98,67	27,09	36,92	2,07	3,23	40,89	30,27	23,54
	1,50	98,97	34,96	32,30	1,94	2,91	30,46	33,92	30,77
н-Ундекан	0,50	92,63	16,27	44,52	1,43	5,38	48,12	29,08	15,99
	0,87	98,64	31,71	52,85	0,93	3,02	41,25	32,17	22,63
	1,00	98,23	32,62	49,49	0,77	2,50	39,57	32,59	24,57
	1,50	98,52	42,14	44,70	0,52	1,54	32,37	33,45	32,12
н-Додекан	0,50	94,04	25,27	49,21	1,47	5,37	41,80	34,85	16,51
	0,80	98,18	38,48	53,16	0,91	3,62	36,08	37,08	22,31
	1,00	98,83	45,19	51,83	0,74	2,72	33,25	37,81	25,48
	1,50	99,52	49,32	43,18	0,58	1,93	28,39	37,70	31,40
н-Тридекан	0,48	81,73	32,28	36,67	2,69	5,72	28,84	42,61	20,14
	0,77	98,49	39,19	34,31	1,73	3,71	25,09	45,71	23,76
	1,00	98,22	48,31	36,19	0,80	2,74	22,76	46,96	26,74
	1,50	99,08	55,65	31,54	0,96	1,71	18,17	48,15	31,01

*1 Содержание катализатора 24,7 г/л, температура 60 °С, массовое соотношение углеводород /метанол = 0,08, общее время реакции 3 ч.

*2 Сумма продуктов окисления принята за 100 %.

На рис. 5 представлены данные окисления н-углеводородов C₁₀—C₁₃ при начальном мольном соотношении н-углеводород/пероксид водорода = 1,0 и температуре синтеза 60 °С. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что реакционная способность метиленовой СН₂-группы в положении 2 выше, чем в положении 3 и 4 для всех исследуемых н-углеводородов. Процесс окисления СН₂-группы в положении 3 и 4 преимущественно заканчивается образованием гидроксильной группы, даль-

нейшее ее окисление незначительно, массовая доля кетонов с кето-группой в положении 3 и 4 в данных реакционных условиях не превышает 4 % от общей массы образовавшихся спиртов и кетонов. Гидроксильная группа в положении 2, напротив, подвергается дальнейшему окислению с образованием соответствующего кетона, массовая доля которого в зависимости от природы окисляемого углеводорода составляет 23—38 % от общей массы образовавшихся спиртов и кетонов в данных реакционных условиях.

Выводы

1. Получены данные по влиянию температуры и начального мольного соотношения н-углеводород/пероксид водорода на количественное содержание индивидуальных соединений в общей массе спиртов и кетонов, образующихся при окислении н-углеводородов $C_{10}-C_{13}$ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе силикалите титана (TS-1).

2. Показано, что температура и начальное мольное соотношение реагентов влияют главным образом на содержание продуктов окисления CH_2 -группы положения 2. При повышении температуры реакции массовая доля спирта с гидроксильной группой в этом положении уменьшается, а массовая доля соответствующего кетона растет; при увеличении начального мольного соотношения реагентов наблюдается обратная зависимость — массовая доля спирта растет, а соответствующего кетона — падает. На основании данных окисления н-углеводородов $C_{10}-C_{13}$ при одинаковых условиях проведено сравнение реакционной способности CH_2 -группы в положении 2 и положении 3 и 4. Сделан вывод, что CH_2 -группа в положении 2 наиболее реакционно способна. Показано, что с ростом длины цепи окисляемого углеводорода в ряду $C_{10}-C_{13}$ заметно увеличивается массовая доля спиртов в общей массе образовавшихся спиртов и кетонов.

Литература

1. *Peters M.W., Meinhold P., Glieder A., Arnold F.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 13442—13450.
2. *Rosni G.P., Zhu K., Goldman A.S.* // J. Organomet. Chem. 1995. Vol. 504. P. 115—121.
3. *Холдеева О.А., Трухан Н.Н.* Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 1—24.
4. *Shul'pin G.B., Sookhoi T., Romakh V.B., Suss-Fink G., Shul'pina L.S.* // Tetrahedron Letters. 2006. Vol. 47. P. 3071—3075.
5. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 2879—2932.
6. *Shul'pin G.B., Sookhoi T., Shul'pina L.S.* // 5441, Petroleum Chemistry. 2008. Vol. 48, № 1. P. 36—39.
7. Pat. 4701428 (USA). Catalyst of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation // G. Bellussi, F. Buonomo, A. Esposito, M. Clerici, U. Romano, B. Notari. 1987. — Chemical Abstracts. 1987. 106. 158282.
8. Innovation In Zeolite Materials Science/ Eds. P.J. Grobet, W.J. Mortier and E.F. 1988. Vasant. SSSC 37. P. 413.
9. *Bellussi G., Carati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R.* // J. Catal. 1992. Vol. 133. P. 220.
10. *Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A., Leofanti G., Petriani G.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988. Vol. 48. P. 133.
11. *Gallot J.E., Kapoor M.P., Kaliaguine S.* // AIChE Journal. 1998. Vol. 44. № 6. P. 1438.

Книги издательства «Калвис»**ВИНИЛХЛОРИД: ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ**

Авторы: М.Р. Флид, Ю.А. Трегер

Винилхлорид — один из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Сведения о нем изложены в двух книгах.

В первой книге рассмотрены научные и прикладные аспекты способов получения винилхлорида, приведены основные кинетические и технологические закономерности процесса его получения гидрохлорированием ацетилена, а также процессов прямого и окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана, являющихся составными частями производства винилхлорида по сбалансированной схеме. Описаны катализаторы, используемые в этих процессах. Приведены разные модификации промышленных технологических процессов получения винилхлорида и параметры их работы. Рассмотрена сырьевая база для производства винилхлорида.

Во второй книге рассмотрены варианты переработки отходов производства. Приведены данные о влиянии винилхлорида на человека и окружающую среду. Изложены тенденции развития технологии производства винилхлорида.

Издание будет интересно научным и инженерно-техническим работникам институтов и предприятий химической промышленности, а также студентам химико-технологических факультетов и вузов.

По вопросам приобретения обращаться:

ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru

«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д. 12 Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru