

УДК 66.01.11;66.094.35

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

© 2012 г. Г.Н. Кошель,
Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова,
Ю.Б. Румянцева,
В.В. Плахтинский, С.Г. Кошель

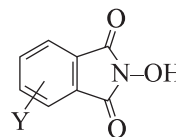
Ярославский государственный технический университет

Окислительные превращения алкилароматических углеводородов являются основой перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений — алкилфенолов, алифатических кетонов, которые широко используются в синтезе полимерных материалов, обладающих ценными свойствами.

Подробно изучены и широко реализованы в промышленности «кумольный» метод получения фенола и ацетона [1] и совместный синтез стирола и оксида пропилена (Халкон-процесс) [2]. Основной стадией этих процессов является жидкофазное инициированное окисление изопропилбензола (ИПБ) и этилбензола (ЭБ) до соответствующих гидропероксидов. Экономика всего процесса напрямую зависит от степени эффективности стадии. В этой связи актуальным является создание условий для процесса окисления, которые позволят увеличить конверсию исходных углеводородов до гидропероксидов (в том числе с использованием эффективных катализаторов) при сохранении высокой селективности их образования без изменения в технологии.

Изучая кинетические закономерности жидко-

фазного окисления ИПБ, установили, что при использовании 2—3 % массового содержания *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ)



в 2 раза повышается скорость окисления углеводорода по сравнению со стандартными условиями процесса. При температуре 120—130 °С за 2—3 ч реакции конверсия изопропилбензола составляет 40—50 % (селективность образования гидропероксида при этом 90—95 % [3]. За счет повышения скорости реакции и конверсии углеводорода при сохранении высокой селективности образования гидропероксида решается проблема интенсификации окисления ИПБ с использованием *N*-гидроксифталимида, что, учитывая масштабы производства фенола, может существенно улучшить экономические показатели процесса.

Для подтверждения целесообразности использования *N*-ГФИ и его структурных аналогов в качестве соединений, повышающих скорость реакции окисления ИПБ, квантово-химическим методом РМЗ (неограниченный метод Хартри-Фока для открытых оболочек) рассчитали индекс реакционной способности — разность между энергиями однократно-занятой молекулярной орбитали ($|\Delta E_{\text{ОЗМО}}|$) радикала субстрата — ИПБ и $|\Delta E_{\text{ОЗМО}}|$ радикала азотсодержащего соединения (АС).

Японские ученые рекомендуют выбирать каталитические системы, в которых разность энергетических уровней ОЗМО составляет от 0 до 10 эВ,

Кошель Г.Н. — д-р хим. наук, проф. кафедры общей и физической химии.
Тел.: (4852) 44-13-69. E-mail: koshelgn@ystu.ru

Смирнова Е.В. — инженер ЗАО «НПК ЯрЛИ»

Курганова Е.А. — канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник той же кафедры

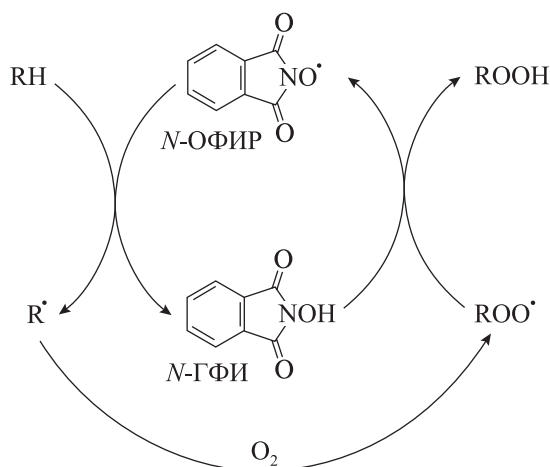
Румянцева Ю.Б. — аспирант той же кафедры

Плахтинский В.В. — д-р хим. наук, проф. кафедры органической химии того же университета

Кошель С.Г. — д-р хим. наук, зав. кафедрой общей химической технологии и электрохимического производства того же университета.
Тел.: (4852) 44-08-10

предпочтительнее от 0 до 4 эВ [4]. Это позволит еще до начала эксперимента оценить пригодность катализатора и скорость процесса, создавая предпосылки для дальнейших технологических исследований. Из табл. 1 заключаем, что значения $|\Delta E_{\text{озмо}}|$ находятся в пределе 1–1,5 эВ; следовательно, *N*-ГФИ и его структурные аналоги можно использовать в процессах жидкофазного окисления изопропилбензола.

Известно, что *N*-ГФИ ускоряет процесс окисления алканов, алкилбензолов, спиртов, эфиров, ацеталей, продуктами которых являются кислородсодержащие соединения (например, кетоны, карбоновые и дикарбоновые кислоты) [5]. Предполагается, что в данных окислительных процессах из молекулы *N*-ГФИ при взаимодействии с радикалом инициатора или с пероксидным радикалом окисляющего вещества образуется *N*-оксифталиимидный радикал (*N*-ОФИР), способный селективно отрывать атом водорода от С–Н-связи алкиларенов с образованием соответствующих алкилареновых радикалов. Данный С-центрированный алкилареновый радикал в присутствии кислорода превращается в пероксидный радикал, который в свою очередь взаимодействует с *N*-ГФИ, образуя *N*-ОФИР и гидропероксид. Окисление, согласно каталитическому циклу, ведет к появлению соответствующих пероксидов:



Для осуществления этого цикла необходимо, чтобы в системе происходили реакции иницирования цепей. Обычно такие процессы проходят с использованием инициаторов или сокатализаторов, вызывающих образование свободных радикалов по реакции разложения образующихся пероксидов или гидропероксидов.

В тоже время, как следует из полученных нами экспериментальных данных, при отсутствии ини-

циаторов или сокатализаторов *N*-ГФИ способен сам активировать процесс окисления, поэтому важно установить его роль на данной стадии.

В условиях непрерывного процесса окисления помимо непрореагировавшего изопропилбензола в рецикл следует направлять и катализатор. Как было установлено ранее [3], при повторном использовании выделенного из продуктов окисления *N*-ГФИ основные характеристики процесса практически не изменяются. Незначительное снижение массового содержания ГП ИПБ в продуктах окисления с 37,2 до 35,0 %, по-видимому, связано с тем, что *N*-ГФИ повторно использовался без дополнительной очистки. Возможность такого повторного использования в процессе окисления ИПБ свидетельствует о каталитической природе *N*-ГФИ. Чтобы еще раз подтвердить это положение, на установке проточно-замкнутого типа была проведена серия экспериментов в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) и

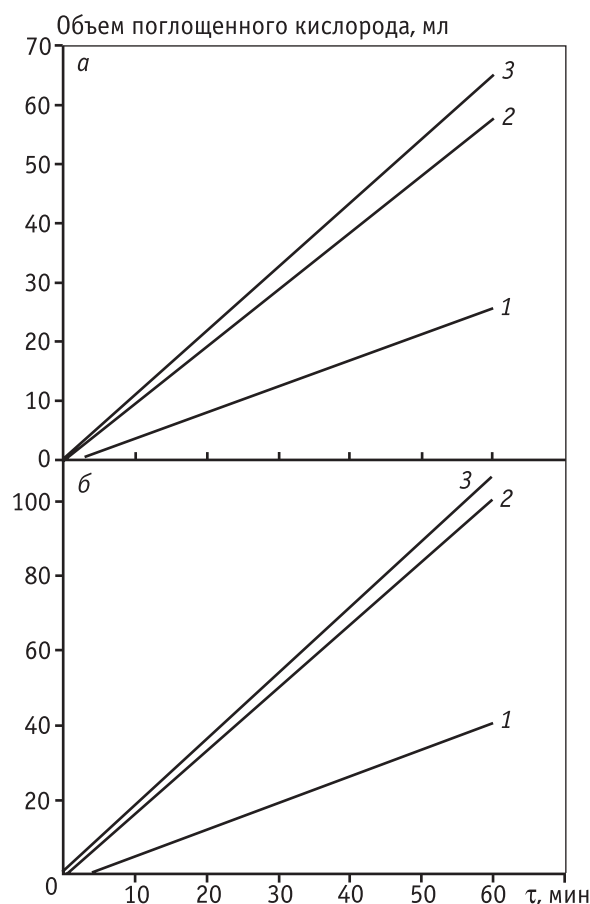


Рис. 1. Влияние концентрации кислорода на окисление изопропилбензола

Окислитель: воздух (а), кислород (б)
1 – АИБН; 2 – *N*-ГФИ; 3 – АИБН и *N*-ГФИ

Таблица 1

Энергия однократно-занятой молекулярной орбитали ($|\Delta E_{\text{озмо}}|$) в зависимости от структурных аналогов *N*-ГФИ для реакции окисления изопропилбензола

Заместитель в ароматическом ядре <i>N</i> -ГФИ, Y	Энергия однократно-занятой молекулярной орбитали радикала азотсодержащего соединения, $E_{\text{озмо}}(\text{AC})$, эВ	Энергия однократно-занятой молекулярной орбитали радикала субстрата, $E_{\text{озмо}}(\text{R}^{\cdot})$, эВ	Разность между энергиями однократно-занятой молекулярной орбитали субстрата и радикала азотсодержащего соединения, $ \Delta E_{\text{озмо}} $, эВ
4-CH ₃	-9,69	-8,42	1,27
3-CH ₃	-9,70		1,28
H	-9,73		1,32
4-Br	-9,80		1,43
4-Cl	-9,85		1,38

Таблица 2

Зависимость скорости окисления изопропилбензола от давления кислорода

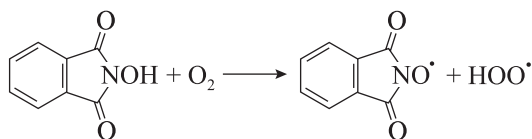
Инициатор	Содержание ГП ИПБ в продуктах окисления, мас. %		Скорость окисления ИПБ, моль/(л·с)·10 ⁴	
	128 мм рт. ст.	760 мм рт. ст.	128 мм рт. ст.	760 мм рт. ст.
АИБН	6,4	10,5	1,0	1,7
<i>N</i> -ГФИ	15,0	26,5	1,1	4,2
АИБН + <i>N</i> -ГФИ	16,8	27,7	2,7	4,4

N-ГФИ при различном давлении кислорода (см. рис. 1; табл. 2).

Условия проведения экспериментов: температура 120 °С, массовое содержание АИБН, *N*-ГФИ 2,7 %, время реакции 1 ч.

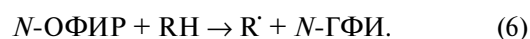
Полученные результаты показали, что скорость окисления ИПБ, инициированного АИБН, в отсутствие *N*-ГФИ возрастает в 1,6 раза при изменении парциального давления кислорода от 128 (воздух) до 760 мм рт. ст. (чистый кислород). В то же время, при добавлении в систему *N*-ГФИ, скорость окисления возрастает в 3,7 раза.

Эти данные позволяют предположить, что кислород принимает участие в стадии зарождения цепи. Таким образом, в отсутствие инициатора из *N*-ГФИ может образовываться *N*-ОФИР по реакции:



Все изложенное позволяет считать, что *N*-ГФИ является катализатором и процесс окисления ал-

килароматических углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимида можно описать следующим образом [8]:



Он протекает по классическому радикально-цепному механизму жидкофазного окисления углеводородов (1—4) и механизму с участием *N*-ГФИ (5, 6). В соответствии с этим алкиларенпероксирадикал ($RO_2^{\cdot}$) вступает во взаимодействие с *N*-ГФИ, образуя *N*-оксифталиимидный радикал (*N*-ОФИР),

который в дальнейшем и ведет процесс окисления. Следовательно, суммарная скорость этого процесса представлена двумя составляющими:

$$W = k_2[RH]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}} + k_f[N\text{-ГФИ}]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}}, \quad (7)$$

$$W = W_0 + k_f[N\text{-ГФИ}]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}}, \quad (8)$$

где W_0 — скорость окисления без N -ГФИ (только с инициатором); W — общая скорость процесса окисления; W_i — скорость инициирования для АИБН; k_f — константа скорости отрыва атома водорода алкиларенпероксирадикалом от молекулы N -ГФИ; k_6 — константа скорости обрыва цепи.

Величину k_f для изопропилбензола определили экспериментально. Для этого было изучено влияние концентрации N -ГФИ на скорость окисления ИПБ. Исследования проводились при температуре 70 °С в присутствии инициатора АИБН с концентрацией 0,123 моль/л, концентрация N -ГФИ изменялась в диапазоне 0–0,17 моль/л. Верхний предел исследуемой концентрации N -ГФИ связан с ограниченной его растворимостью в углеводородах. Аналогичные исследования проводили для этилбензола и циклогексилбензола (ЦГБ).

Согласно уравнению (8) предполагаемого механизма, k_f может быть определена по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $W_0 = f(C_{N\text{-ГФИ}})$ (рис. 2). Полученные значения k_f представлены в табл. 3. Соотношение констант k_f/k_2 показывает, насколько быстрее протекает реакция продолжения цепи пероксирадикала с N -ГФИ, чем реакция с углеводородом. Для ИПБ константа скорости отрыва атома водорода алкиларенпероксирадикалом от молекулы N -ГФИ и углеводорода разли-

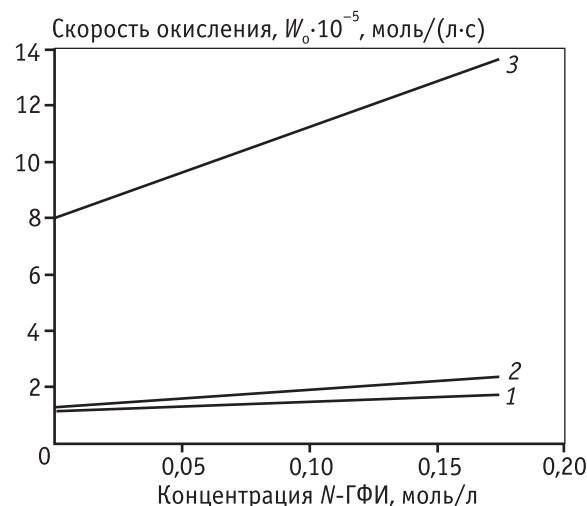


Рис. 2. Зависимость скорости окисления изопропилбензола, циклогексилбензола и этилбензола от концентрации N -гидроксифталимида

Экспериментальные условия: температура 70 °С; концентрация АИБН 0,123 моль/л; углеводород: ЭБ (1), ЦГБ (2), ИПБ (3)

чается в 19 раз, для ЦГБ в 16,7 и для ЭБ в 15,9 раза.

Таким образом, из анализа полученных данных следует, что реакции N -ГФИ с пероксирадикалом и органического субстрата с N -оксифталиимидным радикалом (N -ОФИР) приводят к необрываемому продолжению цепи. Соотношение констант k_f/k_2 объясняет причину резкого увеличения скорости окисления углеводородов в присутствии N -ГФИ по сравнению со скоростью реакции с инициатором. Этому утверждению не противоречат данные по окислению тетралина, представленные И.А. Опейдой с сотрудниками [9]. В работе автор приводит экспериментальные данные окисления тетралина и указывает, что соотношение констант k_f/k_2 равно 10, а скорость окисления углеводорода в системе

Таблица 3

Константы элементарных стадий окисления изопропилбензола, циклогексилбензола и этилбензола в присутствии АИБН и N -ГФИ

Название углеводорода	Соотношение констант $k_2/k_6^{0,5} \cdot 10^3$, л/(моль·с) ^{0,5}	Константа скорости роста цепи k_2 , л/(моль·с)	Константа скорости обрыва цепи $k_6 \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)	Константа скорости отрыва атома водорода алкиларенпероксирадикалом от молекулы N -ГФИ k_f , л/(моль·с)	Соотношение констант k_f/k_2
ИПБ	8,15	1,26 [6]	0,24	23,93	18,99
ЦГБ	1,63	2,00 [7]	15,06	33,41	16,71
ЭБ	0,9	4,01 [6]	198,52	63,63	15,87
Примечание. Температура 70 °С.					

N-ГФИ–АИБН возрастает в 1,5 раза по сравнению с использованием одного АИБН.

Заключение

Доказана целесообразность использования *N*-гидроксифталимида и его структурных аналогов в качестве катализаторов в процессах жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. Обоснована возможность интенсификации процесса окисления ИПБ до гидропероксида с участием этих катализаторов без изменения технологии процесса, что позволит снизить себестоимость получения фенола и ацетона. Установлена возможность повторного использования *N*-ГФИ и его способность самостоятельно активировать процесс окисления без участия инициаторов и сокатализаторов.

Рассмотрен механизм реакции окисления алкилароматических углеводородов до гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Найдено соотношение констант скорости отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ и углеводорода (k_f/k_2), показывающее, насколько быстрее протекает реакция продолжения цепи пероксирадикала с *N*-ГФИ, чем реакция с углеводородом.

Литература

1. Ларин Л.В., Егорова Е.В., Ананьева Е.А. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 52.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.
3. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26.
4. Пат. 2186767 РФ, МПК⁷ C07C409/10, C07C409/08. Способ получения гидропероксидов / Мацуи Сигеказу, Курода Хироси. 1998.
5. Ishii Y., Sakaguchi S. // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 143. P. 395.
6. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций: Справочник / Е.Т. Денисов. М.: Наука, 1978. С. 712.
7. Кошель Г.Н. Исследования в области окислительных превращений циклических углеводородов и ряд синтезов на этой основе: Дис ... д-ра хим. наук. Ярославль, 1975.
8. Amorati R., Lucarini M., Mugnaini V. // J. Org. Chem. 2002. V. 5. P. 1747.
9. Опейда И.А., Компанец М.А., Куш О.В. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 409.

UDK 544.47; 547.571

SYNTHESIS OF METAL INTERCALATED CLAY CATALYSTS FOR SELECTIVE HYDROGENATION REACTIONS

© 2012 г. D. Manikandan^{1,3},
R.V. Mangalaraja¹,
S. Ananthakumar²,
T. Sivakumar³

¹ Advanced Ceramics and Nanotechnology Laboratory, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Concepcion, Concepcion, Chile

² Materials and Minerals Division, National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (NIIST), CSIR, Trivandrum, India

³ Catalysis Laboratory, Department of Chemical Engineering, A.C. College of Technology, Anna University, Chennai – 600 025, India

1. Introduction

Environmentally safe functional catalyst for organic reactions is an emerging field of «green chemistry». The nanotechnology guided design and synthesis of novel catalysts show enhanced performance in their cata-

lytic activity or selectivity. Chemical industries engaged in synthetic organics especially design and synthesis of drug intermediates, natural products, bioethanol and oil extraction seriously looking for new molecular/catalyst