

Введение Окисление углеводородов - основной способ получения различных кислородсодержащих соединений. Для быстрого и успешного развития промышленности необходимы активные катализаторы, обеспечивающие высокую производительность и избирательность процесса. Исследование механизма и кинетики процессов дает возможность установить ряд факторов, позволяющих регулировать окисление. На основании большого опыта, накопленного в лабораторных и промышленных условиях, можно установить ряд основных закономерностей, позволяющих наметить пути для повышения селективности, а также регулирования процессов. Известно, что каталитические системы на основе непереходных металлов позволяют высокоселективно проводить окисление ароматических углеводородов в соответствующие гидропероксиды, а также обладают значительной иницирующей способностью [1-5]. Наиболее часто в таких исследованиях применяются соли органических кислот этих металлов (стеараты, нафтенаты, резинаты и т.д.). Соли низкомолекулярных кислот не растворимы в ароматических углеводородах, однако, как показали наши исследования [4-9], 2-этилгексаноаты непереходных металлов обнаруживают высокую каталитическую эффективность как в разложении гидропероксидов, так и в реакции жидкофазного окисления кумола. Простота метода получения, относительно невысокая стоимость, хорошая растворимость в ароматических углеводородах обуславливают перспективность их промышленного использования. Исходя из этого, представляло интерес исследовать эффективность каталитического действия 2-этилгексаноатов металлов II группы Периодической системы элементов в процессе жидкофазного окисления кумола. Экспериментальная часть Окисление кумола молекулярным кислородом проводили в стеклянном барботажном реакторе при атмосферном давлении в кинетическом режиме реакции при температуре 110°C. Время окисления 5 ч, скорость подачи осушенного воздуха 0.3 л/мин. В качестве объектов исследования нами были выбраны 2-этилгексаноаты Mg, Zn, Cd, Hg, концентрация катализаторов  $[M(ЭГ)_2] = 0.5 \div 7.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (M= Mg, Zn, Cd, Hg). Подробная методика получения 2-этилгексаноатов описана в работах [10, 11]. Выбор лиганда обусловлен тем, что исследуемые 2-этилгексаноаты не склонны к самоассоциации и гомогенны в растворах кумола в широком диапазоне температур. По ходу опыта отбирали пробы, в которых иодометрически определяли концентрацию гидропероксида кумола (ГПК). Остальные продукты определяли методом ГЖХ (HP-6890 Series GC System, капиллярная колонка с полярной фазой, носитель - полиэтиленгликоль). В условиях хроматографического анализа гидропероксид, разлагаясь в колонке хроматографа, искажает результаты. Для исключения этой ошибки реакционную массу после иодометрического определения ГПК обрабатывали избытком трифенилфосфина и учитывали количество выделившегося при этом диметилфенилкарбинола (ДМФК). Результаты и их обсуждение На рис.

представлены данные по накоплению гидропероксида при окислении кумола кислородом воздуха в присутствии 2-этилгексаноатов непереходных металлов. Очевидно, что природа металла, входящего в состав катализатора заметно влияет на реакцию окисления. Как видно из рис. 1, существенное увеличение скорости накопления ГПК по сравнению с аутоокислением наблюдается в присутствии солей кадмия и магния (кривые 1 и 2 соответственно) в отличие от карбоксилатов ртути (3) и цинка (4). За 5 часов окисления в оксидате накапливается соответственно 27.14%, 22.70%, 16.64% и 3.99% гидропероксида. Известно, что некаталитическое окисление кумола при 110°C сопровождается значительным индукционным периодом, после окончания которого реакция развивается автокаталитически [12].

1 2 3 4 Рис. 1 - Кинетика накопления ГПК в присутствии различных катализаторов ( $[M(ЭГ)_2] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 110^\circ C$ ): 1 -  $Cd(ЭГ)_2$ ; 2 -  $Mg(ЭГ)_2$ ; 3 -  $Hg(ЭГ)_2$ ; 4 -  $Zn(ЭГ)_2$

Присутствие каталитических добавок (солей магния, цинка и ртути) в реакционной среде не изменяет автокаталитического характера неинициированной реакции окисления, но оказывает влияние на начальную стадию процесса. Типичный s-образный вид кривых накопления гидропероксида в случае Mg, Zn, Hg характерен для цепных вырожденно-разветвленных реакций окисления. Несколько иначе окисление кумола протекает в присутствии 2-этилгексаноата кадмия, начинающего процесс сразу с высокой скоростью, при этом достигается кинетически равновесное значение концентрации ГПК. Каталитическое действие металлов подгруппы цинка обусловлено разложением части гидропероксида с образованием свободных радикалов, участвующих в реакциях продолжения цепей. Высокая начальная скорость накопления ГПК в присутствии  $Cd(ЭГ)_2$  обусловлена, по нашему мнению, относительно высокой скоростью распада гидропероксида [11], и отсюда, эффективным инициированием окисления. В каталитическом распаде ГПК соединения ртути проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с этилгексаноатом цинка. Однако доля радикального распада в присутствии ртути наивысшая [11], что и обуславливает более высокую, чем у цинка, скорость накопления гидропероксида. Анализ кинетических данных по начальным скоростям накопления ГПК позволяет расположить исследуемые соли в следующий ряд по каталитической активности:  $Cd(ЭГ)_2 > Mg(ЭГ)_2 > Hg(ЭГ)_2 > Zn(ЭГ)_2$ . Поскольку инициирование окисления происходит за счет свободных радикалов, образующихся при разложении комплекса  $ROOH-M(ЭГ)_2$ , различия в каталитической активности соединения металла в реакции окисления кумола, по нашему мнению, связано с изменением комплексообразующих свойств элемента, входящего в состав катализатора. Так, у соединений кадмия и магния каталитическая активность определяется в основном электростатическими факторами. В случае с цинком и ртутью во взаимодействии существенную роль играет ковалентность [11]. Поскольку в соединениях Zn и Hg доля

ковалентности велика, и эти металлы менее активны, а у активного Cd эта связь имеет более ионный характер, напрашивается вывод о том, что чем более степень ионности связи, тем активнее катализатор. Действительно, чисто ионные комплексы магния превосходят по активности металлы подгруппы цинка в реакциях распада [8]. Следовательно, повышенная каталитическая активность соединений кадмия и магния может объясняться ионными свойствами металла.

Состав продуктов жидкофазного окисления кумола под действием 2-этилгексаноатов качественно не отличается от состава продуктов каталитического разложения ГПК [11]. В реакционной массе обнаружены ацетофенон (АФ), диметилфенилкарбинол (ДМФК),  $\alpha$ -метилстирол ( $\alpha$ -МС), фенол, бензойная кислота. В табл. 1 представлены составы реакционных смесей после 5 часов окисления. Большинство продуктов образуются в результате последовательных превращений гидропероксида. В присутствии соединений цинка наблюдается низкая скорость окисления кумола. Из-за малой глубины процесса и, как следствие, низкой концентрации фенола ингибирования окисления не наблюдается. Это отличие обусловлено атомными свойствами цинка и кадмия.

Таблица 1 - Окисление кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов ([Kat] =  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, T = 110°C, t = 5 ч, S - селективность образования ГПК,  $\alpha$  - конверсия кумола)

Катализатор	Продукты	S, %	$\alpha$ , %	[ГПК]	[АФ] $\cdot 10^2$ , моль/л	[ДМФК] $\cdot 10^2$ , моль/л	[ $\alpha$ -МС] $\cdot 10^2$ , моль/л	[Фенол] $\cdot 10^2$ , моль/л	% моль/л
Mg(ЭГ)2	22.70	1.35	2.44	23.25	0.61	0.17	83.49	44.18	Zn(ЭГ)2 3.99 0.20
Следы	Следы	Следы	1.99	91.10	3.07	Cd(ЭГ)2 27.14 1.68 2.76 45.50 0.73 4.86 75.35	32.54	Hg(ЭГ)2 16.64 0.96 0.66 5.51 0.80 3.68 91.65 17.78	Интересным фактом является отсутствие ацетофенона в составе оксидатов, полученных в присутствии Zn(ЭГ)2. Проведенные нами специальные опыты по окислению кумола в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л нафтената цинка также подтвердили отсутствие ацетофенона [11]. Возможно, подавление образования ацетофенона является специфическим свойством именно иона цинка, либо отсутствие ацетофенона объясняется низкой конверсией кумола (3%). Однако, в присутствии других катализаторов при сравнимых конверсиях фиксируется образование ацетофенона [11]. Состав продуктов окисления при катализе этилгексаноатом ртути такой же, как в случае кадмия и магния, однако обращает внимание высокая селективность процесса по ГПК (91.65 %) при конверсии, достигающей более 17%. В присутствии этилгексаноата Mg достигается достаточно высокая избирательность по гидропероксиду (83.49 %) при достижении наибольшей степени превращения кумола (44.18 %). Таким образом, 2-этилгексаноаты Mg, Zn, Cd, Hg инициируют процесс окисления кумола, проявляя каталитическую и регулирующие функции. Каталитическая активность металлов в окислении кумола уменьшается в ряду Cd>Mg>Hg>Zn. Этилгексаноат цинка подавляет образование ацетофенона.