УДК 661.729.542.97

Н. М. Нуруллина, Н. Н. Батыршин, Ю. С. Разуваева, Ю. Х. Усманова

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ РАСПАДЕ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА

Ключевые слова: гидропероксид кумола, 2-этилгексаноат кальция, нафтенат кальция, каталитическое разложение.

Исследовано разложение гидропероксида кумола в среде хлорбензола в присутствии 2–этилгексаноата и нафтената кальция. Установлено и кинетически доказано, что распаду предшествует образование промежуточного комплекса гидропероксид–катализатор. Установлено, что лигандное окружение иона Са оказывает влияние на состав продуктов разложения гидропероксида.

Keywords: cumene hydroperoxide, calcium 2-ethylhexanoate, calcium naphthenate, catalytic decomposition.

Cumene hydroperoxide decomposition in chlorobenzene in the presence of calcium 2-ethylhexanoate and naphthenate was investigated. It was established and kinetically proved that the decomposition reaction is preceded by the formation of a hydroperoxide–catalyst complex. It was found, that the ligand surrounding of Calcium ion has impact on composition products decomposition of hydroperoxide.

Введение

Теория цепных реакций окисления лежит в основе разработки многих процессов получения различных кислородсодержащих соединений: гидропероксидов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. Всестороннее и максимально полное изучение кинетических закономерностей и механизмов образования и разложения гидропероксидов является основой для целенаправленного совершенствования технологических процессов их получения и использования.

Скорость и селективность окислительных процессов, во-многом, определяется выбором каталитической системы. Высокоэффективными катализаторами «мягкого» инициирования процесса окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды являются соединения переходных и непереходных металлов [1–5], в том числе металлов II группы Периодической системы элементов.

Поскольку данные о влиянии природы катализаторов разрознены и противоречивы, было интересно оценить влияние лигандного окружения иона кальция на каталитическую активность в реакциях разложения гидропероксидов, а так же на состав продуктов, образующихся в этом процессе.

С этой целью в настоящей работе было исследовано каталитическое разложение гидропероксида кумола (ГПК) в присутствии 2–этилгексаноата и нафтената кальция.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза этилгексаноата использовали оксид кальция марки «х.ч.» и свежеперегнанную 2–этилгексановую кислоту марки «ч.». В колбу с раствором кислоты в бензоле порциями прибавляли оксид кальция. Синтез катализатора вели при температуре кипения бензола. Образующуюся воду отделяли в ловушке Дина–Старка. Для полного вовлечения кислоты в реакцию применяли небольшой (1 – 2 %) избыток оксида. После отделения избытка оксида и упаривания продукт дополнительно сушили под вакуумом. Соль представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Содержание 2–этилгексаноата кальция в полученном препарате определялось комплексонометрически и составляло 99.4 %. Добавление в систему изопропанола (марки х.ч.) способствовало более быстрому растворению (без нагревания) органической соли в хлорбензоле.

Нафтенат кальция $CaNf_2$ получали взаимодействием оксида кальция и фракции нафтеновых кислот 160–170°С и средней молекулярной массы 205.80 (криоскопия) в кипящем ксилоле. Для полного вовлечения кислоты в реакцию применяли 5 % избыток оксида. После отделения избытка оксида и упаривания под вакуумом нафтенат представлял собой вещество полутвердой консистенции светло-желтого цвета. Криоскопическая молекулярная масса нафтената кальция 437.08 (теоретическое значение 449.68).

Растворитель (хлорбензол) очищали кислотно-щелочным методом [6]. Гидропероксид кумола очищали через натриевую соль. Концентрация очищенного ГПК составляла 6.98 моль/л (99.8%).

Выбор лиганда определялся способностью этилгексаноатов и нафтенатов растворяться в хлорбензоле – инертном растворителе для реакций разложения гидропероксидов.

Закономерности каталитического распада гидропероксида кумола в среде хлорбензола изучали ампульным методом в атмосфере азота в температурном интервале 120–130°, $[ГПК]_0 = 0 \div 1.5$ моль/л, $[CaL_2]_0 = 0.5 \div 7\times10^{-3}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение

Введение каталитических систем в концентрации $0.5 \div 7\times10^{-3}$ вызывает заметный распад ГПК (рис. 1). Скорость распада гидропероксида в присутствии $Ca(ЭГ)_2$ в указанном диапазоне температур линейно зависит от концентрации катализатора (зависимость *1*). Реакция имеет первый порядок по концентрации катализатора (n = 0,80). Зависимость скорости брутто–разложения гидропероксида кумола от концентрации нафтената кальция ($CaNf_2$) имеет линейный характер до $[CaNf_2]_0 \sim 1\cdot10^{-3}$ моль/л (зависимость *2*). Дальнейшее увеличение концен-

трации нафтената кальция приводит к незначительному повышению скорости разложения ГПК, в то время как такой же рост концентрации этилгексаноата вызывает линейное увеличение скорости распада гидропероксида.

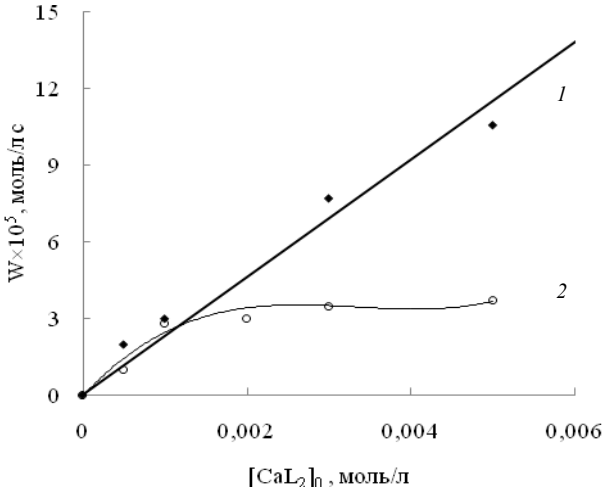


Рис. 1 - Зависимость скорости разложения гидропероксида кумола в присутствии $[CaL_2]_0=1\times10^{-3}$ моль/л при 120°С от концентрации катализатора: *1* – $Ca(ЭГ)_2$; *2* – $CaNf_2$

Известно, что нафтенаты в растворах сильно ассоциированы и при концентрациях, больших 0,01 моль/л, существуют в виде коллоидов. Очевидно, что и при меньших концентрациях нафтенат кальция в достаточной степени ассоциирован. В результате уменьшается концентрация его активной мономерной формы, которая участвует в промежуточном комплексообразовании.

В свою очередь, это приводит к резкому отклонению зависимости $W_0 = f([Ca(Nf)_2]_0)$ от закона первого порядка. Наличие линейного участка зависимости *2* (рис. 1) свидетельствует о том, что, по крайней мере, до концентрации $\sim 1\cdot10^{-3}$ моль/л нафтенат кальция практически не ассоциирован.

Поскольку до указанной концентрации зависимости *1* и *2* практически совпадают, можно утверждать, что лигандное окружение мало влияет на распад гидропероксида кумола (рис.1).

Обработка начальных участков кривых в координатах $\ln W_0 - \ln([ГПК]_0$ дает порядок по гидропероксиду, близкий к первому. Исследование кинетики показывает, что распаду гидропероксида предшествует его активация в интермедиате катализатор–гидропероксид. Координация гидропероксида с центральным ионом металла значительно облегчает его распад.

Таким образом, лигандное окружение мало влияет на кинетику распада гидропероксида кумола (рис.), однако различный состав продуктов разложения ГПК (табл.) говорит о том, что природа катализатора влияет на селективность процесса.

Гомолиз ГПК, как термический, так и протекающий в координационной сфере металла, приводит к образованию одних и тех же радикалов, поэтому в составе продуктов каталитического распада резких отличий от термического и новых продуктов ожидать не следует. Действительно, как в случае термораспада, так и при катализе различными солями кальция в составе продуктов обнаружены метанол, ацетофенон (АФ), диметилфенилкарбинол (ДМФК), ацетон, фенол. Тем не менее в присутствии нафтената кальция в составе продуктов распада ГПК присутствуют α-метилстирол (α-МС) и формальдегид (ФА). Продукты анализировались методом ГЖХ («Хроматэк-Кристалл», капиллярная колонка с полярной фазой, носитель - полиэтиленгликоль).

В табл. 1 представлены количества (моль/л) основных продуктов разложения гидропероксида кумола.

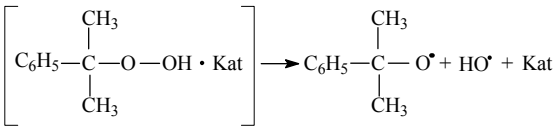
Таблица 1 - Продукты разложения гидропероксида кумола ($[ГПК]_0$ =1 моль/л, $[CaL_2]_0=1\times10^{-3}$ моль/л, *T*=130°С, *τ*=4 ч)

Катализатор	Продукты, моль/л								Конверсия ГПК, %	Селективность по ДМФК, %
	АФ	ДМФК	Ацетон	Фенол	Метанол	α-МС	ФА	[ДМФК]/[АФ]		
Термический распад	0.41	0.11	–	0.13	0.64	следы	–	0.27	10	9
$Ca(ЭГ)_2$	0.21	6.30	0.08	следы	0.58	–	–	29.95	27	88
$CaNf_2$	0.32	6.22	0.17	следы	0.45	0.02	0.02	19.47	30	86

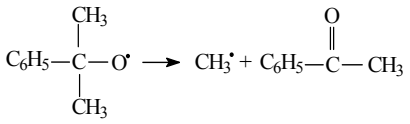
Непревращенный гидропероксид, разлагаясь в колонке хроматографа, искажает результаты анализа. Для исключения этой ошибки реакционную массу после иодометрического определения остаточного ГПК обрабатывали избытком трифенилфосфина. Количество ДМФК, выделившееся при этом, в дальнейшем учитывали при расчете хроматограмм.

Образование перечисленных продуктов можно объяснить протеканием следующих реакций:

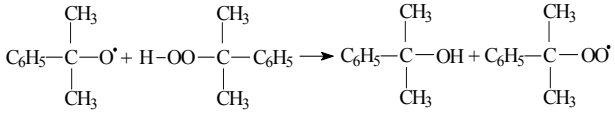
– первичный акт распада:



– изомеризация $RO^{\bullet}$– радикала с образованием ацетофенона [7]:



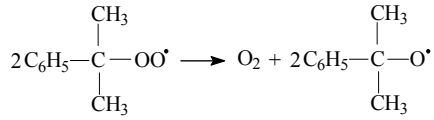
– ДМФК образуется в конкурирующей реакции отрыва протона от молекулы гидропероксида:



– Метанол может образоваться при перекрестной рекомбинации:

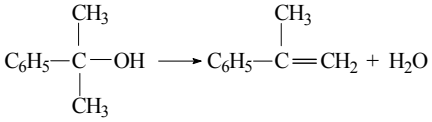
$$CH_3^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}OH$$

Пероксидные радикалы, взаимодействуя между собой [7], образуют новые RO$^{\bullet}$–радикалы:



Этой реакцией замыкается цепь индуцированного распада ГПК.

– α-метилстирол образуется в результате дегидратации ДМФК:



– Образовавшийся метанол легко окисляется в формальдегид и далее в муравьиную кислоту

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O \rightarrow H{-}COOH.$$

Общеизвестно [7], что наличие диметилфенилкарбинола и ацетофенона в продуктах превращения ГПК свидетельствует о радикальном механизме распада, фенола и ацетона – об ионном. Согласно данным табл. распад гидропероксида протекает преимущественно по радикальному механизму.

В продуктах термического и каталитического распада кислоты (муравьиная, бензойная) присутствуют в следовых количествах. Именно кислоты ответственны за гетеролитический распад ГПК с образованием фенола и ацетона, как в присутствии, так и в отсутствие катализатора [8].

Конверсия ГПК в случае некаталитического распада составляет 10 % (каталитический распад 27–30 %). В этих условиях кислоты не успевают накопиться в хроматографически ощутимых количествах, тем не менее, при термораспаде образовалось 0.13 моль/л фенола. В случае каталитического разложения гидропероксида фенол, обнаружен в следовых количествах.

Природа солевого катализатора влияет на соотношение продуктов (регулирующая функция катализатора): гетеролитическая составляющая распада возрастает от Ca(ЭГ)$_2$ к CaNf$_2$, а соотношение [Спирт]/[Кетон] уменьшается. Обращает внимание высокая селективность 2–этилгексаноата и нафтената Ca по ДМФК (88 и 86% соответственно) по сравнению с некаталитическим процессом (9%). Следовательно, в присутствии кальциевых катализаторов в большей степени протекает реакция отрыва протона RO$^{\bullet}$ радикалом, нежели его изомеризация. Механизм и причины этого явления требуют дальнейшего изучения.

Применение кальциевых катализаторов при окислении кумола кроме ускорения реакции приводит к перераспределению соотношения побочных продуктов в пользу ДМФК, из которого в дальнейшем можно получить α–метилстирол – прекрасный мономер для производства синтетических каучуков, латексов, водостойких мастик.

Таким образом, органические соли кальция инициируют распад гидропероксида кумола, проявляя каталитическую и регулирующую функцию.

Литература

1. *Цысковский В.К., Прокофьев Б.К.*//Журн. прикл. химии. 1974. Т.47. №5. С.1112.
2. *Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э.*//Вестник КГТУ. 2002. №1–2. С. 79.
3. *Stojanova L.F., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E.*//Oxid. Comm. 2000. V. 23. № 2. P. 187.
4. *Смолин Р.А., Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э.*//Вестник Казанского технологического университета. 2011. №20. С. 93.
5. *Цысковская И.В., Потехин В.М., Овчинников В.И., Хачатуров А.С.*//Журн. прикл. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 783.
6. *Беляев В.А., Немцов М.С.*//ЖОХ. 1961. Т. 31. С. 3855.
7. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375с.
8. *Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И.* Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 200 с.

Исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

© **Н. М. Нуруллина** - к.х.н., доц. каф. общей химической технологии КНИТУ, nyryllina@mail.ru; **Н. Н. Батыршин** - к.х.н, проф. той же кафедры, nikbat@kstu.ru; **Ю. С. Разуваева** - студ. той же кафедры, julianner@kstu.ru; **Ю. Х. Усманова** - студ. той же кафедры, usmanova-yulduz@mail.ru.

© **N. M. Nurullina** - associate professor, assistant professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, nyryllina@mail.ru; **N. N. Batyrshin** - associate professor, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, nikbat@kstu.ru; **U. S. Rasuvaeva** - student of the department of General Chemical Technology KNRTU, julianner@kstu.ru; **U. Kh. Usmanova** - student of the department of General Chemical Technology KNRTU, usmanova-yulduz@mail.ru.