

Н. М. Нуруллина, Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампиди

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

Ключевые слова: кумол, 2-этилгексаноаты магния, цинка, кадмия, ртути, каталитическое окисление.

Исследовано окисление кумола, катализированное органическими солями магния, цинка, кадмия, ртути. Установлено, что каталитический эффект уменьшается в ряду Cd–Mg–Hg–Zn.

Keywords: cumene, 2-ethylhexanoates of magnesium, zinc, cadmium, mercury, catalytic oxidation.

The oxidation of cumene catalyzed by organic salts of magnesium, zinc, cadmium and mercury was studied. It was found, that the catalytic effect weakens in the order Cd–Mg–Hg–Zn.

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 переходных металлов позволяют высоко-селективно 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 переходных 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 $[M(ЭГ)_2] = 0.5 \div 7.5 \times 10^{-3}$ 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 (НР–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 переходных 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].

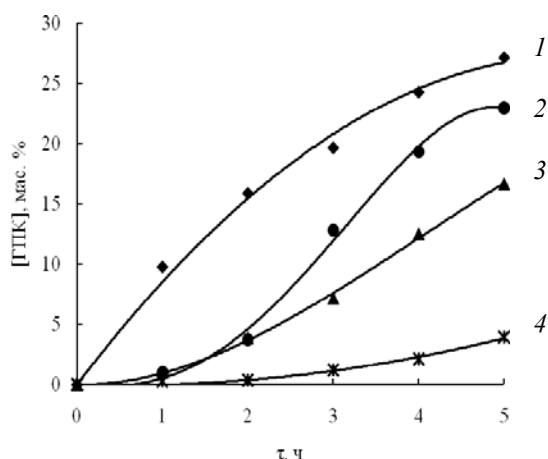


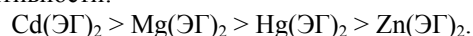
Рис. 1 - Кинетика накопления ГПК в присутствии различных катализаторов ($[M(ЭГ)_2] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 110^\circ\text{C}$): 1 – $\text{Cd}(ЭГ)_2$; 2 – $\text{Mg}(ЭГ)_2$; 3 – $\text{Hg}(ЭГ)_2$; 4 – $\text{Zn}(ЭГ)_2$

Присутствие каталитических добавок (солей магния, цинка и ртути) в реакционной среде не изменяет автокаталитического характера неиницированной реакции окисления, но оказывает влияние на начальную стадию процесса. Типичный 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 $\text{Cd}(ЭГ)_2$ 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 высо-

кую, чем у цинка, скорость накопления гидропероксида.

Анализ кинетических данных по начальным скоростям накопления ГПК позволяет расположить исследуемые соли в следующий ряд по каталитической активности:



Поскольку инициирование окисления происходит за счет свободных радикалов, образующихся при разложении комплекса $\text{ROOH}-M(ЭГ)_2$, различия в каталитической активности соединения металла в реакции окисления кумола, по нашему мнению, связано с изменением комплексобразующих 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), α -метилстирол (α -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 ($[Kat] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 110^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ ч, S – селективность образования ГПК, α – конверсия кумола)

Катализатор	Продукты						S, %	α, %
	[ГПК]		[АФ] ×10 ² , моль/л	[ДМФК] ×10 ² , моль/л	[α-МС] ×10 ² , моль/л	[Фенол] ×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 5×10^{-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.

Литература

1. Цысковский В.К., Прокофьев Б.К., Пыльников В.И. // ЖПХ. 1974. Т.47. №5. С.1112.
2. Харлампики Х.Э., Соляников В.М., Батыршин Н.Н., Петров Л.В. // Химическая технология переработки нефти и газа. 1980. №1. С.16.
3. Ohkubo K., Shimada H., Shiotani Y., Okada M.A. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. V.44. P. 1188.
4. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Разуваева Ю.С., Усманова Ю.Х. // Вестник КТУ. 2014. Т. 17. №10. С. 51.
5. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Разуваева Ю.С., Усманова Ю.Х. // Вестник КТУ. 2014. Т. 17. №11. С. 51.
6. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 5. С. 377.
7. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 695
8. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 702.
9. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 66.
10. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 6. С. 475.
11. Нуруллина Н.М. // Дис. ... канд. хим. наук. Казанс. гос. технол. ун-т. 2005. 130с.
12. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 405.

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

© Н. М. Нуруллина - к.х.н., доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, yelimanova@mail.ru; Н. Н. Батыршин - к.х.н., проф. той же кафедры, nikbat@kstu.ru; Х. Э. Харлампики - д.т.н., г.н.с., проф. той же кафедры, Kharlampidi@kstu.ru.

© N. M. Nurullina - assistant professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, yelimanova@mail.ru, N. N. Batyrshin - PhD, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, nikbat@kstu.ru, Kh. E. Kharlampidi - PhD, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, Kharlampidi@kstu.ru.