

Газофазне окиснення бромбензолу на оксидному каталізаторі

І.В. Ольшівський, Т.А. Гаєвська, Ю.В. Білокопитов

*Національний авіаційний університет,
Україна, 03058 Київ, просп. Космонавта Комарова, 1; факс: (044) 406-74-73*

Показано, що газофазне окиснення бромбензолу на оксидному ванадій-молібденовому каталізаторі киснем приводить до утворення малеїнового та броммалеїнового ангідридів, а також ди- та трибромбензолів. Запропоновано механізм утворення цих продуктів з використанням твердого каталізатора.

Броммалеїновий ангідрид (БМА) широко використовують для синтезу пестицидів, гербіцидів, регуляторів росту рослин, присадок до мастильних матеріалів, інгібіторів корозії, ефективних фармацевтичних препаратів, біосумісних клеїв і полімерів [1-3]. Зокрема, взаємодією ароматичних моновінілів з БМА отримують співполімери – основу вогнестійкої піни для гасіння складних пожеж [4]. Для цих процесів хіміки-органіки дотепер використовують окиснювачі-реагенти, наприклад розчин перманганату калію, оксиду хрому CrO_3 , які є економічно невігідними і призводять до забруднення навколишнього середовища. Тому розроблення екологічно чистих і ефективних каталітичних процесів окиснення з використанням дешевого і доступного молекулярного кисню, які мінімізують отримання небажаних шкідливих побічних продуктів, є важливим і актуальним.

Цю роботу присвячено дослідженню кінетики реакції окиснення бромбензолу (ББ) в газовій фазі на ванадій-молібденовому твердому каталізаторі.

Каталізатор готували із солянокислих розчинів ванадату амонію (NH_4VO_3) і молібдату амонію ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) з подальшим упарюванням до сухої маси й прогріву їх у потоці повітря.

У процесі дослідження кінетики гетерогенно-каталітичного окиснення ББ використовували установку зі скляним безградієнтним реактором Корнійчука з поршневим турбулізатором [5]. Реакцію проводили за атмосферного тиску. Принципову схему дослідної установки наведено на рис. 1.

Реакційну суміш (РС) заданого складу готували насиченням повітря парою ББ в системі випарювач (1) – конденсатор (2), причому концентрацію ББ задавали температурою конденсатора (2). Суміш подавали через шестиходовий кран (4) в реактор (3), яка, проходячи кран (4), надходила на кран-дозатор (5) з каліброваними об'ємами (6) і (7). При повороті крана (5) відсікаються об'єми (6) і (7) з пробами вихідної суміші, які потоком гелію подаються на хроматографічний аналіз в колонки 8 і 12.

Усі крани і комунікації термостатували при 473 К. Доза з об'єму (6) надходить на аналіз ББ в хроматографічну колонку (8), а потім – на полум'яно-іонізаційний детектор (9).

Оксиди вуглецю аналізували у такий спосіб. Доза з об'єму (7) спочатку проходить крізь уловлювач (16), де виморожується (-196°C) CO_2 . Повітря й CO , які проскакують крізь уловлювач, розділяються на колонці (11) (довжина – 1 м, нерухома фаза – цеоліт марки NaA 5A, температура 0°C), після їх аналізу кран (10) переключують в положення, яке позначено пунктиром, і розморожують уловлювач (16), після чого його покидає CO_2 .

Для аналізу початкової реакційної суміші кран (4) переводять в положення, яке позначено на рис. 1 пунктиром. Таким чином, доза початкової РС, яка подається на аналіз, і доза РС, що виходить з реактора, рівні за об'ємом, і це дає змогу точно визначити ступінь перетворення ББ.

У реактор завантажували 2 мл каталізатора з величиною зерен 0,5-1 мм.

Зміну концентрації ББ здійснювали варіюванням швидкості потоку РС суміші і, як наслідок, ступеня його перетворення, а його початкову концентрацію підтримували постійною. За такої постановки дослідів спостережуваний порядок перетворення вуглеводню (R) у продукт його неповного окиснення може бути завищений порівняно з фактичним. Причина полягає в тому, що продукт неповного окиснення (малеїновий ангідрид (МА), БМА) може доокиснюватись [6], особливо за високих ступенів перетворення (тобто за більшого середнього часу перебування РС у реакторі), і насправді ми вимірюємо різницю швидкостей утворення і витрати продукту неповного окиснення. Пояснимо це на простому прикладі двох послідовних реакцій першого порядку: $R \xrightarrow{k} R_1 \xrightarrow{k_1} R_2$.

Швидкість нагромадження продукту R_1 , очевидно, дорівнює $r^{(1)} = r \cdot S_1$, де r – загальна швидкість перетворення вихідної речовини; k і k_1 – константи швидкості реакцій утворення R_1 і R_2 відповідно; S_1 – селективність за продуктом R_1 . Остання величина може бути пред-

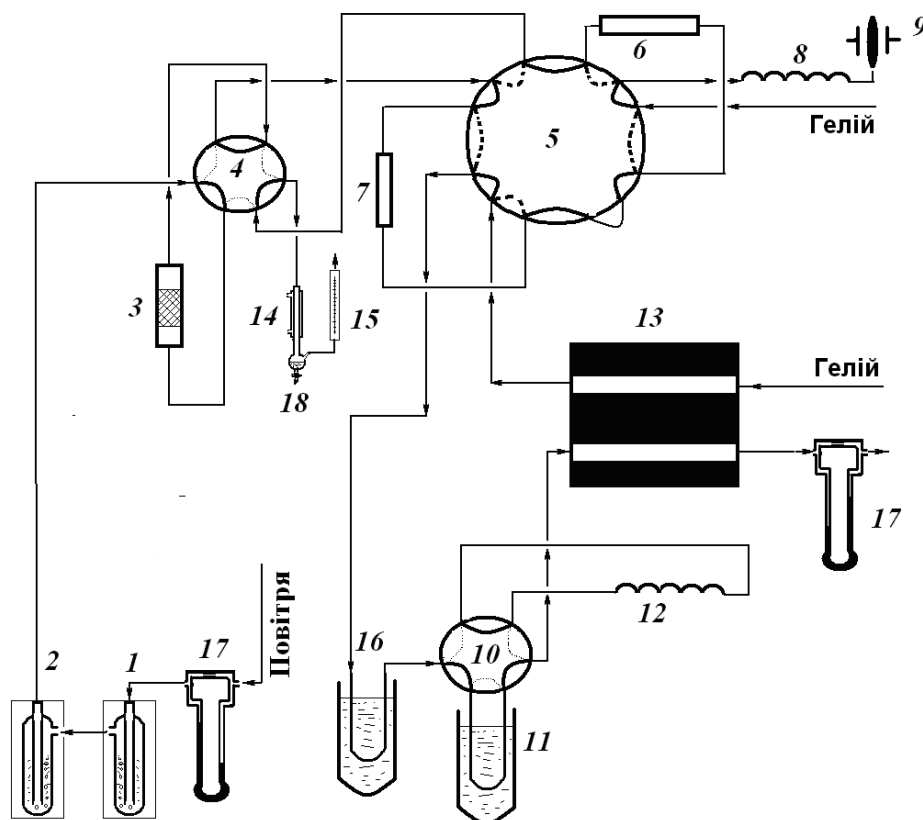


Рис. 1. Принципова схема дослідної установки: 1 – випарювач; 2 – конденсатор; 3 – реактор; 4, 10 – шестиходовий кран; 5 – дванадцятиходовий кран-дозатор; 6, 7 – каліровані об'єми; 8, 11, 12 – хроматографічні колонки; 9 – полум'яно-іонізаційний детектор; 13 – катарометр; 14 – холодильник; 15 – колонка з активованим вугіллям; 16 – уловлювач; 17 – реометр; 18 – збірник продуктів

ставлена [6] як

$$S = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k} \cdot \frac{x}{1-x}} \quad (1)$$

Оскільки $C_R = C_{oR}(1-x)$, $r^{(1)}$ можна отримати за рівнянням

$$r^{(1)} = \frac{kC_R^2}{(1 - \frac{k_1}{k})C_R + \frac{k_1}{k}C_{oR}} \quad (2)$$

де C_{oR} і C_R – концентрації вуглеводню у вихідній РС й у реакторі; x – ступінь перетворення вуглеводню.

Якщо величина C_{oR} підтримується постійною, то формальний порядок реакції n відрізняється від одиниці. Порядок реакції дорівнює двом, якщо $k_1/k = 1$, при $k_1/k > 1$, $n > 2$ і при $k_1/k < 1$, $1 < n < 2$. З підвищенням відносної реакційної здатності сполуки R_1 відхилення нормального порядку від одиниці збільшується.

Величину питомої швидкості утворення продукту i розраховували за формулою

$$r_{\text{пит}}^i = \frac{C_i v}{mF}$$

де C_i – концентрація продукту, моль/м³; v – швидкість потоку, м³/с; F – поверхня каталізатора, м²; $m = 1$ – для МА і БМА, $m = 6$ – для СО і СО₂ (передбачалось, що під час утворення МА і БМА виникає 2 моль СО₂).

Дані щодо швидкості утворення МА, БМА, дибромбензолів й оксидів вуглецю залежно від концентрації ББ і кисню у реакційному циклі наведено на рис. 2 і 3 відповідно. Розраховані порядки реакції за ББ відповідно дорівнюють: МА – 1,3; БМА – 1,8; СО – 0,5; СО₂ – 0. За О₂ порядки становлять для: МА – 0,4; БМА 0,4; СО – 0,2; СО₂ – 0,3. Ці результати свідчать про те, що реакційна здатність проміжної сполуки при отриманні БМА є доволі високою.

Значення величин селективності для продуктів парціального окиснення ББ за різних температур, його ступінь перетворення, а також співвідношення величин селективності залежно від температури за концентрації ББ і кисню у вихідній реакційній суміші 0,3 і 7,7 моль/м³ відповідно і об'ємній швидкості 7200 год⁻¹ наведено у таблиці.

Продуктами каталітичного окиснення ББ були бензол, малеїновий (МА) і броммалеїновий (БМА) ангідриди, орто- та пара-дибромбензоли (о-ДББ та п-ДББ), 1,2,3- (1,2,3-ТББ) і 1,2,4-трибромбензоли (1,2,4-ТББ), а також оксиди вуглецю, бромистий водень і вода. Мас-спектроскопічний аналіз показав, що поряд із зазначеними речовинами в деяких дослідах у продуктах реакції було помічено тетра- і гексабромбензоли. Згідно з рівнянням (5) (див. нижче), кількість бензолу має бути близькою до кількості дибромбензолів, що не узгоджу-

Дані щодо перетворення бромбензолу в реакції його окиснення

	Продукт реакції	Температура, К				
		573	601	613	623	691
Селективність щодо продуктів, %	Бромбензол	0,27	0,47	0,54	0,61	0,69
	МА	15,9	19,7	20,8	21,5	15,7
	<i>n</i> -ДББ	30,7	26,0	23,2	16,6	4,9
	<i>o</i> -ДББ	18,2	13,7	8,9	6,8	3,4
	БМА	4,2	5,4	5,3	4,4	2,4
	1,2,4-ТББ	1,24	1,78	1,96	1,32	0,51
	1,2,3-ТББ	0,09	0,09	0,10	0,07	0,03
	Ступінь перетворення, %	37,8	50,1	54,7	60,9	70,7
Співвідношення	БМА : МА	0,26	0,27	0,26	0,20	0,15
	<u>1,2,4 - ТББ</u>	13,5	19,8	19,8	18,0	20,0
	1,2,3 - ТББ					
	<i>n</i> -ДББ : <i>o</i> -ДББ	1,69	1,90	2,61	2,43	1,41
	(<i>n</i> + <i>o</i> -ДББ) : бромбензол	183	84	59	33	12

ється з даними експерименту: дибромбензолів утворюється значно більше, ніж бензолу. Цей факт свідчить про те, що паралельно з реакцією диспропорціонування, ймовірно, відбувається бромовання вихідного ББ, а також утвореного бензолу і дибромбензолів. Можна припустити, що бромовання здійснюється в газовій фазі після реактора через можливе утворення броду в результаті окиснення бромистого водню. Останній утворюється як за повного, так і за парціального окиснення ББ. Якщо це припущення є справедливим, то зі зменшенням швидкості проходження реакційної суміші крізь реактор (тобто збільшення часу контакту) селективність щодо ди- і трибромбензолів повинна зростати.

Припускають [7], що суттєво важливою проміжною дією в газозафазному галогенуванні є іонна пара (Ag^+X^-), що утворює молекулу галогеніду водню (HX), утворюючи фенільний радикал, причому останній фрагмент, як відомо, легко вступає в реакцію з молекулою галогену, даючи тим самим продукт заміщення:

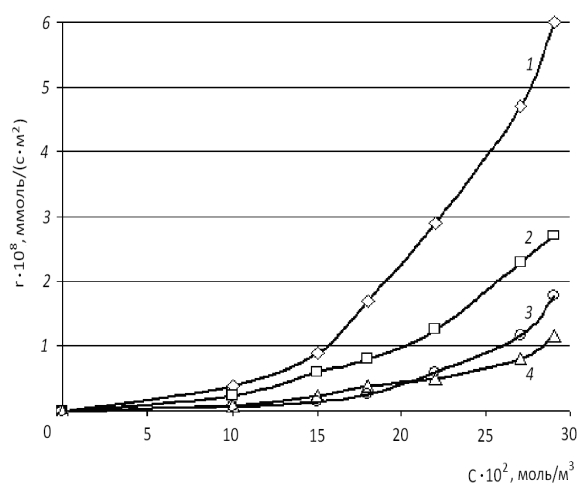
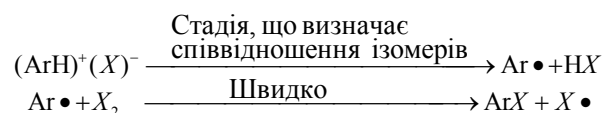


Рис. 2. Залежність швидкості утворення (r) малеїнового ангідриду (1), броммалеїнового ангідриду (2), *n*-ДББ (3) і *o*-ДББ (4) від концентрації бромбензолу (C) у реакційному циклі при 633 К



Можна припустити, що альтернативою є утворення йонної пари ArH^+X^- , яка розщеплюється до Ar^+ , HX і X^- .

Під час газозафазного бромовання утворюється близько 6 % *орто*-, 60 % *мета*- і 34 % *пара*-дибромбензолів [7]. За якісним складом продуктів ці результати не узгоджуються з отриманими нами, що свідчить про утворення ди- і трибромбензолів.

Дані щодо залежності селективності ди- і трибромбензолів від часу контакту наведено на рис. 4. Зі збільшенням часу контакту РС із каталізатором селективність за ди- і трибромбензолами падає, тобто скоріш за все вказані ББ утворюються не у газовій фазі. Крім того, з ізомерного складу ББ видно, що переважає *n*-ДББ і його кількість залежно від температури у 1,4 – 2,6 раза вища за кількість *o*-ДББ. Зауважмо, що *m*-дибромбензолу у продуктах не знайдено.

Наявність у продуктах реакції бензолу і полібромбензолів можна пояснити перебігом реакцій диспропор-

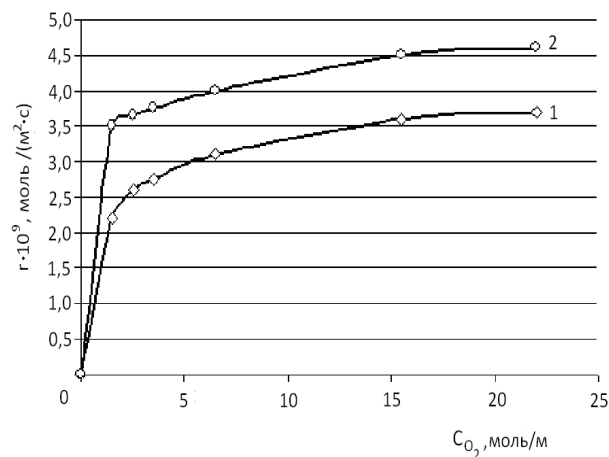


Рис. 3. Залежність швидкості перетворення бромбензолу (r) в CO_2 (1) і CO (2) від концентрації кисню у реакційному циклі при 633 К

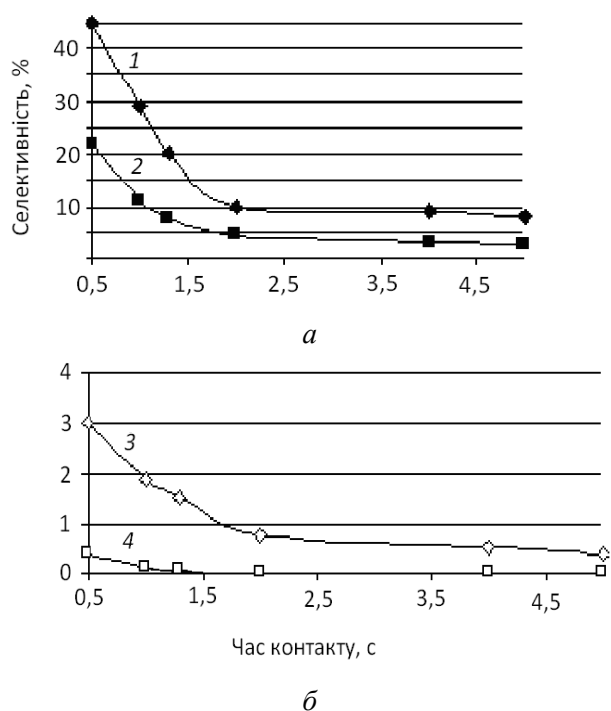
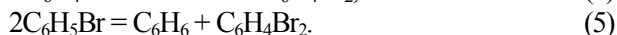
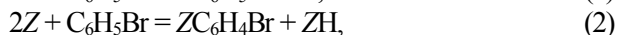
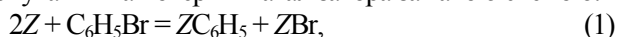


Рис. 4. Залежність величин селективності за *n*-ДББ (1), *o*-ДББ (2) (а) і 1,2,3-ТББ (3) і 1,2,4-ТББ (4) (б) від часу контакту при окисненні бромбензолу (температура реактора 633 К, концентрація бромбензолу і кисню відповідно 0,3 і 7,7 моль/м³)

ціонування на поверхні каталізатора за такою схемою:



У цих реакціях *Z* – активний центр каталізатора. Утворення похідних бромбензолу з великою кількістю атомів бром (три і більше), очевидно, пов'язано з подальшим диспропорціонуванням дибромбензолів, що утворилися на поверхні каталізатора.

Видно, що зі збільшенням часу контакту селективність за ди- і трибромбензолами зменшується, що не відповідає прийнятним припущенням. Меншу кількість бензолу в продуктах реакції порівняно з дибромбензолами, а також утворення три-, тетра- і гексабромбензолів, мабуть, можна пояснити реакцією бромовання на поверхні каталізатора за рахунок хемосорбованого бром, що утворюється в реакціях окиснення.

Для перевірки цього припущення було проведено даний експеримент. Після завершення дослідів з окиснення ББ за 533 К каталізатор продували потоком повітря упродовж 8 годин. Після такої обробки хроматографічний аналіз показав відсутність у повітрі, яким

продували каталізатор, будь-яких продуктів, що виходять з реактора.

Потім за цієї ж температури в потік повітря вводили 0,16 моль/м³ бензолу, продуктами окиснення якого були МА і діоксиди вуглецю. В продуктах реакції виявлено також ББ і *n*-ДББ, як і сліди БМА. Кількість ББ і *n*-ДББ зменшується до нуля приблизно через 2 год після початку експерименту.

Отримані результати засвідчують, що бензол, який утворюється в реакції диспропорціонування ББ, може бромуватись на поверхні каталізатора не лише в ББ, а й в дибромбензоли і далі – у трибромбензоли.

З дибромбензолів утворюється переважно *n*-ДББ (*m*-ДББ не виявлений), а з трибромбензолів – 1,2,4-ТББ і 1,2,3-ТББ (1,3,5-ТББ не виявлено). Ці результати узгоджуються з правилом заміщення водню в бензольному ядрі.

Характерно, що *o*-ДББ утворюється у меншій кількості, ніж *n*-ДББ, що можна пояснити просторовими перешкодами для атома бром.

Співвідношення селективності за БМА і МА близьке до 0,26 і майже не залежить від температури в межах 573–623 К, що можна пояснити меншою стійкістю, а отже, більшою реакційною здатністю проміжних хіноїдних структур з бромом.

Таким чином, проведені дослідження показали, що окисненням бромбензолу киснем повітря на твердих каталізаторах є простим і зручним методом синтезу БМА.

1. Nakajima M., Itoi K., Takamatsu Y. et al., *J. Antibiot.*, 1991, **44**, 1065–1072.
2. Renneberg D., Pfander H., Leumann C.J., *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 9069–9079.
3. MacMillan J.H., Washburne S.S., *J. Heterocycl. Chem.*, 1975, **12**, 1215–1219.
4. Пат. США № 4,327,197 МКІ С07С 15. Заявл. 27.04.1982, № 29/013,74.
5. Корнейчук Г.П., Остапюк В.А., Болдырева Н.А., *Катализ и катализаторы*, 1984, **22**, 77–80.
6. Пятницький Ю.И., *Успехи химии*, 1976, **45** (8), 1505–1532.
7. Augustijn G.J.P., Kooyman E.C., Louw R., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1963, **82**, 965–975.

Надійшла до редакції 04.11.2011 р.

Газофазное окисление бромбензола на оксидном катализаторе

И.В. Ольшевский, Т.А. Гаевская, Ю.В. Белокопытов

*Национальный авиационный университет,
Украина, 03058 Киев, просп. Космонавта Комарова 1; факс: (044) 406-74-73*

Показано, что газофазное окисление бромбензола на оксидном ванадий-молибденовом катализаторе кислородом приводит к образованию малеинового и броммалеинового ангидридов, а также ди- и трибромбензолов. Предложен механизм образования этих продуктов на поверхности катализатора.

The gas-phase oxidation of bromobenzene over oxide catalyst

I.V. Olszewski, T.A. Gaevskaya, Yu.V. Belokopytov

*National Aviation University,
Ukraine, 03058 Kyiv, prosp. Kosmonavta Komarova, 1, Fax: (044) 406-74-73*

It was shown that gas-phase oxidation of bromobenzene on vanadium oxide-molybdenum catalyst with oxygen leads to the formation of maleic anhydride and brommaleic anhydride, as well as di- and tribromobenzenes. The mechanism of formation of these products on the catalyst surface has been proposed.