

Вивчено кінетику рідиннофазного каталітичного окиснення толуолу озонітритою сумішшю в присутності сульфатної кислоти і ацетату марганцю (II). Показано, що основними продуктами окиснення в цих умовах є бензилацетат (42,0%), бензальдегід (30,0%) і бензилідендіацетат (17,5%). Розглянуто механізм окислювально-відновного каталізу

Ключові слова: окиснення, толуол, озон, каталізатор

Изучена кинетика жидкофазного каталитического окисления толуола озонородушной смесью в присутствии серной кислоты и ацетата марганца (II). Показано, что основными продуктами окисления в этих условиях являются бензилацетат (42,0%), бензальдегид (30,0%) и бензилдендиацетат (17,5%). Рассмотрен механизм окислительно-восстановительного катализа

Ключевые слова: окисление, толуол, озон, катализатор

The kinetics of liquid-phase catalytic oxidation of toluene with a mixture of ozone in the presence of sulfuric acid and manganese acetate (II). It is shown that the main products of oxidation in these conditions are benzilatsetat (42,0%), benzaldehyde (30,0%) and benzilidendiatsat (17,5%). The mechanism of redox catalysis

Keywords: oxidation, toluene, ozone, catalyst

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ТОЛУОЛОМ В СРЕДЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

С.Г. Галстян*

Контактный тел.: (06453) 7-92-80

E-mail: gmarket1@yandex.ru

Н.Ф. Тюпало

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: 095-627-95-45

*Кафедра технологии органических веществ и топлива
Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля
пр. Советский, 59а, г. Северодонецк Луганской обл., 93400

А.Г. Галстян

Кандидат химических наук, доцент, декан факультета химических наук

Кафедра технологии органических веществ
Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета им. В. Даля
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганской обл., 93000
Контактный тел.: (06453) 5-22-43
E-mail: gaalst@mail.ru

1. Введение

Ранее [1] было показано, что в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты окисление толуола при 5°C, в основном, развивается по двойным связям ароматического кольца и характеризуется низкой селективностью образования продуктов окисления по метильной группе. В качестве продуктов окисления с сохраненной ароматической структурой идентифицированы бензилацетат (3,8%) бензилдендиацетат (2,2%) – продукты ацилирования бензилового спирта и бензальдегида.

В данной работе, с целью повышения селективности окисления по метильной группе, проведены исследова-

ния кинетических особенностей реакции озона с толуолом в среде уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты и ацетата марганца (II) – катализатора селективного окисления метилбензолов озоносодержащими газами [2].

2. Экспериментальная часть

Окисление проводили в стеклянной колонке с пористой перегородкой при температуре 50С. В колонку загружали 10 мл растворителя, расчетное количество ингредиентов и подавали озонородушную смесь со скоростью 30 л·ч⁻¹ с концентрацией озона 4,8·10⁻⁴

моль·л⁻¹. Концентрацию озона в газовой фазе анализировали спектрофотометрическим методом по поглощению в области 254-290 нм, концентрацию Mn(III) в растворе - йодометрически. Идентификацию и количественное определение продуктов реакции осуществляли методом ГЖХ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке 3 м., заполненной носителем хроматон N-AW, с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5% от веса носителя при температуре испарителя 250⁰С, термостата – по программе 90-200⁰С в течение 15 мин; скорость газа-носителя (азота) – 1,8, водорода – 1,8 и воздуха – 18 л·ч⁻¹. В качестве внутреннего стандарта использовали 4-нитрохлорбензол.

3. Результаты и их обсуждение

При озонировании толуола в среде уксусного ангидрида в присутствии каталитических добавок серной кислоты и ацетата марганца (II) при температуре 5⁰С (рис. 1) основными продуктами окисления являются бензилацетат (БАЦ) (40,0%), бензальдегид (БА) (30,0%) и бензилидендиацетат (БДАЦ) (17,5%). При исчерпывающем окислении толуола в системе накапливается бензойная кислота (рис. 1, кр.5). Необходимо отметить, что в условиях опытов в отсутствие озона окисление толуола молекулярным кислородом не происходит.

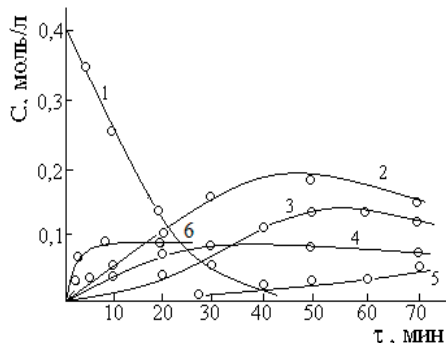


Рис. 1. Кинетика окисления толуола озонem в уксусном ангидриде при 5⁰С: [ArCH₃]₀ = 0,4; [O₃]₀ = 4,0 · 10⁻⁴; [Mn(OAc)₂]₀ = 0,08; [H₂SO₄]₀ = 0,8 моль·л⁻¹; v_{возд.} = 8,3 · 10⁻³ л·с⁻¹. 1 – толуол; 2 – БАЦ; 3 – БА; 4 – БДАЦ; 5 – бензойная кислота; 6 – изменение концентрации Mn (III)

В присутствии озона при температуре 5⁰С двухвалентный марганец в среде смесового растворителя в первые 10 мин переходит в трехвалентное состояние, равновесная концентрация которого (Mn (II) ↔ Mn (III)) в растворе в последствии не меняется (рис. 1). Торможение реакции вплоть до полного расходования субстрата не происходит. Достижение максимальной скорости образования продуктов реакции совпадает по времени с переходом Mn (II) в Mn (III). Подачу озона необходимо осуществлять непрерывно, прекращение подачи его в систему приводит к затуханию процесса: окисление толуола и накопление продуктов реакции быстро прекращается, трехвалентный марганец переходит в двухвалентное состояние (рис. 1). Расход озона в условиях опытов составляет 1,2 моля на моль субстрата.

Все это дает основание полагать, что роль озона в условиях каталитического окисления толуола, главным образом, состоит в генерировании активных частиц Mn (III), которые, обладая высокой субстратной селективностью в реакциях окисления метиларенов по метильной группе [2], вовлекают молекулу субстрата в процесс селективного окисления.

Для изученной реакции начальная скорость окисления линейно зависит от концентрации реагентов, имеет первый порядок по катализатору, субстрату и озону и не зависит от концентрации молекулярного кислорода (рис. 2).

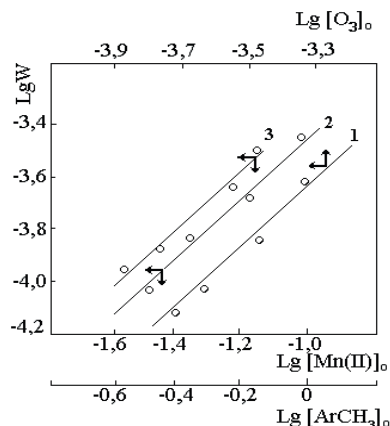
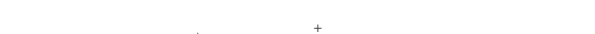
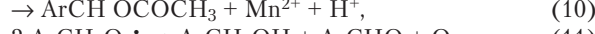
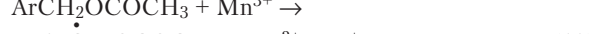
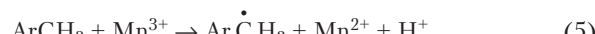
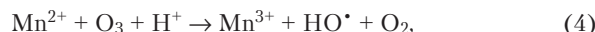


Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления толуола от концентрации озона (1); ацетата марганца (II) (2); толуола (3) при 5⁰С

Согласно полученным экспериментальным и литературным данным [2-4] предложена схема реакций, предполагающая ионно-радикальный нецепной механизм окисления толуола:



При температуре 5⁰С в отсутствие соли марганца основным направлением окисления является озонolиз (р.3). В присутствии ацетата марганца (II) озон

расходуется по реакции (4) с образованием Mn(III) (при $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $K_3 = 0,8$; $K_4 = 11,2$ л·моль⁻¹·с⁻¹; $W_4 : W_3 = 3:1$). Mn(III), обладая высокой субстратной селективностью по метильной группе метилбензолов, вовлекает толуол в окисление с образованием бензильного радикала (р.5). В условиях опытов при $[O_2] \gg [O_3]$ образуется пероксидный радикал (р.6), который, вероятно, далее рекомбинирует по реакции (р.7) с образованием алкоксильных радикалов [3]. Поскольку алкоксильные радикалы – сильные окислители [4], то в объеме жидкой фазы естественно ожидать по аналогии с пероксидными радикалами их взаимодействие с восстановленной формой марганца (II) [3] с образованием аниона (р.8), который далее реагирует с ацилий-катионом (р.9) с образованием БАЦ - достаточно устойчивого к действию озона соединения (табл. 2). Вклад реакции (11) в общую схему окисления, по-видимому, незначителен, поскольку протекание этой реакции предполагает параллельное образование бензильного спирта и бензальдегида, что противоречит экспериментальным данным (рис. 1).

Таблица 1

Константы скорости реакций каталитического цикла при окислении толуола в присутствии ацетата марганца (II) в уксусном ангидриде

Реакция	K, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		E, кДж·моль ⁻¹
	5°С	20°С	
Толуол + O ₃	0,83	1,23	46,0 ± 4,0
БАЦ + O ₃	0,27	0,41	-
Mn(II) + O ₃	11,20	47,60	-
Толуол + Mn(III)	2,11·10 ⁻³	3,26·10 ⁻³	63,0 ± 6,0

В соответствии с рассматриваемой схемой реакций селективность окисления по метильной группе определяется соотношением скоростей реакций:

$$S = \frac{(K_{1+2} + K_3)[O_3]_0[ArCH_3]_0 a + K_5[Mn(OAc)_2]_0[ArCH_3]_0}{(K_{1+2} + K_3)[O_3]_0[ArCH_3]_0 + K_5[Mn(OAc)_2]_0[ArCH_3]_0} \cdot 100\%$$

где a – селективность окисления по метильной группе в условиях некаталитического окисления; при 5°С a = 0,06; $K_{1+2+3} = 0,83$; $K_5 = 4 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹; $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,08$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Расчетная селективность окисления по метильной группе равна 81%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 1).

Скорость и селективность окисления толуола зависят от температуры, с ростом которой суммарная скорость окисления увеличивается, а селективность окисления по метильной группе с образованием БАЦ снижается (рис. 3).

На первый взгляд, найденная зависимость противоречит экспериментальным данным, в соответствии с которыми при общей тенденции к росту скорость селективного окисления (р. 5) растет быстрее, чем скорость озонлиза (р. 3) ($E_5 = 63$; $E_3 = 46$ кДж·моль⁻¹ (табл. 1)). Однако, кинетические исследования реакции озона с БАЦ показали, что полученные закономерности действительно имеют место, поскольку скорость

реакции (10) с повышением температуры растет быстрее, чем скорость реакции (5) (табл. 2).

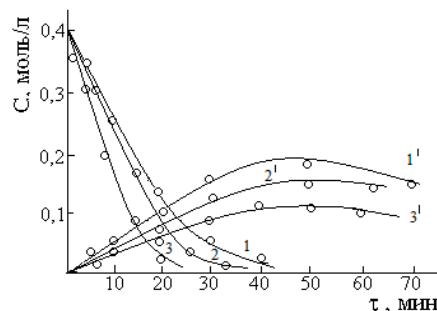


Рис. 3. Влияние температуры на кинетику окисления толуола озонами в уксусном ангидриде в присутствии ацетата марганца (II). (условия см. рис. 1). 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20°С. Цифры со штрихом – накопление БАЦ

Таблица 2

Кинетические параметры реакции ацетата марганца (III) с толуолом и БАЦ при различных температурах.

$[ArH]_0 = 0,4$; $[Mn(III)] = 0,08$ моль·л⁻¹

T, °С	Окисление толуола			Окисление БАЦ		
	K·10 ² , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	W·10 ³ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж·моль ⁻¹	K·10 ³ , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	W·10 ⁴ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	E, кДж·моль ⁻¹
5	4,11	1,26	63,0 ± 6,0	2,94	0,94	72,0 ± 7,0
20	8,26	2,61		4,84	1,56	
30	16,15	5,19		6,51	2,08	

Таким образом, каталитическое окисление толуола озонородной смесью в уксусном ангидриде представляет собой ионно-радикальный нецепной процесс, о чем свидетельствуют следующие факты: селективность окисления по метильной группе достигает своего максимального значения при соизмеримых концентрациях субстрата и катализатора; расход озона на один моль п-крезилацетата равен 1,2; прекращение подачи озона в зону реакции приводит к полной остановке процесса, при этом Mn(III) переходит в Mn(II). Основным продуктом окисления является БАЦ, образование которого происходит по схеме реакций (5-9).

Литература

1. Галстян С.Г. Кинетика окиснения толуола озонородной смесью в оцтовому ангидриді [Текст] / С.Г. Галстян, Н.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян // Український хімічний журнал. – 2010. – Т.76, №4. – С. 98-102.
2. Галстян Г. А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте [Текст] / Г. А. Галстян, Т. М. Галстян, Л. И. Микуленко // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 255–260.
3. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 375 с.
4. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций [Текст] / Е.Т. Денисов - М.: Наука, 1971. - 711с.