

А.С.Бушуєв, О.О.Колбасюк, М.О.Лагутенко, Г.А.Галстян

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Досліджено реакцію озону з етилбенzenом в оцтовій кислоті. Показано, що озон переважно руйнує ароматичну систему (60 %) з утворенням озонідів, які далі перетворюються в гідропероксиди, альдегіди та карбонові кислоти. Серед продуктів окиснення бічного ланцюга знайдено ацетофенон (34 %), метилфенілкарбінол, бензальдегід та бензойну кислоту. Розглянуто хімічну схему окиснення етилбензену і продуктів його перетворення, яка задовільно описує експериментальні дані.

ВСТУП. Дослідження реакції рідкофазного окиснення етилбензену озonom має практичне значення для створення нових екологічно чистих окиснювальних технологій одержання метилфенілкарбінолу та ацетофенону [1]. У зв'язку з цим вивчення кінетики та механізму реакції етилбензену з озonom в оцтовій кислоті є актуальною задачею.

У даній роботі вивчено кінетичні особливості реакції озону з етилбенzenом в льодяній оцтовій кислоті при температурах 10–40 °С і атмосферному тиску. Озон використовували, синтезований з повітря у бар'єрному розряді [2].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Константи швидкості реакції озону з етилбенzenом і продуктами його окиснення за етильною групою визначали, використовуючи термостатований реактор типу “каталітична качка” об'ємом 0.05 л, по зміні концентрації озону в газовій фазі на виході з реактора. Для безперервного фіксування концентрації озону в озonoповітряній суміші крізь проточну кювету спектрофотометра пропускали газ, при цьому на діагностичній стрічці прибору фіксувались показники оптичної густини, відповідні визначеній концентрації озону, яку розраховували за калібрувальним графіком та формулою $[O_3] = D/\epsilon \cdot L$, де $[O_3]$ — концентрація озону в газі, моль·л⁻¹; D — оптична густина озonoповітряної суміші; ϵ — коефіцієнт екстинції, що дорівнює 3025 при $\lambda = 254$ нм [3]; L — довжина кювети, l — 7 см.

Після насичення розчинника озonom в реактор вводили точно виміряний об'єм розчину субстрату. Змішування газової та рідкої фази здійснювали за рахунок коливання реактора зі швидкістю ≥ 9 коливаний за секунду, що дозволяло вести реакцію у кінетичній області (рис. 1).

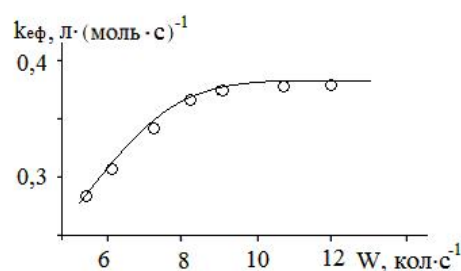


Рис. 1. Залежність величини ефективного коефіцієнта швидкості окиснення етилбензену озonom ($k_{\text{эф}}$) від кількості коливаний “каталітичної качки”. $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 8.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.02$ л; $t = 15$ °С.

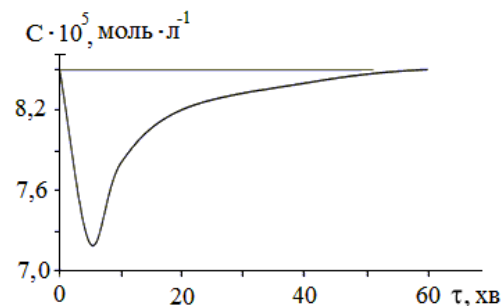


Рис. 2. Озонограма окиснення етилбензену озonom в оцтовій кислоті при температурі 15 °С. C — концентрація озону; $[O_3]_0 = 8.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

На рис. 2 представлена озонограма окиснення етилбензену, за якою розраховували ефективні константи швидкості ($k_{\text{эф}}$, що враховували реакцію озону за різними напрямками) відповідно до формули [2]:

$$k_{\text{эф}} = \omega([O_3]_0 - [O_3]_k) / \alpha [O_3]_k^n [ArH]_0^m, \quad (1)$$

де ω — швидкість газового потоку, с⁻¹; α — коефіцієнт Генрі; $[ArH]_0$ — початкова концентрація субстрату, моль·л⁻¹; $[O_3]_0$, $[O_3]_k$ — концентрація

озону у газівій фазі до і після реактора, моль·л⁻¹; n і m — порядки реакції по реагентах.

Кількість поглинутого озону визначалась за озонограмами за формулою:

$$\Delta O_3 = \omega([O_3]_0 \tau - \int_0^\tau [O_3]_0 d\tau), \text{ моль} \quad (2)$$

з використанням параболічної формули Сімпсона для оцінки площі криволінійних фігур (враховувалась площина, обмежена кривими, що характеризували зміну у часі $[O_3]_0$ та $[O_3]_k$) (рис. 3).

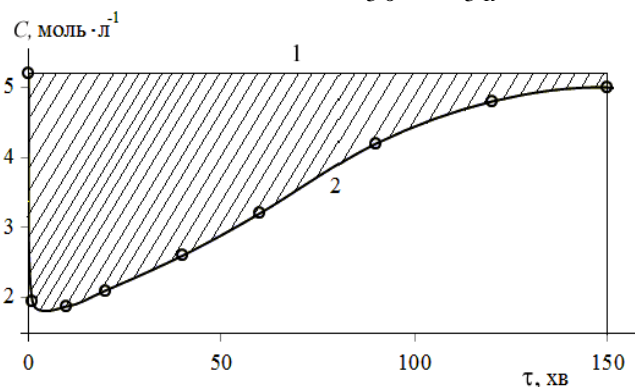


Рис. 3. Кінетична крива поглинання озону в реакції з етилбенzenом в оцтовій кислоті: 1 — концентрація озону на вході в реактор, 2 — на виході з реактора. Тут і на рис. 4 $[ArCH_2CH_3]_0 = 0.4$, $[O_3]_0 = 5.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $V_p = 0.01$ л; $\omega = 30$ л·год⁻¹; $t = 1.5$ °С.

Стехіометричний коефіцієнт за озonom знаходили за формулою:

$$n = \Delta O_3 / \Delta ArH, \quad (3)$$

де ΔArH — витрата реагенту, що відповідає кількості поглиненого озону (ΔO_3); зазвичай ΔArH дорівнює наважці етилбенzenу в молях.

Концентрацію етилбенzenу та продуктів подальшого його перетворення у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м і діаметром 3.5 мм, заповненою носієм Інертон Супер з нанесеною на нього нерухомою фазою FFAP у кількості 5 % від маси носія за наступних умов: температура термостату — за програмою 115—175 °С за 10 хв; швидкість газу-носія (азот) — 1.8; водню — 1.8; повітря — 18 л·год⁻¹. Як внутрішній стандарт використовували 4-нітрохлорбенzen.

Концентрацію пероксидних продуктів реакції аналізували іодометричним методом, а кар-

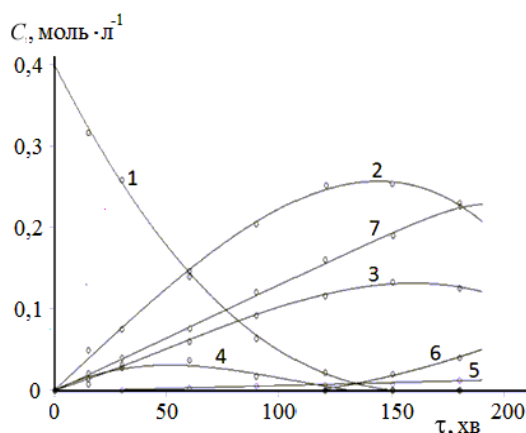


Рис. 4. Кінетика окиснення етилбенzenу озonom в оцтовій кислоті: 1 — етилбенzen; 2 — озоніди; 3 — ацетофенон; 4 — метилфенілкарбінол; 5 — бензальдегід; 6 — бензойна кислота; 7 — карбонові кислоти. C — концентрація етилбенzenу і продуктів його перетворення; τ — час окиснення.

бонових кислот — методом нейтралізації.

На рис. 4 наведені результати досліджень реакції озону з етилбенzenом в оцтовій кислоті при температурі 15 °С. Як видно з рисунку, основними продуктами окиснення є пероксиди (60 %) — продукти озонолітичної деструкції бенzenового кільця, і меншою мірою — продукти окиснення за етильною групою — метилфенілкарбінол (в умовах екстремуму на кривій вихід його становить 10 %) (крива 4), ацетофенон (34 %, крива 3), бензальдегід (2 %, крива 5) і бензойна кислота (крива 6). Окрім того, серед продуктів реакції в розчині ідентифіковано значні кількості карбонових кислот (45 %, 150 хв, крива 7); передбачається, що вони є продуктами окиснення аліфатичних альдегідів.

Кінцевими продуктами окиснення етилбенzenу за бічним ланцюгом є бензойна кислота. Метилфенілкарбінол, ацетофенон і бензальдегід — проміжні продукти, які підлягають подальшому окисненню: метилфенілкарбінол до ацетофенону, а ацетофенон — до бензойної кислоти через проміжний бензальдегід. Про це свідчить характер кінетичних кривих (рис. 4), за якими максимуми концентрацій спирту (крива 4) і кетону (крива 3) співпадають з початком накопичення продуктів їх окиснення (відповідно криві 3 та 6).

α -Фенілетилгідропероксид в умовах дослідів і застосованих методик аналізів не ідентифікується, оскільки в реакційній масі поруч з ним значною мірою знаходяться пероксидні проду-

тку озонування (рис. 4, крива 7). За сумою витрати озону дорівнюють $0.68+0.6+0.45=1.73$ моль на 1 моль етилбензену, тобто вони наближені до тих, що отримані в результаті експерименту (2 моль). Різниця між розрахунковою і експериментальною витратою озону свідчить про те, що озон може реагувати і по інших напрямках, наприклад, по подвійних зв'язках молекули угореного гідропероксиду.

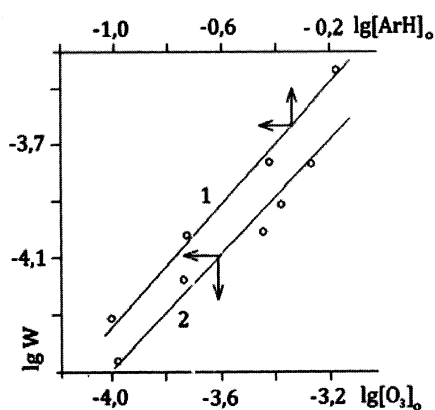


Рис. 5. Залежність швидкості окиснення етилбензену від концентрації етилбензену (1) і озону (2) при $t=15$ °С.

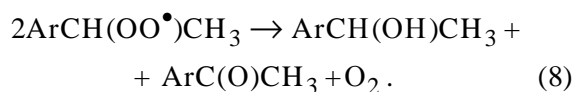
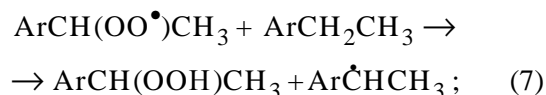
При температурі 15 °С реакція озону з етилбенzenом при коливанні “каталітичної качки” зі швидкістю до 8 кол·с⁻¹ відбувається в дифузійній області, при коливанні 9 і більше — в кінетичній області (рис. 1), де швидкість реакції має перший порядок за реагентами (рис. 5):

$$r_{O_3} = k_{\text{эф}} [O_3]_0 [ArCH_3]_0 \quad (4)$$

Знайдені за цих умов константи швидкості ($k_{\text{эф}}$, л·(моль·с)⁻¹) для етилбензену (0.41 ± 0.03), метилфенілкарбінолу (0.80 ± 0.07), ацетофенону (0.42 ± 0.003), бензальдегіду (2.30 ± 0.20) та бензойної кислоти (0.001 ± 0.0002) логічно підтверджують утворення продуктів за схемою 2, за якою основними продуктами окиснення етилбензену є ацетофенон та бензойна кислота (метилфенілкарбінол та бензальдегід є проміжними продуктами).

За літературними даними [7] при окисненні етилбензену киснем первинним досить стійким до окиснення продуктом реакції є α -фенілетилгідропероксид. Але в умовах озонування він не ідентифікується з причин, описаних вище. Для визначення можливості накопичення в озонова-

ній системі α -фенілетилгідропероксиду проведені наближені розрахунки швидкостей деяких реакцій, які можуть відбуватися за напрямками I і II (схема 1) [8]:



За умов стаціонарності концентрацій радикалів (метод Боденштейна–Семенова [8]), коли $r_5=r_8$; $[ArCH_2CH_3]=0.4$; $[O_3]=5.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; $k_5=0.41$; $k_7 \approx 0.1$ [7]; $k_8 \approx 2 \cdot 10^7$ л·(моль·с)⁻¹ [7], а доля напрямку I за схемою 1 становить 0.34, отримуємо:

$$ArCH(OO\bullet)CH_3 \approx \\ \approx \sqrt{\frac{0.4 \cdot 0.34 \cdot 5.2 \cdot 10^{-4} \cdot 0.4}{2 \cdot 10^{-7}}} \approx 10^{-6} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1},$$

$$r_5 = r_8 \approx 2 \cdot 10^{-5}, \quad r_7 \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}, \quad \text{а } r_7 : r_8 = 10^{-3}.$$

Розрахунки показують, що при температурі 15 °С пероксидні радикали малоактивні і не можуть утворювати гідропероксид. За цих умов окиснення етилбензену, скоріш за все, перебігає за радикальною неланцюговою схемою, за якою стаціонарна концентрація α -фенілетилгідропероксиду в системі хроматографічно не визначається, а α -фенілетилгідропероксидні радикали рекомбінують з утворенням спирту і кетону (реакція (8)). Спирт далі окиснюється до кетону (схема 2, напрям IV), а ацетофенон — до бензойної кислоти (напрямок VI).

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що при температурі 15 °С кінцевим продуктом окиснення за бічним ланцюгом є ацетофенон, а метилфенілкарбінол та бензальдегід — проміжними продуктами реакції. α -Фенілетилгідропероксид в умовах досліду не ідентифікується. Визначені константи швидкості реакції з етилбенzenом і продуктами його перетворення. Розглянуто можливу схему окиснення, згідно з якою реакція по етильній групі проходить за радикальним неланцюговим механізмом.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция озона с этилбензолом в уксусной кислоте. Показано, что озон преимущественно разрушает ароматическую систему (60 %) с образованием озонидов, которые затем превращаются в гидропероксиды, альдегиды и карбоновые кислоты. Среди продуктов окисления боковой цепи найдены ацетофенон (34 %), метилфенилкарбинол, бензальдегид и бензойная кислота. Рассмотрена химическая схема окисления этилбензена и продуктов его превращения, которая удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

SUMMARY. The reaction of ozone with ethylbenzene in the acetic acid was investigated. It is shown, that ozone destruction of an aromatic ring (60%) to form ozonides, which then transformed into hydroperoxides, aldehydes and carboxylic acids. Among the products of the oxidation of the side chain found acetophenone (34%), 1-phenylethanol, benzaldehyde and benzoic acid. The chemical scheme of the ethylbenzene oxidation and products of its transformation, which satisfactorily describes the experimental data are determined.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, Рубіжне

ЛІТЕРАТУРА

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. -Луганск: Изд-во Восточноукр. национ. ун-та им. В.Даля, 2009.
2. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: Вид-во Східноукр. держ. ун-ту, 2000.
3. Калверт Дж., Пунтс Дж. Фотохимия -М.: Мир, 1968.
4. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовський С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: Изд-во Восточноукр. национ. ун-та им. В.Даля, 2004.
5. Criegee R. // *Chimia*. -1968. -**22**, № 10. -Р. 392.
6. Criegee R. // *Chem. Zeitung*. -1975. -**99**, № 3. -Р. 138—141.
7. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). -М.: Наука, 1984.
8. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.

Надійшла 06.10.2014