

*Наталья Александровна ШЕЛПАКОВА –  
доцент кафедры неорганической  
и физической химии  
химического факультета,  
кандидат химических наук  
Александр Яковлевич ЮФФА –  
профессор-консультант кафедры  
органической и экологической химии  
химического факультета,  
доктор химических наук, профессор*

УДК 542.97

## **СОПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА – РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМИЛА**

*АННОТАЦИЯ. Проведено исследование сопряженного процесса окисление изопропилбензола (кумола) – разложение гидропероксида кумила в присутствии смеси катализаторов на основе модифицированных кремнеземов и уксусного ангидрида.*

*The authors investigated the connected process of cumene oxidation – of cumene hydroperoxide decomposition in the presence of mixture of modified silica based catalysts and acetic anhydride.*

Сопряженные процессы представляют существенный интерес из-за возможности сокращения числа стадий технологических процессов и снижения благодаря этому энергетических и материальных затрат.

Реализованный в широком масштабе в промышленности кумольный метод получения фенола и ацетона осуществляется в две стадии:

1) окисление изопропилбензола (ИПБ) до гидропероксида кумила (ГПК) кислородом воздуха;

2) сернокислотное разложение ГПК на фенол и ацетон.

Проведение этого процесса в одну стадию, как сопряженного, в гомогенном варианте ограничивается следующими обстоятельствами: 1) плохой растворимостью соединений переходных металлов – высокоэффективных катализаторов стадии окисления ИПБ; 2) взаимодействием соединений переходных металлов с молекулами фенола с образованием прочных комплексов – неактивных в процессе окисления ИПБ фенолятов; 3) ингибирующим влиянием фенола на протекание радикально-цепного процесса окисления ИПБ.

Можно предположить, что использование гетерогенных катализаторов будет способствовать устранению ряда отмеченных выше ограничений гомогенного варианта сопряженного процесса окисление – разложение.

В литературе вопросы, касающиеся совмещения процессов окисления ИПБ и разложения ГПК, не нашли широкого освещения, кроме того, имеющиеся данные довольно противоречивы [1, 2].

В настоящей работе была предпринята попытка показать принципиальную возможность осуществления сопряженного процесса окисление ИПБ – разложение ГПК на механической смеси кобальтсодержащего гетерогенного катализатора и сульфокатионита на основе кремнезема.

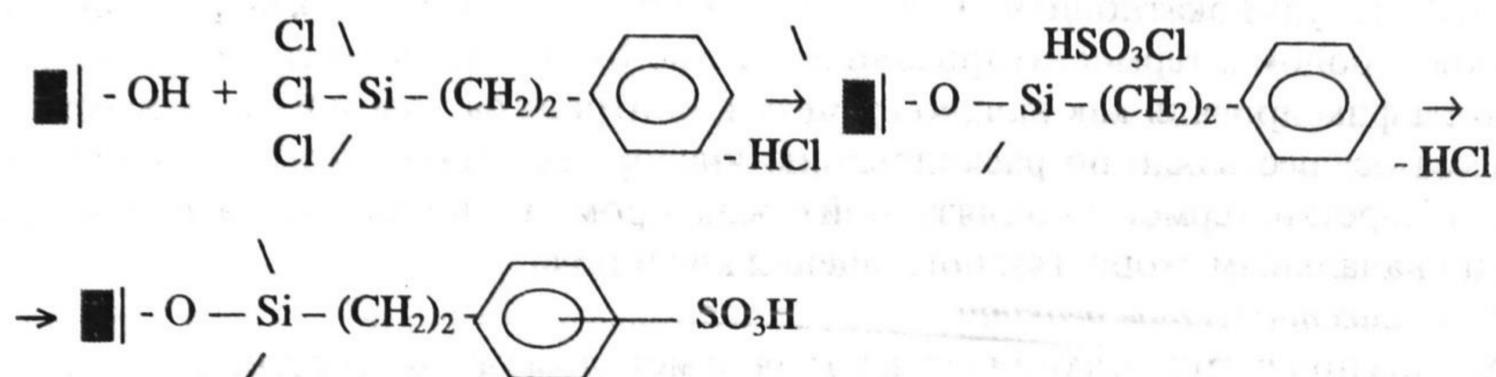
### **Экспериментальная часть**

*1. Получение сульфокатионита на основе кремнезема (СКР).*

Синтез сульфокатионита осуществляли методом «поверхностной сборки» в две стадии по методике, предусматривающей модифицирование поверхности кремне-

зема («Силохром С-120») арилхлорсиланом с последующим сульфированием раствором хлорсульфоновой кислоты в хлороформе, согласно [3] (схема 1).

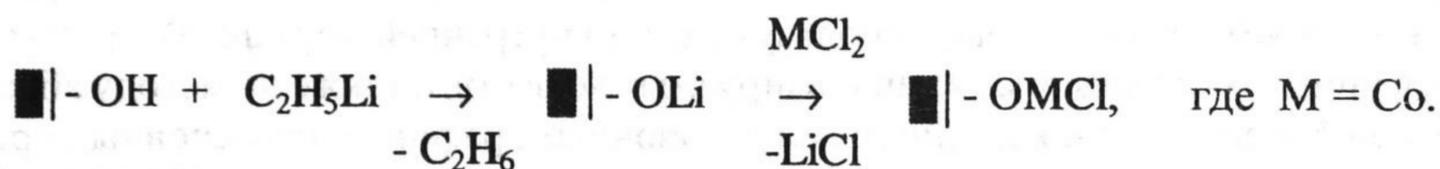
Схема 1



2. Получение гетерогенизированного хлорида кобальта на поверхности модифицированного литием кремнезема ( $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ ).

Синтез катализатора осуществляли в две стадии по методике, описанной в [4] (схема 2):

Схема 2



На первой стадии осуществлялось модифицирование поверхности носителя этиллитием. В качестве растворителя в синтезе этиллития использовали диэтиловый эфир, который предварительно очищали от следов влаги и кислорода.

Синтез этиллития осуществляли по стандартной методике [5].

Приготовленный кремнезем смачивали абсолютным эфиром таким образом, чтобы весь носитель находился под слоем эфира и добавляли 5-кратный избыток эфирного раствора этиллития. Полученную суспензию перемешивали в течение часа. Модифицированный таким образом носитель, отделенный от эфира и высушенный в вакууме, отмывали от избытка этиллития абсолютным эфиром в аппарате Сокслета в течение 2 часов. Затем кремнезем сушили в вакууме ( $\sim 1$  мм рт. ст.) в течение 2 часов. Хранили модифицированный носитель в запаянной ампуле, заполненной аргоном. Содержание лития на поверхности составляло  $\sim 0,8\%$  (масс.).

На второй стадии осуществляли закрепление хлорида кобальта на поверхности модифицированного литием кремнезема.

Рассчитанную навеску хлорида кобальта растворяли в 50 мл абсолютного этанола. Количество хлорида соответствовало содержанию металла на поверхности  $3 \text{ ат/нм}^2$ . Спиртовой раствор хлорида металла приливали к определенному количеству литированного силохрома и перемешивали полученную суспензию до полного обесцвечивания исходного раствора. Затем растворитель сливали, образец помещали в аппарат Сокслета, где промывали его абсолютным этанолом в течение 2 часов для удаления физически сорбированного хлорида металла. Контроль за полнотой закрепления хлорида кобальта осуществлялся спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-16.

3. Исследование активности каталитической системы.

Процесс окисление-разложение осуществляли в стеклянном термостатируемом реакторе. Для устранения внешнедиффузионных осложнений опыты проводили в условиях, когда скорость реакции не зависит от скорости перемешивания. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Рабочее число оборотов мешалки  $\sim 1000$  об/мин. Необходимая температура в системе поддерживалась с помощью ультратермостата УТУ-2 с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Процесс осуществляли при температуре 65°C и атмосферном давлении кислорода. В качестве растворителя использовали уксусный ангидрид. Объем реакционной смеси составлял 5 мл, масса навески металлосодержащего катализатора – от 0,01 до 0,1 г, сульфокатионита – 0,005–0,05 г. Перед началом опыта систему продували кислородом и термостатировали в течение 10 минут. Момент загрузки катализатора фиксировали как начало процесса, контроль за ходом каталитического процесса осуществляли по расходу кислорода, подаваемого из градуированной бюретки, герметично связанной с реактором. Активность образцов оценивали по начальным скоростям поглощения кислорода.

#### 4. Анализ продуктов реакции.

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Концентрацию ГПК определяли иодиметрически.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-5» на капиллярной колонке ( $l = 25$  м,  $d = 0,2$  мм) из боросиликатного стекла с нанесенным полиэтиленгликольадипинатом в программируемом режиме повышения температуры термостата со скоростью 7,5°C в минуту. Условия хроматографического анализа:  $T_{\text{исп.}} = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{термост. начальн.}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{дет.}} = 150^\circ\text{C}$ , тип детектора – пламенно-ионизационный, газ-носитель – аргон, скорость газа – 1 мл/мин. Количественную обработку хроматограмм осуществляли, используя метод внутренней нормализации с учетом коэффициентов по каждому из анализируемых веществ, а также по методу абсолютной калибровки с использованием калибровочных графиков для основных продуктов реакции – ацетон, фенол, ацетофенон, диметилфенилкарбинол (ДМФК), ГПК,  $\alpha$ -метилстирол. Относительная ошибка анализа не превышала 5%.

#### Результаты и обсуждение

Экспериментальные исследования показали, что в отсутствие катализатора свежеперегнанный ИПБ при 65°C в течение 3 часов не окисляется. При наличии в ИПБ 0,11 моль/л ГПК, который выступает в качестве инициатора процесса окисления, индукционный период сокращается до 10 минут.

Введение в систему катализатора  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$  (схема 2) значительно ускоряет процесс, полностью устраняя индукционный период. При этом скорость окисления, как показали исследования, зависит от массы катализатора. Как видно из таблицы 1, с увеличением массы  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$  до 0,04 г скорость окисления увеличивается, а затем остается постоянной, что, вероятно, связано с изменением порядка реакции по катализатору.

Таблица 1

Зависимость начальной скорости процесса окисления ИПБ от массы навески  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$

Масса катализатора, г	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,08
Скорость $W_c \cdot 10^3$ , моль/л·мин	2,6	4,1	5,3	6,0	6,0	6,0

В качестве катализатора процесса разложения был использован СКР (схема 1) с емкостью 0,110 ммоль/г.

Попытка осуществить сопряженный процесс окисление-разложение, добавив в систему {ИПБ+ $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ } сульфокатионит на основе кремнезема (СКР), не увенчалась успехом: образующаяся в первоначальный момент ГПК в присутствии СКР распадается на фенол и ацетон, и следовых количеств фенола оказывается достаточно, чтобы отравить катализатор процесса окисления и привести к прекращению процесса.

Нами был предложен подход, целью которого являлось химическое связывание фенола. В качестве связывающего агента был использован уксусный ангидрид, который легко ацилирует фенол по гидроксильной группе в мягких условиях.

В ходе экспериментальной проверки возможности данного подхода было установлено, что сам уксусный ангидрид в условиях процесса не претерпевает изменений ни в отсутствие, ни в присутствии катализаторов. Также было установлено, что смесь свежеперегнанного ИПБ (не содержащего ГПК) с уксусным ангидридом в отсутствие катализатора при  $T=65^{\circ}\text{C}$  не поглощает кислород.

В случае присутствия ГПК (0,11 моль/л) в исходном ИПБ наблюдалось поглощение кислорода в системе {ИПБ – уксусный ангидрид}, причем сравнение кинетических кривых окисления ИПБ в указанной системе и окисления ИПБ в отсутствие уксусного ангидрида при одинаковой концентрации ГПК в исходном ИПБ (рисунок 1) позволяет сделать вывод об активирующем действии уксусного ангидрида на процесс окисления.

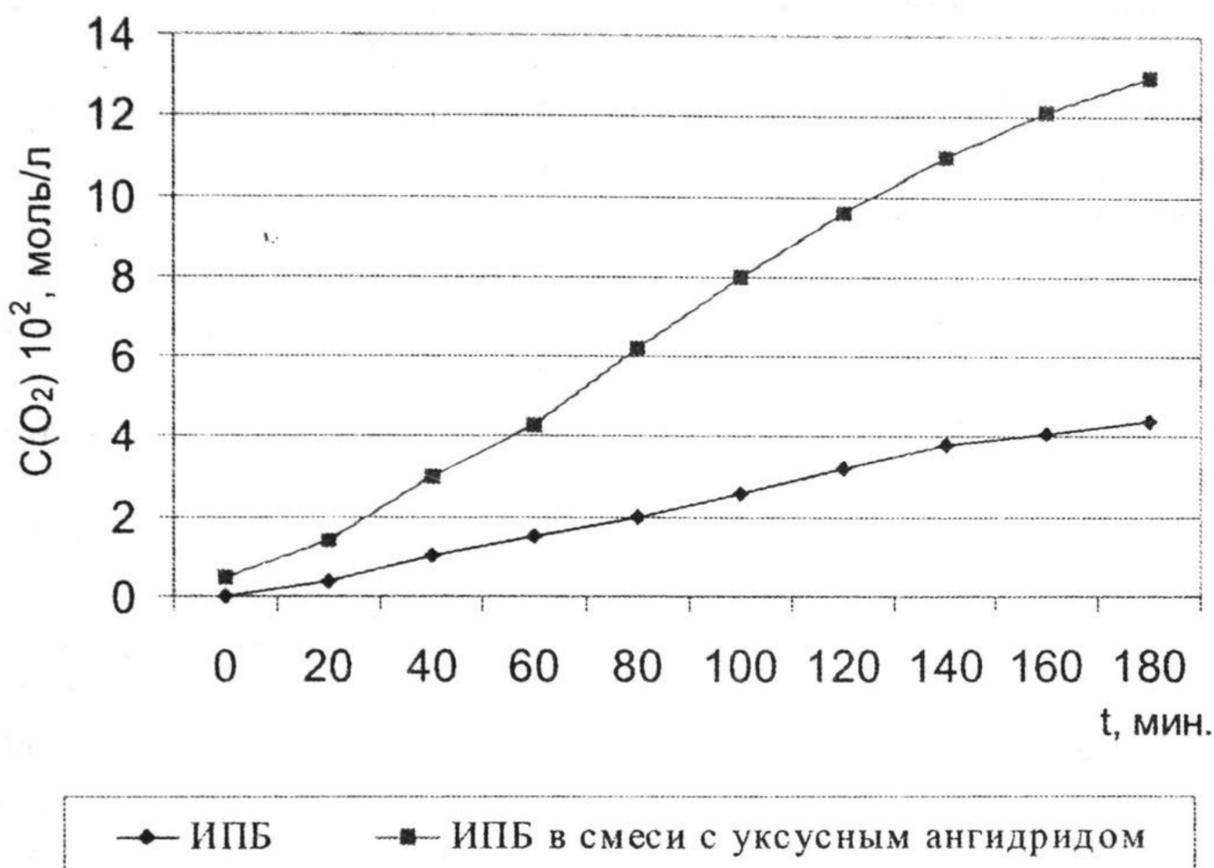
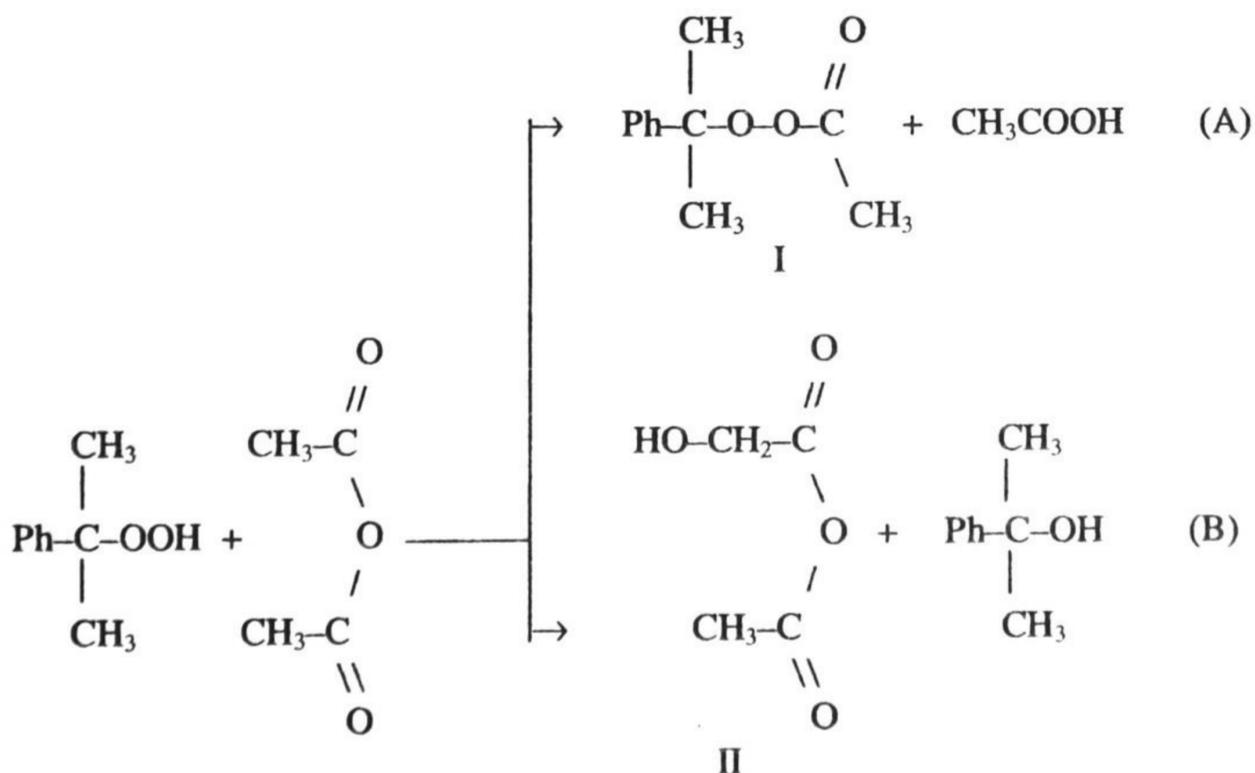


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления

Вероятно, что в присутствии ангидрида происходит взаимодействие между ГПК, который в виде микропримеси содержится в ИПБ, и уксусным ангидридом с образованием более реакционно-способных соединений I, II (схема 3), которые более подвержены гомолитическому распаду, чем исходный ГПК, из-за компенсации индуктивного эффекта.

Схема 3



Исходя из анализа хроматографических данных, более вероятен процесс А (схема 3), т. к. в оксидате были обнаружены следовые количества уксусной кислоты.

Таким образом, уксусный ангидрид в процессе окисления ИПБ выступает в роли активатора инициатора.

Продуктами окисления системы {ИПБ - уксусный ангидрид} являются, согласно хроматографических данных: ГПК, ДМФК, ацетофенон,  $\alpha$ -метилстирол и следовые количества уксусной кислоты.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость инициированного окисления системы {ИПБ - уксусный ангидрид} зависит от концентрации ГПК в исходном ИПБ и не зависит от концентрации уксусного ангидрида в интервале концентраций 0,21–4,3 моль/л.

Зависимость скорости окисления от концентрации инициатора носит экстремальный характер. С увеличением концентрации ГПК до 0,5 моль/л скорость окисления возрастает. Это, вероятно, связано с радикально-цепным характером процесса окисления. Увеличение концентрации ГПК ведет к возрастанию количества свободных радикалов за счет стадии вырожденного разветвления ( $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$ ). Падение скорости окисления при дальнейшем увеличении концентрации ГПК является результатом квадратичного обрыва цепи за счет рекомбинации избытка свободных радикалов ( $\text{RO}_2\cdot + \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$ ).

При наличии в системе {ИПБ - уксусный ангидрид}  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$  скорость окисления резко увеличивается (рис. 2, кривая 2) по сравнению с той же системой без катализатора (рис. 2, кривая 1) и не изменяется при введении в систему наряду с  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$  сульфокатионита на основе кремнезема (рис. 2, кривая 3). Сравнивая кинетические кривые каталитического окисления ИПБ без уксусного ангидрида (рис. 2, кривая 4) и в его присутствии (рис. 2, кривая 2), можно отметить, что начальные скорости этих процессов практически одинаковы, но с течением времени скорость реакции окисления ИПБ в смеси с уксусным ангидридом резко уменьшается. Это, по-видимому, связано с наличием в системе следовых количеств уксусной кислоты, образующейся согласно уравнения А схемы 3, которая частично смыывает ионы  $\text{Co}^{2+}$  с поверхности катализатора и переводит их в менее активную форму ацетата кобальта.

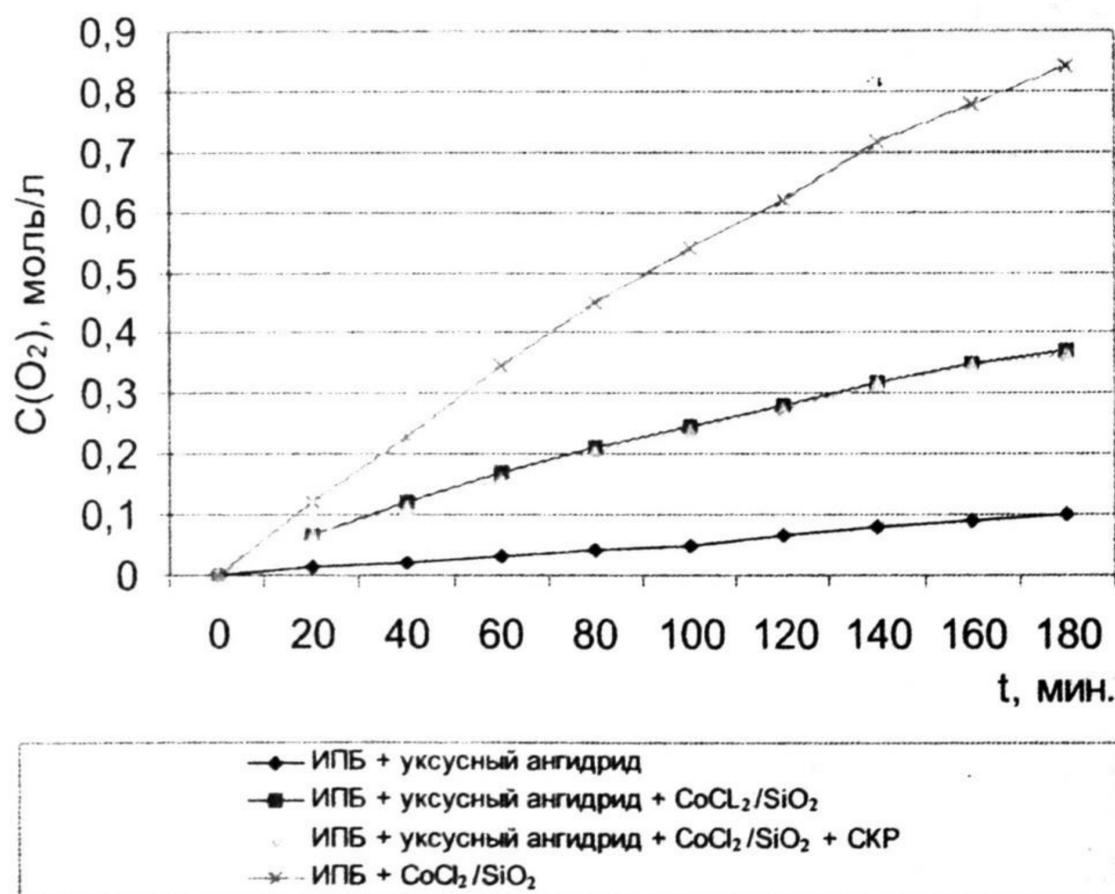


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода

Изучение влияния массы навески СКР в интервале 0,005–0,05 г на скорость окисления показало, что скорость процесса в присутствии механической смеси  $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2 + \text{СКР}$  не зависит от массы СКР.

Анализ хроматографических данных показал, что в ходе сопряженного процесса образуется целая гамма продуктов, что несомненно указывает на сложный характер процесса в целом. Возможны следующие реакции:

1.  $\text{ИПБ} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2} \text{ГПК}$ ;
2.  $\text{ГПК} \rightarrow \text{ДМФК} + \text{ацетофенон}$ ;
3.  $\text{ГПК} + \text{ДМФК} \rightarrow \text{дикумилпероксид} + \text{H}_2\text{O}$ ;
4.  $\text{ГПК} \rightarrow \text{фенол} + \text{ацетон}$ ;
5.  $\text{ДМФК} \rightarrow \alpha\text{-метилстирол} + \text{H}_2\text{O}$ ;
6.  $\text{фенол} + \text{уксусный ангидрид} \rightarrow \text{Ph-O-C(=O)-CH}_3 + \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-CH}_3$   

$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \text{(o- и p-изомеры)} \end{array}$
7.  $\text{ацетон} + \text{ацетон} \rightarrow \text{окись мезитила} + \text{H}_2\text{O}$ ;

В таблице 2 приведены данные по селективности образования продуктов сопряженного процесса окисления-разложения.

Таблица 2

Состав реакционной массы процесса окисления-разложения

Продукты реакции	Состав реакционной массы, %
Ацетон	8,3
Фенилацетат	3,7
О- и п-ацетилфенолы	7,3
$\alpha$ -метилстирол	4,0
Ацетофенон	17,5
ДМФК	57,5
Дикумилпероксид	1,7
Конверсия – 15%	

Таким образом, сопряжение реакций окисление ИПБ – разложение ГПК в присутствии механической смеси катализаторов и уксусного ангидрида осуществимо, но практически незначимо из-за низкой селективности по целевым продуктам. В то же время, высокая селективность превращения субстрата в ДМФК указывает на возможность получения в данных условиях  $\alpha$ -метилстирола, одного из важнейших продуктов основного органического синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Iditou C., Bura M., Alexandrescu C. Eterogenizarea Simultana a reactiilor catalitice de oxidare si heteraliza in procesul Cumene // J. Revista de chimie. 1984. V. 35. № 2. P. 109–116.
2. Setinek K., Drapakova S., Prokop Z. Oxidation of cumene by molecular oxygen on heterogenized cobalt catalysts // J. Collection of Czechoslovak Chamental Communicationst. 1986. V. 51. № 9. P. 1958–1963.
3. Бернадюк С. З., Кудрявцев Г. В., Маркин С. В., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства сильно- и слабокислотных катионообменников на основе кремнезема // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1982. № 5. С. 586–587.
4. Стахеев А. Ю. Синтез и каталитические свойства закрепленных никелевых катализаторов и их физико-химическое исследование // Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 1985. 147 с.