

Вол.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, В.Л. Старчевський  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра загальної хімії.

## ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ, ЩО МІСТЯТЬ ОРГАНІЧНІ ДОБАВКИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

© Реутський Вол.В., Мельник Ю.Р., Старчевський В.Л., 2011

Досліджено окиснення етилбензолу у присутності каталітичних систем, що поряд із сіллю металу змінної валентності містять органічні добавки. Висловлене припущення про механізм впливу добавок на процес окиснення етилбензолу.

**Ключові слова:** окиснення етилбензолу, каталітичні системи, органічні добавки.

The process of oxidation of ethylbenzene in the presence of catalytic systems that with salt of variable valence metal contains organic additives was explored. Were made suggestion about the influence mechanism of additives on the oxidation of ethylbenzene.

**Key words:** okisnennya an ethylbenzene, catalytic systems, organic additions.

**Постановка проблеми.** Окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем, які поряд із сіллю металу змінної валентності містять органічні добавки електронно-донорної чи електронно-акцепторної природи, показало високу ефективність їх застосовування. Використання вищевказаних добавок дало змогу змінювати співвідношення між цільовими продуктами, підвищувати селективність за цільовими продуктами та підвищувати конверсію циклогексану [1, 2]. Проте для окиснення циклогексану достатньо важко встановити механізм впливу органічних добавок на елементарні стадії процесу. З цією метою доцільно використати певну модельну речовину, для якої характерна менша кількість стадій окиснення та менша кількість продуктів, що утворюються під час окиснення. Такою модельною речовиною може бути етилбензол. Дослідження окиснення етилбензолу у присутності каталітичних систем різної природи дозволяє встановити механізм впливу цих систем на елементарні стадії реакції окиснення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Реакція окиснення етилбензолу у ацетофенон і метилфенілкарбінол складається з двох стадій. На першій етилбензол окислюється до гідропероксиду етилбензол, який на наступній стадії окиснюється до відповідного спирту і кетону. Традиційно каталізаторами для окиснення етилбензолу застосовують солі металів змінної валентності (Co, Cu, Mn). Розклад гідро пероксиду і утворення спирту і кетону пов'язане з накопиченням у реакційній суміші  $\text{Co}^{3+}$ . Вплив органічних добавок на дію гомогенних каталізаторів в процесах окиснення значною мірою пов'язується із утворенням проміжних комплексів і зміною співвідношення  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ .

**Мета роботи.** З метою зменшення тривалості індукційного періоду досліджено окиснення етилбензолу у присутності каталітичних систем, що поряд із базовим каталізатором – органічною сіллю кобальту – містять органічні добавки різної природи. Ця робота присвячена вивченню впливу органічних модифікаторів різної природи на початкові стадії процесу окиснення етилбензолу.

**Експериментальна частина.** Дослідження здійснювали у сталевому реакторі при температурі 130 °С і тиску 0,4 МПа. Як базовий компонент каталізатора використовували нафтенат кобальту. Як каталітичні добавки до нафтенату кобальту застосовували полігліколь (ПГ), хромоксан та ціанетилловий ефір (ЦЕЕ). Концентрація нафтенату кобальту становила 0,003 моль/л. Мольне співвідношення нафтенат кобальту/органічна добавка становило 1/1. Концентрацію гідропероксиду етилбензола (ГПЕБ) визначали титриметрично, концентрацію ацетофенону – методом газорідинної хроматографії.

**Обговорення результатів.** В результаті досліджень (табл. 1) встановлено, що у присутності каталітичної системи нафтенат Со – ПГ швидкість утворення ГПЕБ зростає, що свідчить про те, що присутність ПГ збільшує кількість розчиненого кисню у системі. Однак, враховуючи, що вплив каталітичної системи на окиснення є менший, ніж сумарний вплив нафтенату Со і ПГ, можна припустити, що у реакційній суміші відбувається реакція комплексоутворення за участю нафтенату Со і ПГ і каталізатором окиснення в цьому разі є не індивідуальна сполука, а комплекс між сіллю металу змінної валентності та органічною добавкою.

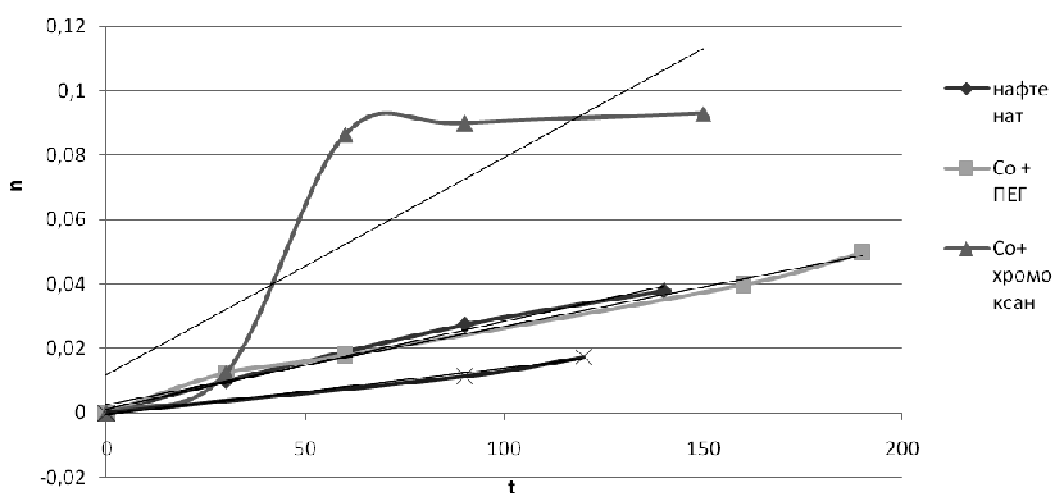
Таблиця 1

**Окиснення етилбензолу у присутності каталітичних систем різної природи**

Кат.	Час, хв	X, мол. %	Конц., моль/л				Селективність, мол. %			
			ГП	АФ	МФК	БК	ГП	АФ	МФК	БК
Со	30	0,19	0,0099	0,0056	сліди	0	63,87	36,13	сліди	0
	90	0,34	0,0274		сліди	0			сліди	0
	180	0,51	0,0379	0,0098	сліди	0	76,5	23,5	сліди	0
Со+ПГ	30	0,22	0,0125	0,0056	сліди	0	69,07	30,93	сліди	0
	90	0,32	0,0179	0,0084	сліди	0	68,07	31,93	сліди	0
	160	0,7	0,0399	0,0169	сліди	0	70,38	29,62	сліди	0
	190	0,68	0,0499	0,0056	сліди	0	89,91	10,09	сліди	0
Со+хро моксан	30	0,2	0,0124	0,0042	сліди	0	74,7	25,3	сліди	0
	60	1,15	0,0864	0,007	сліди	0	92,51	7,49	сліди	0
	90	1,19	0,0899	0,007	сліди	0	92,78	7,22	сліди	0
	150	1,23	0,0929	0,007	сліди	0	93	7	сліди	0
Со+ЦЕЕ	30	0,37	0,0299		сліди	0			сліди	0
	60	0,03	0,0025		сліди	0			сліди	0
	90	0,21	0,0174		сліди	0			сліди	0
	120	0,29	0,0234		сліди	0			сліди	0

Найбільше зростання швидкості накопичення ГПЕБ спостерігається під час застосування каталітичної системи нафтенат Со – хромоксан. Можна припустити, що хромоксан впливає на співвідношення  $Co^{+2}/Co^{+3}$ , збільшуючи кількість останнього у системі.

Результати, одержані під час застосування системи нафтенат Со – ЦЕЕ, також відповідають літературним даним (рисунок), адже ЦЕЕ містить потрійний зв'язок, і за своєю структурою є інгібітором окиснення.



Кінетичні криві накопичення гідропероксиду етилбензолу у присутності каталітичних систем різної природи



результати підтверджують, що вплив органічних добавок значною мірою пояснюється саме комплексоутворенням із сіллю металу змінної валентності.

**Висновки.** Отже, в результаті досліджень встановлено, що природа добавки істотно впливає на ефективність дії каталітичної системи під час окиснення етилбензолу. Проте, для детальнішого розуміння механізму впливу досліджених каталітичних систем необхідно дослідити ширший спектр органічних добавок різної природи.

1. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану // *Доп. НАН України*. – К., 2001. – № 1. – С. 154–157. 2. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. Вплив полігліколів на каталітичне окиснення циклогексану // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2001. – № 426: *Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – С. 91–94. 3. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. (Модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с. 4. Reutsky V.V., Melnyk Yu.R., Starchevsky V.L. // *Influence of surface-active matters on ethylbenzene oxidation / Book of abstract 17 th International Symposium on Homogeneous Catalysis*. – Poznan, Poland, 2010. – P. 201.