

13. Conner A.H. Urea-formaldehyde adhesive resins / A.H. Conner // In: Joseph C, Salamone J.C, Demby A, Aller M. Encyclopedia of Polymeric Materials, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA. – 1996. – Vol. 2. – P. 8495 – 8500.
14. Bednarik V. Removal of formaldehyde from acrylic acid production wastewater / V. Bednarik, M. Vondruska // Environmental Engineering Science, 2003. – No. 20(6). – P. 703 – 707.
15. Masaya Okano. Kinetics of the condensation of melamine with formaldehyde / Masaya Okano, Yoshiro Ogata // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74 (22). – P. 5728 – 5731.
16. Liang Jiantao. Kinetics and reaction mechanism for formaldehyde wastewater using uv-fenton oxidation: Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 4th International Conference: 18 – 20 June 2010 / Liang Jiantao, Liu Xiangxuan, Zhang Zeyang. – Chengdu, China. – 2010. – 5 p.
17. Smets G. Réactions de condensation de formaldéhyde et d'urée / G. Smets et A. Bofuee // Journal of polymer science. – 1951. – Vol. VIII, No. 4. – P. 371 – 394.
18. Храброва Е.А. Исследования кинетики взаимодействия карбамида с формальдегидом сточных вод предприятий по производству ионообменных смол / Е.А. Храброва, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Сборник науч. трудов СНУЯЭиП. – 2011. – Вып. 4(40). – С. 171 – 179.

Abstract

Waste water generating in the production of ion exchange resins contains formaldehyde, chlorides and sulfates in its composition, exceeding the maximum allowable concentration, so there was a need to study various conditions of chlorides and sulfates content on the extraction of formaldehyde from them. The existing thermal methods of sterilization of waste water during the production of ion exchange resins are not profitable from an economic point of view, as there is the consumption of large quantities of natural gas, and formation of significant amount of highly mineralized concentrates. Thus, the development of water treatment method from formaldehyde, based on chemical and physicochemical methods is an important issue. The article represents the results of studies of kinetic regularities of the interaction of carbamide with formaldehyde in different ratios with different amounts of chlorides and sulfates, at different pH and temperature of solutions, generating during the production of ion exchange resins. The results can be used to assess the efficiency of waste water treatment from formaldehyde.

Keywords: kinetics, formaldehyde, chlorides, sulphates

Вивчено окиснення толуолу озонופовітряною сумішшю в оцтовому ангідриді у присутності сульфатної кислоти і марганецьбромідного каталізатора. Розглянуто вплив каталізатора на селективність і глибину окиснення толуолу за метильною групою. Визначено оптимальні умови окиснення толуолу, в яких проходить екологічно чистий синтез бензальдегіду. Запропоновано схему окиснювально-відновного каталізу, що пояснює експериментальні дані

Ключові слова: окиснення, озон, толуол, каталізатор

Изучено окисление толуола озонозодушной смесью в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты и марганецьбромидного катализатора. Рассмотрено влияние катализатора на селективность и глубину окисления толуола по метильной группе. Определены оптимальные условия окисления толуола, в которых проходит экологически чистый синтез бензальдегида. Предложена схема окислительно-восстановительного катализа, который объясняет экспериментальные данные

Ключевые слова: окисление, озон, толуол, катализатор

УДК 541.127: 542.943

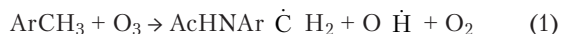
РІДИННОФАЗНЕ КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ

А. Г. Галстян

Кандидат хімічних наук, доцент,
декан факультету хімічних наук
Інститут хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету
ім. В. Даля (м. Рубіжне)
вул. Леніна, 31, м. Рубіжне, Україна, 93009
Контактний тел.: (06453) 5-22-43
Е-пошта: gaalst@mail.ru

1. Вступ

В системі озон-толуол-оцтовий ангідрид при температурі 5⁰С в присутності сульфатної кислоти озон переважно реагує за ароматичним кільцем (р.2). Селективність окиснення за метильною групою (р. 1) не перевищує 6% [1]:



Селективність окиснення за метильною групою підвищується до 88,5 % у присутності ацетату марганцю. Основними продуктами реакції є бензилацетат (41,0 %), бензилдендіацетат (17,5 %) і бензальдегід (30,0 %). Провести окиснення толуолу з утворенням переважно бензальдегіду (в ацильованій і неацильованій формі) в цих умовах не можливо [1]. Тому потрібні додаткові дослідження, спрямовані на пошук відповідних каталітичних систем і умов їх використання.

Метою даної роботи є дослідження каталітичної активності марганецьбромідного каталізатора в реакції окиснення толуолу озоном з метою розробки екологічно чистого методу отримання бензальдегіду в м'яких умовах.

2. Експериментальна частина

Окиснення проводили в термостатованій скляній колонці з пористою перегородкою для диспергування озоноповітряної суміші у температурному інтервалі 5-60⁰С. У реактор завантажували 10 мл. розчинника, розраховану кількість толуолу, сульфатної кислоти, каталізатора і подавали озоноповітряну суміш зі швидкістю 8,3·10⁻³ л/с, з концентрацією озону 4,0·10⁻⁴ моль/л. Концентрацію озону на вході газу в реактор і на виході з нього визначали спектрофотометричним методом за поглинанням в області 254 нм., концентрацію Mn²⁺ у розчині – іодометричним методом. Толуол і продукти його окиснення аналізували методом ГРХ на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3 м., діаметром 4 мм., заповненою носієм „Інертон AW-DMCS”, з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5% від маси носія, за наступних умов: температура термостату – за програмою 100-200⁰С за 10 хв; швидкість газу носія (азот) – 1,8; водню – 1,8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували 4-нітрохлорбензол. Ефективні константи швидкості реакції озону з Mn²⁺Br⁻ і толуолом визначали спектрофотометрично за методикою викладеною у [5], а

толуолу з Mn³⁺ і Mn²⁺Br[•] - розраховували для випадку односторонніх реакцій другого порядку.

3. Обговорення результатів

Відомо, що каталітична активність іонів металів змінної валентності підвищується при використанні їх у суміші з бромідами лужних металів [2,3]. Як видно з експерименту (табл.), добавка до каталітичної системи броміду калію при температурі 5⁰С практично не впливає на швидкість і селективність окиснення за метильною групою, але в значній мірі сприяє збільшенню глибини окиснення з утворенням переважно бензальдегіду. Вміст бензальдегіду в продуктах реакції підвищується по мірі зростання концентрації броміду калію і досягає максимального значення при [KBr]₀=0,06 моль/л. За співвідношенням [ArCH₃] : [Mn(OAc)₂] : [KBr] = 6,7:1:1 в системі при загальній селективності 89,5% утворюється 82,5% бензальдегіду (ацильована та неацильована форми), 7,5 % бензилацетату і «сліди» бензилброміду.

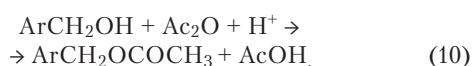
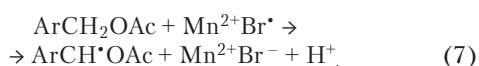
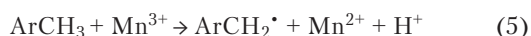
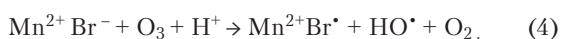
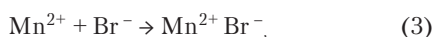
Таблиця

Вплив концентрації реагентів на склад продуктів вичерпного окиснення толуолу озоном в оцтовому ангідриді при 5⁰С

Номер досліду	Концентрація реагентів, моль/л				Концентрація продуктів реакції, моль/л; (%)			Сумарна селективність окиснення за метильною групою, %
	Озон, 10 ⁻⁴	Толуол	Mn(OAc) ₂	KBr	Бензилацетат	Бензилдендіацетат	Бензальдегід	
1	0,50	0,40	0,0600	0,06	сліди	0,03(7,0)	сліди	7,0
2	1,00	0,40	0,0600	0,06	0,01(2,5)	0,20(50,0)	0,02 (5,5)	57,5
3	2,00	0,40	0,0600	0,06	0,02(5,0)	0,25(62,5)	0,03(7,5)	75,0
4	4,00	0,40	0,0600	0,06	0,03(7,5)	0,29(72,5)	0,04(10,0)	89,5
5	4,00	0,30	0,0600	0,06	0,02(7,6)	0,22(72,0)	0,03(9,9)	88,6
6	4,00	0,20	0,0600	0,06	0,015(7,5)	0,15(72,2)	0,02(10,0)	89,7
7	4,00	0,10	0,0600	0,06	0,007(7,0)	0,073(72,5)	0,01(10,0)	89,5
8	4,00	0,40	0,0800	0,06	0,03(7,5)	0,29(72,5)	0,04(10,0)	89,5
9	4,00	0,40	0,0400	0,06	0,024(6,0)	0,265(66,5)	0,036(9,00)	81,5
10	4,00	0,40	0,0200	0,06	0,026(6,6)	0,240(60,0)	0,034(8,5)	75,1
11	4,00	0,40	0,0050	0,06	0,017(4,2)	0,161(40,3)	0,025(6,3)	50,8
12	4,00	0,40	0,0025	0,06	0,012(2,9)	0,107(26,7)	0,015(3,8)	33,4
13	4,00	0,40	0,0600	0,08	0,03(7,5)	0,29(72,5)	0,04(10,0)	89,5
14	4,00	0,40	0,0600	0,04	0,048(12,1)	0,240(60,0)	0,066(16,8)	88,9
15	4,00	0,40	0,0600	0,01	0,108(27,1)	0,179(44,5)	0,068(17,0)	88,6
16	4,00	0,40	0,0600	0,005	0,168(41,9)	0,073(18,3)	0,112(28,0)	88,2

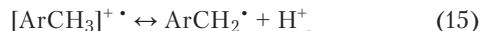
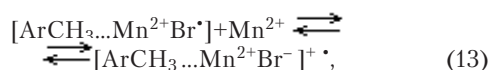
Характерно, що концентрація реагентів у системі по-різному впливає на кінетичні результати реакції (табл.). Зменшення концентрації ацетату марганцю веде, насамперед, до зниження селективності окиснення за метильною групою, при цьому співвідношення продуктів реакції практично не змінюється (досліди 4; 8-12). Варіювання концентрацією бромиду калію не впливає на сумарну селективність окиснення за метильною групою, але суттєво змінює селективність окиснення за бензальдегідом (досліди 1; 13-16). При незмінних початкових концентраціях складових каталізатора варіювання початковою концентрацією толуолу, у вивчених межах, у значній мірі змінює швидкість накопичення продуктів реакції, але практично не впливає ні на сумарну селективність окиснення за метильною групою, ні на співвідношення продуктів реакції (досліди 4; 5-7).

Підвищення каталітичної активності ацетату марганцю в присутності бромиду калію є наслідком утворення високоактивного марганецьбромідного комплексу $Mn^{2+}Br^-$ (р.3,4) [2-4], здатного окиснювати молекулу толуолу і бензилацетату з більш високою швидкістю, ніж Mn^{3+} (р.5) ($K_5 = 1 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с; $K_6 = 3 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с; $t = 5^0C$).



Бензиловий спирт і значна частина бензальдегіду в момент утворення перетворюються на стійкі до дії озону відповідно ацетат і ацеталь (р. 10, 11).

Наявність оптимального співвідношення субстрат-каталізатор, знайденого в експерименті, є кінетичним підтвердженням утворення бензильного радикалу в результаті внутрішньосферного переносу електрону з π -електронної системи субстрату на атом металу з утворенням катіон-радикалу [5]:



У відсутності озону окиснення толуолу молекулярним киснем в присутності марганецьбромідного каталізатора розвивається повільно. За 10 годин реакції витрачається лише 12% толуолу. Серед продуктів окиснення знайдено „сліди” бензилацетату і 7% (на витрачений толуол) бензилідендіацетату. Введення в систему озону значно підвищує швидкість окиснення за метильною групою з переважним утворенням бензальдегіду в ацильованій та неацильованій формі (табл., досліди 1-4). За експериментальними даними (табл.) селективність окиснення залежить від концентрації озону в озоні повітряній суміші: зниження її від $4,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л веде до зменшення сумарної селективності майже на 40%.

Аналіз отриманих даних показав, що знайдена залежність спостерігається лише в присутності сульфатної кислоти, і виникає вона в наслідок зміни співвідношення $r_2:r_4:r_6$. Якщо озонування ведеться без сульфатної кислоти зміна концентрації озону у дослідженному інтервалі практично не впливає на селективність окиснення, оскільки r_4 завжди значно вища за r_6 ($r_4:r_6 = 21 \div 66$) і ацетат марганцю у розчині знаходиться переважно в окисненій формі, що сприяє озонуванню толуолу за метильною групою (при $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,06$; $[KBr]_0 = 0,06$ моль/л; $K_4 = 2,0 \cdot 10^3$; $K_6 = 3,1 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с; $r_4 = 4,8 \cdot 10^{-2}$, а $r_6 = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, тобто $r_4 : r_6 = 66$. При $[O_3]_0 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л $r_4 : r_6 = 21$).

В присутності сульфатної кислоти K_4 зменшується до 20,3 л/моль·с ($t = 5^0C$), що в значній мірі сповільнює реакцію (4). В цих умовах $r_4:r_6 = 0,2 \div 0,67$, тобто швидкість відновлення марганцю за реакцією (6) значно перевищує швидкість його окиснення за реакцією (4). Відомо, що у системі, де одночасно знаходяться окиснена і відновлена форми марганцю, утворюються біядерні комплекси з сильно заниженим окиснювальним потенціалом і з більш низькою каталітичною активністю, ніж у Mn^{3+} [6]. Таким чином, по мірі зниження концентрації озону в озоні повітряній суміші сповільнюється реакція (6) і зростає співвідношення $r_2:r_6$ (при наявності сульфатної кислоти K_2 практично не змінюється і дорівнює 0,82 л/моль·с), що і веде до зниження селективності окиснення за метильною групою.

Швидкість і селективність окиснення толуолу до бензальдегіду (ацильована і неацильована форми) залежать від температури реакції. Оптимальною температурою є 5^0C . При більш низьких температурах оксидат кристалізується і окиснення значно сповільнюється. Підвищення температури веде до зростання швидкості і глибини окиснення (рис.1).

Кінетичні криві окиснення толуолу (цифри зі штрихом) і сумарного накопичення продуктів окиснення за метильною групою (а); кінетичні криві накопичення бензилідендіацетату (б); кінетичні криві накопичення бензальдегіду (в); кінетичні криві накопичення бензилацетату (г).

– концентрація толуолу і продуктів його перетворення,;

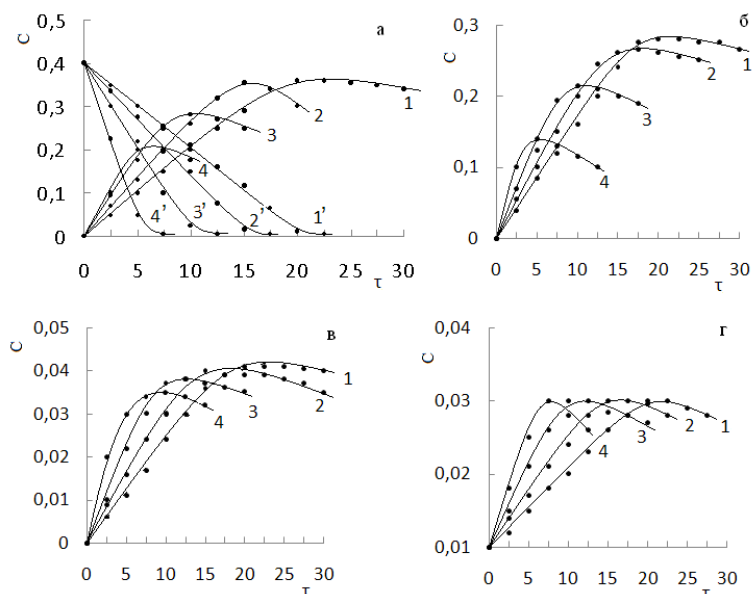


Рис. 1. Залежність концентрації ароматичних сполук (С, моль/л) від часу (τ, хв) при окисненні толуолу озonom в оцтовому ангідриді при різних температурах. $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Mn(OAc)_2]_0 = 0,06$; $[KBr]_0 = 0,06$; $[H_2SO_4]_0 = 0,8$ моль/л; швидкість газового потоку $8,3 \cdot 10^{-3}$ л/с. $t = 5^\circ C$ (1), $20^\circ C$ (2), $40^\circ C$ (3), $60^\circ C$ (4)

4. Висновки

Таким чином, показано, що в умовах каталізу у реакції озону з толуолом сумішшю ацетату марганцю і броміду калію в оцтовому ангідриді і в присутності сульфатної кислоти при температурі $5^\circ C$ вдається запобігти озонолізу ароматичного кільця і спрямувати

Abstract

The article presents the results of the study of kinetic patterns of the reaction of ozone with toluene in acetic anhydride. It was shown that an effective method of control of the depth of ozone oxidation of toluene at the methyl group is carrying out the reaction in a solution of acetic anhydride with sulfuric acid, where the labile intermediates in the moment of formation turn into the forms resistant to ozone - benzyl acetate and benzylidene diacetate. The use of manganese-bromide catalyst increases the rate and depth of oxidation of toluene: the main products of the reaction are benzaldehyde (72.5% in acylated and 10% in non acylated forms and 7.5% of benzyl acetate. It was determined that the implication of toluene to the oxidation at the methyl group passes according to the reaction with the oxidized form of the metal, which is formed in result of the reaction with ozone. A scheme for catalysis was suggested in the article. In these conditions, the oxidation is carried out by molecular oxygen, and ozone acts as an initiator of oxidation. The kinetics of the main stages of the catalytic cycle was studied, the mechanism of oxidation-reduction catalysis, which conforms to the experimental data obtained was suggested

Keywords: oxidation, ozone, toluene, catalyst

процес окиснення за метильною групою переважно з утворенням бензальдегіду (ацильована і неацильована форми) (82,5%).

Література

1. Галстян С.Г. Кінетика окиснення толуолу озonom повітряною сумішшю в оцтовому ангідриді / С.Г. Галстян, Н.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян [Текст] // Український хімічний журнал. – 2010. – Т.76, №4. – С. 26-30.
2. Захаров И.В. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений / И.В. Захаров, Ю.В. Галетий, В.А. Адамян [Текст] // Кинетика и катализ. – 1988. – Т.29, № 5. – С.1072–1077.
3. Дигуров Н.Г. Математическая модель процесса жидкофазного окисления толуола и этилбензола с кобальтбромидным катализатором / Н.Г. Дигуров, Т.В. Бухаркина, Н.А. Батыгина [Текст] // Кинетика и катализ. – 1980. – Т.21, №3. – С.661-664.
4. Бушуев А.С. Кобальтбромидный катализ реакции окисления 3-ацетаминотолуола озonom в уксусной кислоте / А.С. Бушуев, А.А. Седых, А.Г. Галстян, И.А. Зема [Текст] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т.53, №5/6. – С. 51-54.
5. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализатора. - М.: Мир, 1963. - 232с.
6. Heiba E.I. Oxidation by metal salts / E.I. Heiba, R.M. Dessau, W.J. Koehl // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – V.91, №1. – P. 138-145.